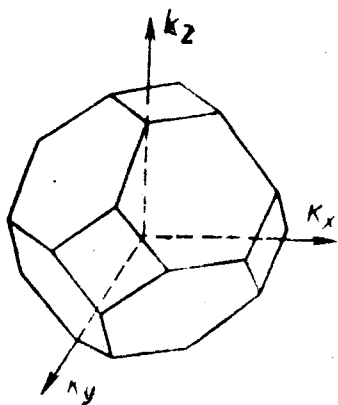


T.M. İlyashı, F.M. Sadıqov,
M.R. Allazov, E.H. Əliyev

YARIMKEÇİRİCİLƏR KİMYASI



«ADİLOĞLU» nəşriyyatı
BAKİ – 2004

+ 541.1
Y 31

Elmi redaktor: Babanlı Məhəmməd Baba oğlu, kimya elmləri doktoru, professor, BDU-nun Ümumi və Qeyri- Üzvi Kimya kafedrasının müdürü.

Rəyçilər: Əliyev Özbək Misirxan oğlu, kimya elmləri doktoru, APU-nun Qeyri-Üzvi Kimya kafedrasının professoru.

Əliyev İmir İlyas oğlu, kimya elmləri doktoru, AMEA-nin Kimya Problemləri İnstitutunda laboratoriya müdürü.

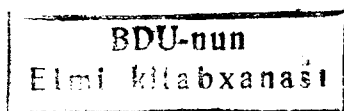
Kimya fakültəsinin elmi və metodiki şurasının qərarı ilə çap olunur.

T.M.İlyaslı, F.M.Sadıqov, M.R.Allazov, E.H.Əliyev.
«Yarımkeçiricilər kimyası» (Dərslik). Bakı, "Adiloğlu"
nəşriyyatı - 2004, 354 səh.

Dərslikdə yarımkeçiricilərin ümumi nəzəri məsələləri, elementar və mürəkkəb yarımkeçiricilərin alınması, təmizlənməsi, monokristallarının yetişdirilməsi, üsulları, onları fiziki-kimyəvi xassələri və tətbiq sahələri haqqında ətraflı məlumat verilmişdir. Dərslik universitetlərin kimya fakültələrində bakalavr və magistr pillələri üzrə təhsil alan tələbələr üçün proqram əsasında yazılmışdır.

Dərslikdən həmçinin yarımkeçiricilər kimyası və fizikası sahəsində çalışan aspiranturlar, doktorlar və digər elmi işçilər istifadə edə bilərlər

4319129072
121-2004 sifarişlə



247932

© T.İlyaslı

GİRİŞ

Hazırda yarımkeçiricilərin elm və texnikanın müxtəlif sahələrində tutduğu mövqə olduqca böyükdür. Onu demək kifayətdir ki, yeni texnikanın elə bir məsələsi yoxdur ki, orada yarımkeçiricilərdən istifadə edilməsin. Özündə müxtəlif fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri cəmləşdirən kimyəvi maddələrsiz yarımkeçiricilər texnikasının hazırkı inkişaf səviyyəsini təsəvvür etmək olmaz.

Aydın ki, maddələrin müxtəlif xassələri kimyəvi rabitənin xarakteri və molekulun quruluşu ilə əlaqədar olduğundan yarımkeçiricilərin kimyasını öyrənmək vacib məsələlərdən biridir.

İndi elementar (bəsit) yarımkeçiricilərlə yanaşı minlərlə mürəkkəb tərkibli birləşmələr alınmış, öyrənilmiş, özünə tətbiq sahələri tapmışlar. Bu sahədə Azərbaycan alimlərinin də əməyi böyükdür.

Respublikamızda yarımkeçiricilər sahəsində aparılan elmi-tədqiqat işləri dünya elmində əsaslı yer tutmaqla yanaşı, artıq bəzi sənaye sahələrinin yaranması ilə nəticələnmişdir.

Bütün bunları nəzərə alaraq, yarımkeçiricilər kimyası sahəsində əsaslı tədris vəsaiti yaranması vaxtı gəlib çatmışdır. Əgər rus dilində yeganə dərslik kimi yazılmış olan Y.A.Uqayın «Введение в химию полупроводников» (1964-cü və 1975-ci il) kitabını nəzərə almasaq, demək olar ki, dünya ədəbiyyatında da bu sahədə heç bir yığcam material yoxdur. Lakin kimya və texnologiya məsələlərinin qoyuluşu və sistematikasını oxuculara təqdim olunan kitab adını çəkdiyimiz dərslikdən fərqlənir. Kitabda Azərbaycan alimlərinin yarımkeçiricilər kimyası sahəsində apardığı işlərin nəticələrinin geniş verilməsinə səy göstərilmiş və müəlliflərin Bakı Dövlət Universitetində oxuduqları mühazirələr əsas götürülmüşdür.

Hal-hazırda yarımkeçirici maddələrin miqdarı, bərk maddələrlə yanaşı maye, qaz aqrekat halında olan kimyəvi birləşmələr hesabına daha da çoxalmış və tətbiq sahələri sürətlə genişlənir. Şübhəsiz, gələcəkdə qadağan edilmiş zolaqları daha böyük olan izolyatorların hesabına yarımkeçiricilərin sayı daha da artacaqdır. İzolyatorlara da yarımkeçiricilər desək səhv etmərik.

Bu yarımkeçiricilərə diqqətin artmasına səbəb nədir? Nə üçün bu elm sahəsi sürətlə inkişaf etməyə başlamışdır?

Bu suallara cavab hər şeydən əvvəl yarımkeçirici maddələrin tətbiq sahələrinin getdikcə sürətlə artmasında axtarılmalıdır. Yarımkeçiricilər düzləndiricilərdə, radioelektronikada, lazer texnikasında, bir enerji növünün başqa enerjiyə çevrilməsində, avtomatikada, hesablama texnikasında və s. müasir elm və texnikanın mühüm sahələrində geniş tətbiq olunur. Buna görə də onların öyrənilməsi dövrün ən vacib tələblərindən birinə çevrilir.

Digər tərəfdən, məlum olan yarımkeçiricilər heç də elm və texnikanın tələblərini tam ödəyə bilmirdi. Belə ki, müxtəlif fiziki-kimyəvi və fiziki parametrlərin özündə böyük dəyişən nisbətlərdə cəmləşdirən materiallara ehtiyac var idi. Belə materiallar yaratmaq məqsədilə yarımkeçiricilər kimyası inkişaf etdirməli idi.

MDB və xarici ölkə alimlərinin apardıqları tədqiqatlar göstərdi ki, elm və texnikanın yarımkeçiricilər kimyası qarşısında qoyduğu tələbatı ödəmək mümkündür. Doğrudan da axırncı 15-20 il ərzində minlərlə yarımkeçirici xassəli ikili, üçlü və daha mürəkkəb tərkibli maddələr sintez edilib hər tərəfli öyrənilməyə başladı. Bu elmi tədqiqat işlərinin nəticəsində möhkəm nəzəri əsaslara arxalanan cavan elm sahəsinin bütöv və olduqca düzgün yolla inkişaf edən yarımkeçiricilər kimyasının əsasları yarandı. Bu qeyri-üzvi kimyanın bir sahəsi olan elm sahəsinin yaranma tarixini 1955-ci ildə Sankt-Peterburqda (o vaxt Leninqrad) keçirilən

Ümumittifaq yarımkeçiricilər konfransında ayrıca bölmə şəklində işləyən yarımkeçiricilər kimyası bölməsi ilə bağlamaq səhv olmazdı.

Əvvəllər kimya məsələləri yarımkeçiricilər fizikasına yardımçı olmaqla təmizləmə və bir sıra qabaqcadan yarımkeçirici olması məlum olan maddələrin alınması işləri ilə məhdudlaşmaqla fizikanın «mətbəxi» rolunu oynayırdı. Bu «mətbəx»də bir sıra yarımkeçiricilər sintez edilir və onların təmizliyi çox yüksək dərəcəyə, məxsusi keçiricilik təmizliyə çatdırılırdı.

Lakin bütün elm sahələrinin inkişafı tarixində olduğu kimi yarımkeçiricilər kimyası da boş, quru yerdə, heç bir elmdən miras olmadan birdən-birə yaranmamışdır. Bunun əsasları rüşeym halında bir sıra elmlərin içərisində, xüsusilə kimya və fizikanın ümumi qanunları əsasında hazırlanmağa başlamışdır.

Hal-hazırkı dövrdə yarımkeçiricilər kimyası müstəqil elm sahəsi olmaqla aşağıdakı vəzifələrin həllini öz qarşısında bir məqsəd kimi qoyur:

1. Yeni yarımkeçirici maddələrin yaradılması. Məsələ orasındadır ki, hələlik müəyyən, qabaqcadan verilmiş xassəli maddənin alınması problemi tam həll edilməmişdir. Buna görə də yeni, müasir texnika və elmin artan tələbini ödəyəcək materialların yaranması çox zəhmət tələb edən vacib bir vəzifədir. Eyni zamanda tətbiq olunan məlum yarımkeçiricilərin bir sıra nöqsanları vardır. Məsələn, qadağan olunmuş zolağının azlığına görə germaniumdan hazırlanmış cihazların işçi temperaturu $60-80^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı olmur. Bu çatışmamazlıqlar silisiumda yoxdursa da, onun təmizlənməsində çətinliklər rast gəlinir və germaniuma nisbətən yürekliyün azlığı nəticəsində silisium cihazlarının tezlik həddü germaniumdan hazırlanmışlardan aşağıdır. Baxmayaraq ki, silisiumun qadağan edilmiş zolağının

qiymətinin çoxluğu onun işi temperaturunun $200-220^{\circ}\text{C}$ -dək artırmağa imkan verir.

2. Yarımkəçiricilərin təmizlənməsi. Yarımkəçiricilərdəki aşqarların onların xassələrinə təsiri çox böyükdür. Belə ki, əgər 10^9 atom silisiyuma 1 atom bor vurulsa onun elektrik xassələri dəyişilir və yarımkəçirici 1 qr germaniumda 10^{-13} qram bor onun elektrik xassələrinə təsir edir. Məlumdur ki, diodların əks-gərginliyi materialların təmizliyindən asılıdır.

Beləliklə, təmizliyin yarımkəçiricilərdə əsas məsələ olduğu misallardan aydın oldu. Buna görə də effektiv və əlverişli təmizləmə üsullarının işlənilib hazırlanması yarımkəçiricilər kimyası qarşısında duran əsas vəzifələrdən biridir.

3. Analiz üsulları. İstənilən təmizliyi yaratmaq problemi ona nəzarət üsullarının olması ilə sıx bağlıdır. Buna görə də dəqiq və həssas nəzarət üsulları işlənilib hazırlanmalıdır, çünki klassik analitik kimya qoyulan tələbi ödəmək imkanına malik deyildir. Əlbəttə burada əsas sözü fiziki-kimyəvi və fiziki üsullar deməlidirlər. Lakin bunlar da çox hallarda lazımi nəticəni vermirlər. Məsələn, elektrik-keçirmə və maqnit xassələrinə görə azacıq bir aşqar olduğunu demək mümkündür, lakin onun məhz hansı aşqar olduğunu birbaşa təyin etmək olmur.

4. Kimyəvi rabitə. Yarımkəçiricilərdə kimyəvi rabitənin xarakterinin əhəmiyyəti haqqında akademik A.F.İoffe yazır: «Yarımkəçiricidə bütün xassələr: qadağan edilmiş zolağın eni, enerji səviyyələrinin forması, effektiv kütlə, yürüklük, istilik keçiriciliyi, fotokeçiricilik və s. bərk maddələrinin kristallik və yarımkəçirici amorf özəyini əmələ gətirən kimyəvi rabitə ilə müəyyənləşdirilir. Kimyəvi əlaqə özək daxilində elektron sıxlığının yerləşməsində özünün ifadəsini tapır. Buna görə də yarımkəçiricinin ilk xarakteristikasını özək daxilində elektron buludunun strukturası xassələri əsasən özəkdəki valentlik rabitəsinin xarakteri ilə əlaqədardır.

Məlumdur ki, kovalent və ion-kovalent rabitə yarımkeçiricilərə xas olduğu halda sırf, metallik əlaqə yarımkeçiricilik xassənin olmadığını göstərən amildir. Ona görə də bir sıra xassələri, o cümlədən məxsusi və qarışıq keçiricilik, qadağan olunmuş zolağın eni və s. kovalent əlaqənin olması ilə izah etmək olar.

Yarımkeçiricilik xassələri ilə kimyəvi rabitənin xarakteri arasında müəyyən əlaqə mövcuddur. Məsələn, yarımkeçiricilərdə ion rabitəsinin artması ilə qadağan edilmiş zolağın eni çoxalır. Bu zaman, mütəhərriklik azaldığı halda kovalent rabitənin artması isə mütəhərrikliyi çoxaldır. Beləliklə, kimyəvi rabitənin xarakterini dəyişməklə istənilən intervalda bəzi xassələri tənzim etmək mümkündür: beləliklə, kimyəvi rabitənin öyrənilməsində yarımkeçiricilər kimyası qarşısında vacib bir vəzifə kimi durur.

5. Yarımkeçirici sistemlərin fiziki kimyəvi analizi. Yarımkeçirici xassələrinin tərkibdən asılılığının öyrənilməsi nəticəsində tərkib–xassə diaqramları tərtib edilir. Məlumdur ki, belə diaqramlardan hər bir cihaz üçün tələb olunan xassələrə uyğun gələn tərkibi götürmək mümkündür. Tərkibin fiziki xassələrini monoton dəyişən, yəni bərk məhlul əmələ gətirən sahələri daha əhəmiyyətlidir. Belə hərəcins sahələr yarımkeçirici əsasında əmələ gəlirsə, həmin xassələr də ardıcıl, fasiləsiz dəyişilər.

Adi hal diaqramları ilə yanaşı mikrohal diaqramlarının öyrənilməsi əsas yarımkeçirici və aşqarların, qarşılıqlı təsirin xarakterini aydınlaşdırmağa imkan verir. Hal diaqramlarının öyrənilməsi həm də yarımkeçirici fazanın stexiometriyadan kənara çıxması, dəyişkən tərkibə malik olması, hazırlanma texnologiyası rejimindən hansı faza çevrilmələrinə məruz qalması və s. məsələləri aydınlaşdırmaqla tədqiqatın elmi əsaslar üzrə aparılmasına imkan yaradır. Bu məsələlərin həlli nəticəsində eyni parametrlərə malik, biri digərini təkrar edən və xassəcə uyğun gələn maddələr

almaq olur. Hal-hazırda eyni tələbə cavab verən yarımkeçirici almaq üçün, onların hazırlanması, monokristallarının təmizlənməsi texnologiyası, termiki işlənməsi, zədələnməsi və s. elmi əsasda standartlaşdırılır. Bütün bunlar hal diaqramının, o cümlədən mikrodiaqramların, xüsusən yarımkeçirici-aşqar diaqramlarının öyrənilməsi nəticəsində mümkündür.

Beləliklə, yarımkeçiricilər kimyası müasir qeyri-üzvi kimyanın, bərk maddələr kimyasının, analitik, fiziki kimya və kristal kimyasının əsasında yaranmış bir elm sahəsidir.

I FƏSİL

YARIMKEÇİRİCİLƏRİN FİZİKASI HAQQINDA
QISA MƏLUMAT1.1. Yarımkəçiricilərin bəzi fiziki xassələri haqqında
anlayış

Adətən yarımkəçiriciləri onların elektrik keçiriciliyinin qiyməti ilə müəyyənləşdirirlər, yəni onların elektrik keçiriciliyinin qiyməti izolyator və metalların arasında yerləşir. Əgər metalların keçiriciliyi $10^6 \div 10^4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ tərtibində müəyyən edilsə, izolyatorlarda bu qiymət $10^{-10} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dən az olur. Yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyinin qiyməti izolyatorlardan çox, metallardan azdır və $10^3 \div 10^{-10} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ tərtibində müəyyənləşdirilir. Başlangıç üçün bu anlayış əlverişlidir, lakin o qəti təyinedici məfhum deyildir. Belə ki, elə yarımkəçiricilər var ki, (məsələn metallik ərintilər, intermetallik birləşmələr) metallar kimi elektriki keçirirlər və ya ion keçiricilərin (elektrolit məhlulları və s.) elektrik keçiriciliyinin qiyməti metallarla yarımkəçiricilərin aralıq qiymətini alır, lakin yarımkəçirici deyillər. Buna görə də yarımkəçiriciliyi müəyyənləşdirən kompleks xassələr məlumdur, bunların ən əsasları aşağıdakılardır:

1. Xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsalı müsbət olmalıdır, yəni temperatur artdıqca yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyi artmalıdır. Metalların elektrik keçiriciliyi isə temperatur artdıqca azalır, yəni onlarda elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsalı mənfi kəmiyyətdir. Mütləq sıfırda metalların keçiriciliyi sonsuz dərəcədə böyük qiymət alır və ifrat keçiricilik (hal hazırda 25-ə kimi ifrat keçirici təmiz metal məlumdur) halına

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

keçdikləri halda, yarımkeçiricilərin keçiriciliyi həmin şəraitdə izolyatorlarınkına yaxınlaşır;

2. Yarımkeçiricilərin **cərəyan daşıyıcılarının qatılığı** kiçik olur və qiymətcə 1 sm^3 -də $10^{13} \div 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ çatır; metallarda isə $10^{22} \div 10^{23} \text{ sm}^{-3}$ tərtibindədir.

3. Metallara nisbətən yarımkeçiricilərdə **termoelektrik hərəkət qüvvəsi** böyükdür. Məsələn, Tomson, Zeebek, Peltze effektləri, yəni termoelektrik hadisələri yarımkeçiricilərdə daha güclüdür. Eyni zamanda bu hal qalvanomaqnit və termomaqnit effektinə də aiddir. Termoelektrik hərəkət qüvvəsinin işarəsi həm metallarda, həm də yarımkeçiricilərdə müsbət və ya mənfi ola bilər.

4. Yarımkeçiricilərin əksəriyyəti **ışığa və ionlaşdırıcı şüalara** qarşı olduqca həssas olurlar. Belə ki, işıqların və ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə onların elektrik keçiriciliyi bir neçə tərtib arta bilər. Eyni zamanda onlarda bəzi hallarda **fotoelektrik hərəkət qüvvəsi** də yarana bilər.

5. Azacıq miqdarda **aşqarların təsirinə** qarşı yarımkeçiricilər yüksək həssaslıq göstərir. Yarımkeçiricilərin xassələri «özgə» aşqarlardan və stexiometriyanın pozulmasından asılı olaraq dəyişdiyindən onların xassələrini tənzim etməkdə bundan istifadə edirlər.

6. Yarımkeçiricilərdə **düzləndirmə effekti** və ya ümumi halda kontaktlarda özlərini **qeyri-omik** kimi aparması müşahidə olunur. Bu hal həm metalla yarımkeçirici arasında, həm də iki yarımkeçirici arasında kontakt olduqda müşahidə olunur. Elektrik yüklü iki metalı yaxınlaşdırdıqda omik kontakt baş verdiyi halda, yarımkeçiricilərdə isə bu toxunmadan bir sıra cihazların hazırlanmasında istifadə edilir. Məsələn, elektron və dəşik yarımkeçiricilərin sərhəddində olan kontaktdan «p» və «n» keçidlərin alınmasında, diodların hazırlanmasında, gücləndiricilərdə geniş istifadə edilir. Bəzi hallarda hətta yarımkeçirici ilə

metal sərhəddində baş verən omik kontakt bir sıra çətinliklər yaradır.

Nəhayət, yarımkeçiricilərdə səthi xassələrin öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. Çünki çox hallarda səthi xassələr yarımkeçiricilərin həcmi xassələrindən çox qüvvəli olur və onun xarakteristikasını dəyişir. Buna görə də cihazların elektrofiziki xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə yarımkeçiricinin səthini zədələmək yolu ilə təmizləmək, qazların və asılı hissəciklərin təsirini öyrənmək cihazqayırma da geniş istifadə edilir.

Yarımkeçiricilər kimyası onun fiziki xassələri ilə sıx bağlı olduğu üçün bir sıra fiziki xassələr haqqında ümumi anlayış vermək lazımdır.

Elektrik keçiriciliyi. Yarımkeçirici maddələrin elektrik keçiriciliyi metallardan həm kəmiyyətcə az olması ilə, həm də elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsalının müsbət olması ilə fərqləndiyinə baxmayaraq hər ikisində elektrik keçiriciliyi əsas etibarilə elektronlar vasitəsilə həyata keçirilir. Buna görə də metallarda elektrik keçiriciliyinin məhiyyətini nəzərdən keçirək.

Müasir nəzəriyyəyə əsasən qəbul edilmişdir ki, metallarda elektrik keçiriciliyi valent elektronları ilə müəyyənləşdirilir. Bu onlarda metallik əlaqənin təbiətindən asılıdır. Məlumdur ki, metalın kristal qəfəsinin düyünlərində onların müsbət ionları yerləşir. Elektronlar isə bütün şəbəkəyə aid olmaqla delokallaşmış statistik paylanır. Bu elektronlar eyni zamanda keçiriciliyi təmin edən elektronlardır.

Əgər elektrik keçiriciliyini σ ilə işarə etsək, onda o qiymətcə cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyası və onların yürekliyi ilə düz mütənasıbdır:

$$\sigma = enu \cdot [om^{-1} \cdot sm^{-1}] \quad (1)$$

Burada e – cərəyan daşıyıcılarının elementar yüküdür; n – cərəyan daşıyıcıların vahid həcmdə miqdarıdır və vahidi

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

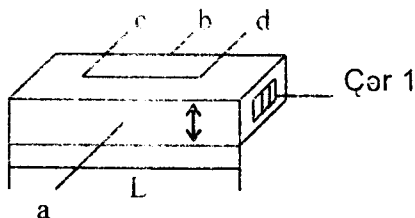
sm^{-3} -dür, u - isə cərəyan daşıyıcılarının yürüklüyüdür, vahidi sm^2/v -san-dir. Xüsusi müqavimət ρ isə elektrik keçiriciliyinin tərs qiymətinə $1/\sigma$ bərabərdir.

Eynicinsli metal çubuğun (şəkil 1.1) en kəsiyi A , uzunluğu L və müqaviməti R olarsa, onda onun xüsusi müqaviməti

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (2)$$

olar.

Bir sıra hallarda kontakt müqavimətini aradan qaldırmaq tələb olunur. Bunun üçün d və c nöqtələri arasında (şək. 1.1) gərginlik düşməsi ölçülür. Bu zaman Δ məsafəsi 2-ci formulda L ilə əvəz olunur. Nümunənin elektrik keçiriciliyinin ölçülməsində kontaktların böyük əhəmiyyəti vardır. Bir sıra kontaktlardan istifadə olunur: 1) sıxıcı; 2) əritmə; 3) lehimləmə; 4) elektroлитik və s.



Şəkil 1.1. Ölçmə zamanı elektrodların yarımkeçirici nümunə üzərində vəziyyəti

Yürüklük. Elektrik keçiriciliyinin təyini formuluna daxil olan kəmiyyətlərdən biri də yürüklükdür. Yükdəşıyıcıların $1\text{v}/\text{sm}$ qradienti olan elektrik sahəsində yerdəyişməsinin orta sürətinə **yürüklük** deyilir. O, sm^2/v -san ilə ölçülür.

Yürüklüyə görə yarımkəçiricilər arasında az yürüklüyə malik olan, məsələn Ga_2Se_3 $10 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ və böyük yürüklüyə malik maddələrə məsələn, InSb $10000 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ rast gəlmək olar.

Holl effekti. Elektrik keçiriciliyi təyin etmək üçün 2 parametri bilmək tələb olunur: cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyası və onların yürüklüyü. 1-ci formuldan bunların ikisini də təyin etmək mümkün olmadığı üçün Holl effektini öyrənmək məqsəduğundur. Holl effekti vasitəsilə həm cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyasını, həm də tipini müəyyən etmək lazımdır. Holl effekti qalvanomaqnit hadisələrinə aiddir. Şəkil 1.1-də verilmiş nümunədən keçən cərəyana perpendikulyar istiqamətdə maqnit sahəsi yaratsaq, o zaman yaranan elektrik hərəkət qüvvəsinə (e.h.q) **Holl e.h.q.** deyilir.

Qüvvətli olmayan maqnit sahələrində Holl gərginliyi E_H cərəyan şiddəti I , sahə gərginliyi H hasililə düz, materialın qalınlığı ilə tərs mütənasibdir.

$$E_n = R_H \frac{IH}{d} \quad (3)$$

Burada R_n – mütənasiblik əmsalı olub, **Holl sabiti** adlanır. Holl sabiti cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyası ilə tərs mütənasibdir.

$$R_n = \frac{1}{n \cdot e} \cdot \left[\frac{\text{sm}^2}{k} \right] \quad (4)$$

(1) və (4) tənliklərinin birgə həllindən alırıq:

$$U = \sigma R_n \quad (5)$$

Beləliklə, təcrübi yolla elektrik keçiriciliyi və Holl effektini təyin etməklə yürüklüyü hesablamaq olar; (1)-dən isə onların konsentrasiyası tapılır.

Termoelektrik hərəkət qüvvəsi (termo e.h.q.). Məlumdur ki, əgər bir neçə növ metalın birləşməsindən yaranan dövrədə yaranan temperaturalar fərqi olarsa, o zaman hər bir metaldan elektronların çıxış işi müxtəlif olduğundan birləşmə yerlərində potensiallar fərqi yaranır. Sadə halda iki metaldan təşkil edilmiş bu cür dövrəyə **termocüt** deyilir.

Temperatur artdıqca yarımkeçiricilərin elektronlarının sərbəst qaçış sürəti də artır. Metallarda temperatur artımı bir qədər xaosluq yaradır. Buna görə də uclarında eyni temperaturalar fərqi olan yarımkeçirici nümunədə yaranan elektron seli (daha doğrusu elektrik hərəkət qüvvəsi) metallardakına nisbətən çox olur. Uclarındakı temperaturalar fərqi bir dərəcə olan naqildə (və ya yarımkeçiricidə) yaranan elektrik e.h.q-nə termo e.h.q. deyilir.

$$\Delta E = \alpha_{1,2} \Delta T \quad (6)$$

Burada, $\alpha_{1,2}$ termodövrəni yaradan qollardakı e.h.q. əmsəlidir və onun vahidi mkv/dərəcə-dir.

Yuxarıdakı tənliyi differensial şəkildə yazsaq

$$\alpha = \frac{dE}{dT}$$

alırıq.

Təcrübi olaraq α -nı təyin edərkən, təbii ki, nümunəni uclarından dövrəyə birləşdirmək lazımdır. Bu kontaktlar α -nın qiymətinə təsir edir. Lakin əksər yarımkeçiricilərdə termo e.h.q-nin qiyməti metallik kontaktların təbiətindən asılı deyildir.

Perpendikulyar Nernst-Ettingshauzen effekti. Bu effektin mahiyyəti uzunluğu boyunca temperaturalar gradienti ($\partial T / \partial X$) olan nümunəni, ona perpendikulyar istiqamətdə maqnit sahəsinə saldıqda nümunənin eni boyunca potensiallar fərqi yaranmasıdır. Əgər X oxu boyunca

temperatur qradienti müsbət, maqnit sahəsi Y oxu boyunca olarsa və bu zaman yaranan elektrik sahəsi E_y də Y oxu istiqamətdədirsə, onda effektin işarəsi müsbət götürülür. Burada bir şeyi də nəzərə almaq lazımdır ki, perpendikulyar Nernst-Ettingshauzen effektinin işarəsi yükdaşıyıcıların növündən asılı deyildir.

Perpendikulyar Nernst-Ettingshauzen effektinin mütənasiblik əmsalı Q_1 ilə işarə edilir. Q_1 -in elementar yarıkeçiricilərin qarışıq oblastında bözən mənfi qiymət alması, nəzəriyyəyə görə, yayılan yükdaşıyıcıların ionlaşmış qarışıqlar halında olduğu zaman mümkündür. Qarışıq keçiricilik oblastında əgər elektronların yürüklüyünün dəşiklərinə

nisbəti $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ kiçik kəmiyyət olarsa $Q_1 < 0$ olur.

Uzununa Nernst-Ettingshauzen effekti. Effektin mahiyyəti termo e.h.q.-nin maqnit sahəsində dəyişməsidir. Əgər termoelektrik sahəsi $E_x(0)$ maqnit sahəsində $E(H)$ mütləq qiymətcə böyüyürsə, yəni: $|E_x(H)| - |E_x(0)| > 0$ olarsa, bu cür effekt müsbət qəbul edilir.

İstilikkeçirmə əmsalı j . En kəsiyi 1 sm^2 , uzunluğu 1 sm olan nümunənin uclarındakı temperatur fərqi 1°C olduqda 1 saniyə ərzində bu cür nümunədən keçən istilik miqdarına istilikkeçirmə əmsalı deyilir və vahidi (kal/sm·san·dərəcə), ya da (vt/sm·san·dərəcə)-dir.

Bərk maddələrdə istilik iki mexanizmlə - ya qəfəsin rəqsi, ya da sərbəst elektronların hesabına keçirilir.

Buna görə də ümumi keçiricilik iki yerə bölünür:

$$j = j_q + j_e$$

Burada j_q - qəfəsin istilik keçirməsi, j_e - elektronların istilik keçirməsidir. Hər iki kəmiyyət additivdir, yəni bir-birindən asılı deyil.

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Metallarda sərbəst elektronların sayı böyük (10^{22} sm^{-3} tərtibində) olduğundan, onlarda j_e əsas rol oynayır. Yarımkəçiricilərdə isə əksinə j_q böyük qiymət alır. Bəzən yarımkəçiricilərdə elektronların sayı çox ($10^{18}-10^{20} \text{ sm}^{-3}$) olur. Dielektrlərdə isə sərbəst elektron olmadığından $j = j_r$ olur.

Termoelektrik effektivliyi. Bu və ya digər yarımkəçiricilərin termoelektrik materialı kimi işləmə qabiliyyətinin yüksək olub-olmamasını aşağıdakı düsturla təyin edirlər.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$$

Burada Z - **termoelektrik effektivliyi** adlanır. Düstura daxil olan termo e.h.q. (α), elektrik keçiriciliyi (σ) və istilik keçiriciliyi (κ) bir-birindən asılı olmayan kəmiyyətlərdir. Lakin bunların hər üçü elektronların (deşiklərin) qatılığından (n) asılı olan funksiyalardır. Beləliklə, $Z=f(n)$ qəbul etmək olar. α və σ -nin elektronların qatılığından asılılıq əyriləri şəkil 1.2-də verilmişdir.

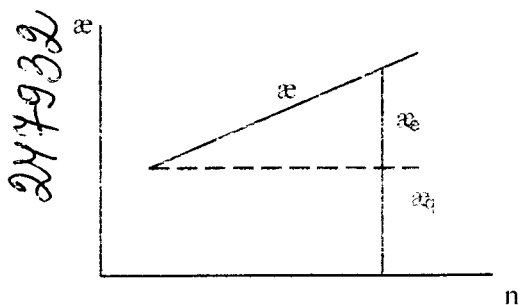
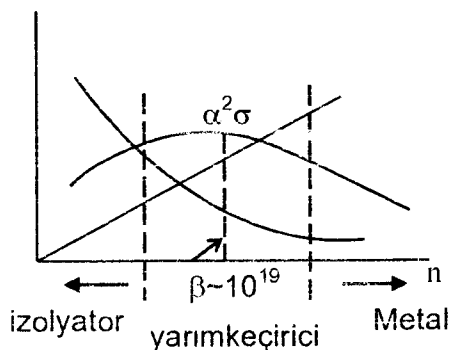
Həmçinin məlumdur ki, j -nin bir hissəsi olan elektron istilik keçiriciliyi də elektronların qatılığından asılıdır.

Metal və onun ərintilərində α çox kiçik olduğundan Z də az olur; dielektrlərdə isə σ sıfıra yaxın olduğundan Z də sıfıra yaxınlaşır. Deməli Z özünün maksimum qiymətini yarımkəçiricilərdə ala bilər.

Funksiyanın maksimumluq şərtlərindən biri, bildiyimiz kimi, birinci tərtib törəmənin sıfıra bərabər olmasıdır.

Yəni $\frac{dz}{dn} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d(\alpha^2 \sigma)}{dn}$, burada $\frac{dz}{dn} = 0$ və Z -in maksimum qiymətini $\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d(\alpha^2 \sigma)}{dn} = 0$ olmalıdır. Çox zaman Z -in

maksimum qiymətini $\frac{U}{\alpha_p}$ kəsri ilə müəyyən edirlər. $Z \geq 3$ olarsa, belə yarımkeçirici termomaterial hesab edilir.



Şəkil 1.2. Elektrik keçiriciliyinin (σ), termo e.h.q. əmsalının (α) və istilik daşıyıcılarının qatılığından asılılığı

Əksər hallarda termoelektrik effektivliyi

$$Z = 1,2 \cdot 10^{-7} \left(\frac{U}{\alpha} \right) \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$$

düsturu ilə hesablanır. Burada m^* - effektiv kütlə;

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

U – yürüklükdür.

Düsturdakı $\frac{m^*}{m_0}$ kəsri temperaturdan asılı olmadığını

qəbul etsək, $Z \sim \frac{U}{\alpha} T^{3/2}$ ilə müəyyən edilir.

Fotoelektrik xassəsi. Əksər yarımkeçiricilərdə fotokeçiricilik müşahidə olunur. Yəni müxtəlif dalğa uzunluğunda şüaların təsiri nəticəsində onların elektrik keçiriciliyi dəyişir. Bunun səbəbi şüa təsiri ilə kənar qarışıqların aktivləşməsi və ya yarımkeçiricinin özündə $h\nu_e$ qədər enerji qəbul etməklə elektronların valent zonasından keçiricilik zonasına keçməsidir.

Yarımkeçiricilər metallar kimi görünən spektr oblastında işığı güclü udur, yəni onların udma əmsalı bu oblastda böyükdür. Təmiz yarımkeçiricilərin üzərinə düşən müəyyən dalğa uzunluqlu işıq, onların udma əmsalını aşağı salır və daha uzun dalğa oblastında material şəffaf olur ki, həmin bu keçid oblastına **məxsusi udma sərhəddi** deyilir. Lakin yarımkeçirici «çirkli» olarsa məxsusi udma sərhəddi ultrabənövşəyi şualardan tutmuş radiodalğalara kimi belə müşahidə olunmur.

Əgər müəyyən termiki şüa hesabına elektron valent zonasından keçiricilik zonasına keçirsə, bu zaman həmin tezlik oblastında yarımkeçiricinin udma əmsalı sürətlə böyüyür. Məhz elektronun $h\nu$ enerjili foton qəbul edib valent zonasından keçiricilik zonasına keçməsi ilə əlaqədar olan udmaya **məxsusi udma** deyilir. Məxsusi udmanın sərhəddini təqribi də olsa, aşağıdakı düsturla tapılar:

$$\frac{hc}{\lambda_e} = h\nu_e = \Delta E$$

Burada c - işıq sürəti; ΔE – optiki qadağan olunmuş zolağın enidir. Əgər dalğa uzunluğu λ_e santimetrlə verilsə ΔE -nin eV-larla qiyməti aşağıdakı düsturla hesablanı bilər:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_e} = \frac{1,234 \cdot 10^{-4}}{\lambda_e}, \text{ eV}$$

1.2. Metalların elektrik keçiriciliyi

Müəyyən edilmişdir ki, metallarda keçiricilik elektronlarının qatılığı 10^{22} sm^{-3} -dür, yəni 1 sm^3 -dəki ionların sayı qədər elektron olur. Metallarda cərəyan daşıyıcılarının yürüklüyü $10 \div 1000 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ arasında dəyişir. Onlarda yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsalı mənfidir, yəni onun keçiriciliyi temperatur artdıqca azalır. Bunun səbəbini aydınlaşdırmaq üçün bəzi nəzəri məsələləri nəzərdən keçirək.

XX əsrin əvvəllərində Drude və Lorens keçiricilik elektronlarına qazların kinetik nəzəriyyəsini tətbiq etdilər. Bununla da elektron qazı haqqında anlayış yarandı. Sərbəst elektron qazı nəzəriyyəsi haqqında Om qanunu və elektrokeçiriciliklə istilik keçiriciliyi arasında əlaqəni (Videmon-Frans qanunu) yaxşı izah etdiyi halda, metalların elektrik keçiriciliyinin əsas xüsusiyyətini, yəni temperatur artdıqca elektrik keçiriciliyinin azalması səbəbini aydınlaşdırı bilmədi.

Doğrudan da bu nəzəriyyəyə görə elektronun kinetik enerjisi

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (7)$$

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

ilə müəyyənləşdirilir.

Onda belə çıxır ki, elektronların yürüklüyü də temperatur artdıqca artmalıdır, çünki məlumdur ki,

$$U = \frac{v}{E} \quad (8)$$

burada v - elektronun sürəti, E – elektrik sahəsi gərginliyidir.

Deməli temperaturun artması yürüklüyü artırmalıdır. Yürüklüyün artması isə öz növbəsində elektrik keçiriciliyini artırmalı idi. Lakin, həqiqətdə əksinə temperatur artdıqca elektrik keçiriciliyi aşağı düşür.

Sərbəst elektron nəzəriyyəsini kvant statistikasının metallara tətbiqi nəzəriyyəsi əvəz edir. Bunun əsas müddəalarını aşağıdakı kimi qəbul etmək olar:

1. Sistemin elektronları bir-birindən fərqlənmir.
2. Elektronun halının dəyişikliyi dörd kvant ədədindən heç olmasa birinin dəyişməsilə müəyyən edilir.
3. İstənilən mürəkkəb sistemdə hər bir kvant halında bir istiqamətə orientasiya edilmiş bir elektrondan çox elektron yerləşə bilməz.
4. Diametral bir-birinin əksinə yönəlmiş yalnız iki spin olması mümkündür.

Kvant nəzəriyyəsinin mühüm müddəalarından biri ondan ibarətdir ki, hər bir kvant halında iki əks istiqamətlənmiş spinli elektrondan çox elektron ola bilməz. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, mütləq sıfırda ancaq 2 elektronun enerjisi sıfıra bərabər ola bilər. Deməli, metalda olan çoxlu miqdar elektrondan ancaq ikisinin $T=0$ olanda enerjisi $E=0$ olar. Bu halı biz sərbəst elektron qazı nəzəriyyəsi nöqtəyi-nəzərinə görə izah etsək, mütləq sıfırda görək elektronların hamısının enerjisi $E=0$ olsun. Bəs bu müddəaların hansı həqiqətə uyğundur? Mütləq sıfırda elektronların əksəriyyətinin enerjisi hansı kəmiyyətlə

xarakterizə edilir? Bu suallara cavab vermək üçün bir sıra məsələləri nəzərdən keçirək.

Sərbəst enerji nəzəriyyəsinə görə elektronun kinetik enerjisi 7-ci tənliliklə müəyyənləşdirilir. Onun sürət və məxrəcini $m_0 \cdot a$, yəni elektronun kütləsinə vursan o zaman

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{(m_0 v)^2}{2m_0}$$

alırıq.

Burada E enerjili elektronun halını, onun E impulsu kəmiyyəti ilə xarakterizə etmək olar, yəni $m_0 v = P$ olarsa

$$E = \frac{P^2}{2m_0}$$

və ya

$$P = \sqrt{2m_0 E} \quad (9)$$

İmpulslar fəzasında hər bir nöqtə ona koordinat başlanğıcından çəkilmiş P radius-vektoru ilə xarakterizə olunur. 9-cu ifadəyə əsasən bu vektorların sferik səthdəki bütün nöqtələri eyni enerjiyə malikdirlər, yəni izoenergetik səth yaradırlar. Əgər $T=0$ olsa maksimum E_0 enerjiyə uyğun gələn impulsu P_0 ilə işarə etsək, o zaman N elektron daxilində olan impulslar fəzasının həcmi $4/3\pi P_0^3$ -a bərabər olacaqdır. Bu zaman elektronlar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır. Məlumdur ki, faza məkanın həcmi; adi həcmə impulslar fəzasında həcmə vurma hasilinə, yəni $v \cdot 4/3\pi P_0^3$ bərabərdir. Eyni zamanda kvant nəzəriyyəsinə əsasən antiparalel spinli 2 elektrondan artıq olmayan faza məkanının minimal həcmi h -a bərabərdir.

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Burada h – Plank sabitidir. Deməli, N elektronun elə elementar faza həcmində yerləşməsi üçün $\frac{N}{2} h^3$ qədər həcm tələb olunur. Bu isə öz növbəsində faza fəzasındakı həcmə $v \cdot 4/3\pi P_0^3$ bərabər olmalıdır, çünki burada həmin həcm daxilində N elektron yerləşir.

$$\frac{N}{2} h^3 = v \cdot 4/3\pi P_0^3 \quad (10)$$

Əgər P_0 qiymətini 9-cu tənlikdən götürsək

$$\frac{N}{2} h^3 = v \cdot 4/3\pi (2m_0 E_0)^{3/2}$$

buradan

$$(2m_0 E_0)^{3/2} = \frac{N}{V} \cdot \frac{3}{8\pi} h^3 = \frac{3n}{8\pi} h^3 \quad (11)$$

buradan $\frac{N}{V} = n$, yəni elektronların həcmi sıxlığını yazsaq, o zaman 11-dən enerjini tapa bilərik:

$$E_0 = \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (12)$$

Bu enerji mütləq 0-da **Fermi sərhəd enerjisi** adlanır və həmin şəraitdə elektronun maksimum enerjisini göstərir. Əgər keçiricilik elektronlarına ideal qazların xassələrini tətbiq etsək təxmini də olsa 12-ci tənlikdən

$$E_0 = 36,1 \left(\frac{n_0}{V_0} \right)^{2/3} \quad (13)$$

tənliyini alırıq. Buradan V_0 - bir qram atom metalın tutduğu həcmın $\overset{0}{A}$ -da, n_0 isə hər bir atoma müvafiq gələn elektronların sayıdır. 13-cü tənliyə əsasən istənilən metalın Fermi enerjisini hesablamaq mümkündür. Cədvəl 1-də birinci qrup metalları üçün $n = 1$ olduqda Fermi enerjisinin qiyməti verilmişdir.

Cədvəl 1.1.

I qrup metalların Fermi enerjisinin qiymətləri

Metallar	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
Fermi enerjisi								
E_0 , eV	4,74	3,16	2,06	1,76	1,53	7,10	5,52	5,56

Kvant nəzəriyyəsinə əsasən qurulmuş cədvəldən görünüyü kimi mütləq sıfırda ($T=0$) metallarda keçiricilik elektronlarının enerjisi bir neçə eV-lə ölçülür. Halbuki, klassik elektron qazı nəzəriyyəsinə əsasən otaq temperaturunda belə ($T = 293,2K$) elektronun enerjisi $3/2 kT=0,03$ eV-a bərabər olmalıdır.

Beləliklə, elektronlar $T=0$ olduqda otaq temperaturunda hesablanan enerjiyə nisbətən qazların kinetik nəzəriyyəsinədən 2 tərtib çox enerjiyə malikdirdlər. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, temperatur dəyişməsi praktiki olaraq elektronların sürətinə təsir etmir. Bu hal **cırılma** adlanır. Bu cırılmanı yox etmək üçün lazım olan temperatur $3/2 kT = E_0$ tənliyini ödəməlidir. Əgər mis üçün cədvəl 1-də E_0 qiymətini yerinə yazsaq, o zaman $E_0=7,10$ olması üçün təxminən 80000K lazım gələrdi. Məlumdur ki, mis $1083^{\circ}C$ -də əriyir və $2595^{\circ}C$ -də qaynayır. Deməli, bərk və maye misedə cırılma halı qalır. Bu eyni zamanda aşqar metallara da aiddir. Deməli, maddənin metallik halında elektronlar enerji cəhətdən cırılmaşdır.

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Elektronların cırılma enerjisinə malik olması metalların temperaturu artdıqca elektrik keçiriciliklərinin azalmasının əsas səbəbidir. Temperatur artdıqca kristal şəbəkəsinin düyünlərində olan metal ionlarının rəqs amplitudası böyüyür ki, bunun nəticəsində də elektronların səpələnmə intensivliyi artır. Bu səbəbdən də elektronların sərbəst hərəkətinin uzunluğu azalır ki, o da öz növbəsində onların müəhərriklərinin azalmasına gətirib çıxarır. Atom qəfəsinin əsasının ehtizəs hərəkəti müasir fizikada durğun səs dalğaları ilə eyniləşir. Məlumdur ki, səs dalğalarının kvantları **fonon** adlanır. Temperatur artdıqca fononların enerjisi artır ki, bununla birlikdə elektronların fonon şəklində səpələnməsi çoxalır. Nəticə etibarilə deyə bilərik temperatur atdıqca metallarda cərəyan daşıyıcılarının müəhərriqliyi azalır, halbuki bu zaman onların konsentrasiyası dəyişmir və mütləq sıfırda belə artıq cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyası çox böyük olur. Beləliklə, temperatur artdıqca keçiricinin qiyməti azalır.

1.3. Zona nəzəriyyəsinin əsasları

Sahə gərginliyindən asılı olaraq elektronun stasionar halı üçün. əgər sistemin enerjisi vaxtdan asılı olmadığını nəzərə alsaq Şredinger tənliyini yazmaq olar.

$$H\psi = E\psi \quad (14)$$

Burada H – Hamilton kinetik enerjisinin operatorudur və

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2$$

Burada ∇^2 – Laplas operatorudur.

Bunları nəzərə alsaq

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2 \psi = E\psi$$

və ya

$$\psi \nabla^2 = -\frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} E\psi$$

tənlikdəki Laplas operatorunu fəza koordinat sistemində yazsaq

$$\frac{\partial \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial \psi}{\partial z^2} = \frac{8\pi^2 m_0 E \psi}{\hbar^2} \quad (15)$$

15-ci differensial tənliyinin ümumi həlli üçün tələb

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (16)$$

funksiyasıdır.

Doğrudan da 16-cı ifadədən çıxarmaq olar ki,

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i k_x e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

və

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \psi$$

15-ci tənlikdə bunu nəzərə alsaq

$$-k^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} E \psi \quad (17)$$

harada ki $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ 17-ci tənlikdən alırıq.

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m_0} k^2$$

və ya

$$E = \frac{\eta^2}{2m_0} k^2 \quad (18)$$

$$\text{Burada } \eta = \frac{h}{2\pi}$$

K-nın fiziki mənasını aydınlaşdırmaq üçün enerjini impuls ilə ifadə edək:

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{(m_0 v)^2}{2m_0} = \frac{P^2}{2m_0}$$

və ya 18-ci tənliyi nəzərə alsaq

$$\frac{P^2}{2m_0} = \frac{\eta^2}{2m_0} k^2$$

buradan

$$P^2 = \eta^2 K^2$$

və ya

$$P = \eta k \quad (19)$$

Məlumdur ki, η – Broyl dalğası

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{h}{p}$$

buradan

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Bunu 19-cu tənliklə müqayisə etsək,

$$\frac{h}{\lambda} = \eta k = \frac{h}{2\pi} k$$

alırıq ki, buradan da

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (20)$$

Beləliklə, k , 2π uzunluğunda yerləşə bilən dalğaların sayıdır və o **dalğa vektoru** adlanır.

18-ci tənlikdən göründüyü kimi sərbəst elektronun enerjisi dalğa vektorunun kvadratı ilə mütənasibdir. Eyni zamanda bu bərabəryanlı parabolanın tənliyinə uyğun gəlir; ona görə də gərginlik sahəsində olmayan elektronun enerjisi dalğa vektorundan şəkil 1.3-də olduğu kimi asılıdır.

Əgər 18-ci tənliyin birinci tərtibindən törəməsini alsaq

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\eta}{m_0} k \quad \text{buradan} \quad k = \frac{dE}{dk} = \frac{m_0}{\eta} \quad \text{hər hansı vaxt hali üçün}$$

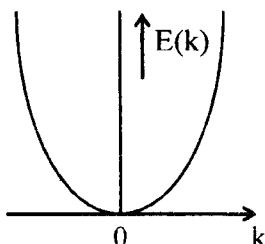
sərbəst elektronun yürüklüyünün sürəti

$$v = \frac{p}{m_0} = \frac{\eta k}{m_0} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dE}{dk} \quad (21)$$

ifadəsi ilə müəyyən edilir; bu tənlik enerjinin dalğa vektoru və qruplar sürətini birləşdirir. 18-ci tənlikdən ikinci tərtib törəməsi

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\eta^2}{m_0}$$

ifadəsini verir.



Şəkil 1.3. Sərbəst elektronun enerjinin dalğa vektorundan asılılığı

Yəni, şəkil 1.3-dəki parabolanın əyrilik meyli elektronun kütləsindən asılıdır.

Periodik qüvvə sahəsində (kristal şəbəkəsi) potensial enerji koordinatların $V(x,y,z)$ periodik funksiyası olduğundan elektronun dalğa funksiyası aşağıdakı tənliyi ödəməlidir.

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x,y,z)] \psi = 0 \quad (22)$$

Bu tənliyin həlli üçün nəzəriyyə üç şərt qoyur.

1. Bərk maddənin kristal qəfəsi idealdır, yəni qüvvə sahələri tam periodikdir.

2. Elektronlar ancaq qəfəslə qarşılıqlı təsirdə olur, bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar.

3. Elektronlara nisbətən atom şəbəkələrinin ehtizası hərəkəti olduqca kiçikdir və buna görə də onu nəzərə almamaq olar. Bu şərt **adiobatiklik** adlanır. Bu üç şərt daxilində 22-ci tənliyin həllini

$$\psi(x,y,z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \cdot F(x,y,z) \quad (23)$$

funksiyası şəklində axtarmaq olar.

23-cü ifadədəki birinci vuruq 16-cı ifadədəki sərbəst elektron üçün ifadəyə uyğundur, ikinci vurğu isə Blox funksiyası olub tək koordinatlardan deyil, eyni zamanda k dalğa vektorundan da asılıdır.

20-ci ifadə periodik dəyişilən bütün sahələrə tətbiq edilə bilər. Onun fiziki mənası 16-cı tənliyin oxşarıdır, yəni

uzunluğu $\frac{2\pi}{k}$ olan müstəvi dalğadır ki, dalğa vektoruna doğru yayılır və qəfəsin periodikliyilə modullaşır.

20-ci funksiyanın kvant mexanikasına tətbiqi göstərir ki, E enerjisi ancaq tam müəyyən qiymətlərə malikdir; bu enerji qiymətləri üçün k vektoru maddi qiymətlər alır. Enerjinin başqa qiymətləri üçün k xəyali kəmiyyətdir. Deməli, dalğa vektoru fəzasında elektronun enerjisi k -nin ardıcıl funksiyası ola bilməz. Yəni enerjinin qadağan olunmuş qiymətləri də vardır. Buradan 20-ci funksiyanın həndəsi şəkildə bir ölçülü k fəzasında təsviri şəkil 1.4-də verilmişdir. Beləliklə, bərk maddədə enerjinin bir-birindən qadağan olunmuş, icazə verilmiş zolaqları vardır. Bu o deməkdir ki, bərk maddənin elektronlarının spektri fasiləli xarakter də daşıyır. Atomda elektronların orbitallar arasında ola bilməməsinə oxşar olaraq bərk maddədə də elektronlar icazə verilmiş zolaqların arasında yerləşə bilmirlər. Bu icazə verilməyən sahələrə (enerji qiymətinə) **qadağan olunmuş zolaq** deyilir. Enerji E ilə k arasında bir ölçülü asılılıq modeli dalğa vektorunun fəzadakı iki və üç ölçülü halları üçün də inkişaf etdirilə bilər.

E -nin k -dan asılılığının üç ölçülü asılılığı **Brillyuen zonası** adlanır. Əgər dalğa vektoru k istiqamətdən asılı olmasa idi Brillyuen zonası sferik olardı: həqiqətdə isə Brillyuen zonasının forması mürəkkəbdir. Məsələn, şəkil 1.5-dən səthə mərkəzləşmiş kub şəbəkəsi üçün Brillyuen

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

zonasının həndəsi görünüşü verilmişdir. E-nin k-dan asılılıq əyrisi dalğa vektorunun dəyişməsi istiqamətində qırılır və bu qırılmanın qiyməti Brillyuen zonası səthində yerləşir. Bərk maddədə elektronların energetik spektrlərinin zonalı quruluşundan effektiv kütlə və dəşiklər haqqında anlayış ortaya çıxır. Yuxarıda dediyimiz kimi, sərbəst elektronun sürəti 21-ci tənliklə müəyyənləşdirilir. Bərk maddə üçün sərbəst qaçışın uzunluğunun orta sürəti nəzərdə tutulur. O zaman belə elektronun təcili aşağıdakı kimi olar

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt} \quad (24)$$

Əgər elektronun kinetik enerjisinin dəyişikliyi E olduqda Δt vaxtında xarici qüvvənin törətdiyi iş $f\bar{v} \Delta t$ olarsa, onda

$$f\bar{v} \Delta t = \frac{dE}{dt} \cdot \Delta t$$

ilə ifadə ola bilər. Əgər 21-ci tənliyi nəzərə alsaq, o zaman

$$f \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dE}{dk} = \frac{dE}{dk} \cdot \frac{dk}{dt}$$

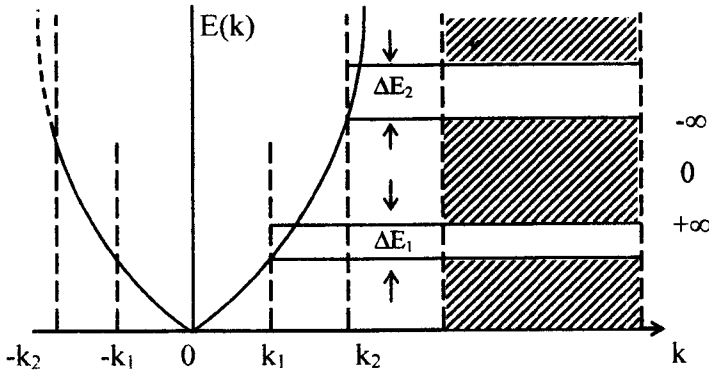
və ya

$$\frac{dk}{dt} = f \cdot \frac{1}{\eta}$$

$\frac{dk}{dt}$ -ni $f \cdot \frac{1}{\eta}$ -la əvəz etdikdə 24-cü tənlik

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot f \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} = f \cdot \frac{1}{\eta^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (25)$$

şəkil alır.



Şəkil 1.4. Dövri sahədə sərbəst enerjisinin dalğa vektorundan asılılığı və zolaqlı quruluşun meydana gəlməsinin sxemi

Şəkil 1.5. Səthə mərkəzləşmiş kubik qəfəs üçün Brillüenin birinci zonası

Məlumdur ki, təcil qüvvənin - f kütləyə - m nisbət ilə müəyyən edilir. Yəni

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{f}{m}$$

bu ifadəni 25-ci tənliklə tutuşdurduqda

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

$$\frac{f}{m} = f \frac{1}{\eta^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}$$

alırıq ki, bu tənliyi f -ə ixtisar etsək

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\eta^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}$$

və ya

$$m^* = \eta^2 \cdot \frac{1}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (26)$$

alınır.

Buradakı m^* kəmiyyəti **elektronun effektiv kütləsi** adlanır. Göründüyü kimi formal olaraq effektiv kütlə nə enerji ehtiyatını, nə də inersiya xassələrini ifadə etmir. O, mütenasiblik əmsalı olmaqla orta tezləşdirmə ilə tətbiq olunan qüvvə ifadəsini əlaqələndirir. Effektiv kütlə kristalloqrafik istiqamətlərdən asılı, adi kütlənin əksinə olaraq tenzordur. Beləliklə, effektiv kütlə məvhumu şərti olaraq $\eta^2 \cdot \frac{1}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ ifadəsinin adıdır və ona həm də **klassik**

kütlə deyilir.

Effektiv kütlə bərk maddədəki cərəyan daşıyıcılarla kimyəvi rabitənin yaratdığı elektron qəfəsi arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir. Yarımkəçiricilər bəhsində effektiv kütlə, məhlullar nəzəriyyəsində rast gəldiyimiz fəallaşdırma əmsalına oxşayır.

Şəkil 1.4-dən göründüyü kimi enerjinin minimum qiymətində valent zonasının aşağı kənarının gedişi parabola ilə üst-üstə düşür. Bu sabit kütləyə malik olan sərbəst

elektronun hərəkətinə uyğun gəlir və bu əyrilik $\frac{d^2E}{dk^2}$ müsbətdir. Enerjinin sonrakı yüksək qiymətində o keçid nöqtəsinə çatır ki, burada $\frac{d^2E}{dk^2} = 0$. Nəhayət, keçid nöqtəsində əyrinin xarakteri əks işarəyə malik olur və əyri $-\frac{d^2E}{dk^2}$ davam edir. Əyrinin xarakterinin dəyişməsilə effektiv kütlə də dəyişir, çünki əyrilik dərəcəsi 26-cı tənlikdən göründüyü kimi $\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\eta^2}{m^*}$ effektiv kütlə ilə müəyyənləşir. Göründüyü kimi əyri müsbət olduqda effektiv kütlə də müsbət olur və əksinə effektiv kütlə mənfi qiymət aldıqda əyrilik də $\frac{d^2E}{dk^2}$ mənfi qiymət alır. Keçid nöqtəsində effektiv kütlə sonsuz qiymət almalıdır, çünki $\frac{d^2E}{dk^2} = 0$ olur.

Beləliklə, icazə verilmiş hər bir enerji zolağının daxilində effektiv kütlə müsbət qiymət olaraq $\pm\infty$ -dan keçir və mənfi kəmiyyətə çatır. Buradan belə sual ortaya çıxır: bəs mənfi effektiv kütlə halında olan elektronun özünü aparması necə olacaq?

Yuxarıda dediyimiz kimi effektiv $-\frac{d^2E}{dk^2}$ -yə uyğun gələn icazə verilmiş zonanın yuxarı əyilmə nöqtəsində (şəkil 1.4) mənfi qiymət alır. Əgər tətbiq edilən qüvvəni müsbət götürsək, 25-ci tənlikdən göründüyü kimi, bu zaman $\frac{d\bar{v}}{dt} < 0$ olar. Yeni tətbiq edilən qüvvə öz istiqaməti boyunca elektronların hərəkətini yavaşdır. Bunu başa düşmək üçün,

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

fərz edək ki, zonanın yuxarı sərhəddi tam dolmayıb, yəni orada boş (vakant) yerlər mövcuddur. Bu cür vakant yerlərə **deşiklər** deyilir və onların yükü müsbət işarə edilir. Bütün bunları bildikdən sonra suala cavab vermək olar, yəni mənfi effektiv kütləyə malik elektron müsbət işarəli deşikdən başqa bir şey deyildir.

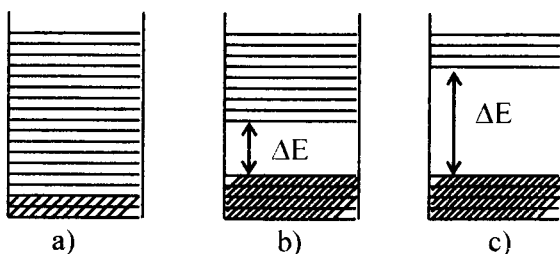
Göründüyü kimi deşik termini də effektiv kütlə termini kimi bərk maddəni kvant mexanikasının köməyi ilə izah etmək üçün qəbul edilmişdir.

Effektiv kütlənin $\pm\infty$ qiymətlər alma məsələsi də maraqlıdır. Zona daxilində $m^* = \pm\infty$ olduğundan, $m^* \frac{d\bar{v}}{dt} = f$

tənliyini ödəmək üçün sonsuz böyük qüvvə tələb olunur. Elektron belə böyük enerjiyə malik olmadığından onun energetik zonanın ortasında olma ehtimalı çox azdır. Beləliklə, effektiv kütlə zona daxilində heç bir mütləq mənə kəsb etmir. O yalnız zonanın aşağı sərhəddindəki elektronlar və yuxarı sərhəddindəki deşiklər üçün real xarakter dayışır.

Zolaqda elektronlar, atom və molekularda olduğu kimi, müəyyən kvant ədədlərinə malikdirlər. Əgər energetik zolaq s elementlərindən təşkil olunmuşsa, bu cür zolağa s-zolağ deyilir və onun elektron tutumu təbii ki, $2N$ olur. Müvafiq olaraq p-zolaqda $6N$, d-zolaqda $10N$ və f zolaqda $14N$ elektron yerləşəcəkdir. Əgər zolaq daxilindəki elektronlar kimyəvi rabitə əmələ gətirməyə sərf oluna bilərsə, belə zolağa **valent zolağı** deyilir. Bu zolağın ən çox enerjiyə malik olan yuxarı səthinə **valent zolağının yuxarı sərhəddi** deyilir. Valent zolaq və ondan aşağıda yerləşən zolaqlar əsasən tam dolmuş olur və onlar keçiricilikdə iştirak etmirlər. Bunun səbəbi valent zolağındakı elektronların atomlar tərəfindən lokalizə olunmasıdır. Valent zolağından yuxarıda yerləşən boş zolağa **keçiricilik zolağı** deyilir. Anoloji olaraq bu zolağın başladığı səthə keçiricilik

zolağının **aşağı səthi** deyilir. Atomların strukturası və əmələ gətirdiyi kristal tipindən asılı olaraq valent və keçiricilik zolağı bir-birindən müəyyən məsafədə yerləşir. Əgər bu zolaqlar bir-birinə bitişik və ya bir-birini örtərsə o zaman elektronun valent zolağından keçiricilik zolağına keçməsi üçün heç bir əlavə enerji tələb olunmaz. Bu cür maddələr, yəni metallar keçiricilik zolağındakı sərbəst elektron hesabına elektrik cərəyanını sərbəst keçirir. Əgər bu iki səviyyə arasında enerji fərqi çox böyük (3eV -dan böyük) olarsa, o zaman elektronun keçiricilik zolağına keçmə ehtimalı azalır və bu cür maddələr praktiki olaraq elektriki keçirmir, yəni izolyatorlardır (şəkil 1.6). Valent zolağı ilə keçiricilik zolağı arasında energetik fərq - ΔE $0,1$ -dən 3eV -a qədər olduğu hallarda isə maddə yarımkəçiricilik xarakteri daşıyır, yəni onlar müəyyən şəraitdə elektriki keçirir.



Şəkil 1.6. Metallarda (a), yarımkəçiricilərdə (b), izolyatorlarda valent və keçiricilik zonalarının sxemi

İdeal yarımkəçiriciliyə kənardan heç bir təsir olmazsa o özünü mütləq sıfıra yaxın temperaturda izolyator kimi aparır. Lakin temperaturu bir qədər qaldırıqda, həmçinin yarımkəçiricini işıqlandırdıqda valent zonalarındakı elektronların kinetik enerjisi o qədər artır ki, artıq onlar keçiricilik zolağına keçə bilirlər. Bu keçiriciliyin çətin və ya

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

asanlığı kənar təsirin miqdarından və ΔE -nin qiymətindən asılıdır.

Nəzəri olaraq izolyatorları da elektrik keçirməyə məcbur etmək olar, lakin bunun üçün elektrona 3 eV-dan böyük olan (ΔE) enerji alaraq keçiricilik zolağına düşməsi tələb olunur. Bu enerjini elektron yüksək temperatur, güclü və ya radioaktiv şüalar təsirindən ala bilər.

Elektronlar keçiricilik zolağını keçdikdə onların valent zolağındakı yeri boş qalır və bu zaman elektron itirmiş atom özünü müsbət yüklü deşik kimi aparır (şəkil 1.7). Elektronun keçirilik zonasında və deşiklərin valent zonasındakı hərəkəti xarici elektrik sahəsi olmadıqda nizamsız (xaotik) olur. Xarici sahə olduqda isə elektronlar sahənin əksinə, deşiklər isə sahə istiqamətində nizamlı hərəkət edir. Bu zaman deşiklərin hərəkət etməsi şərti götürülür. Çünki hərəkət edən əslində deşiyin özü deyildir. Biz dedik ki, deşiklər müsbət yüklü atomlardır. Bu atomlar xarici elektrik sahəsi olduqda qonşu atomun elektronunu alır və sahə istiqamətində özündən əvvəlki, artıq elektron itirmiş atoma verir. Beləliklə müsbət yüklü deşiklər bir növ elektron köçürücü rolunu oynayır, sahə boyu isə yenə də elektron hərəkət edir.

1.8. Yarımkeçiricilərdə aşqar keçiriciliyinin mexanizmi

Məxsusi keçiricilik oblası başlamamışdan əvvəl keçiricilər hansı amillər hesabına elektrik keçirir? Bildiyimiz kimi real kristallarda defektlər və kənar maddə atomları olur. Bu amillərə, eləcə də tərkibin stexiometriyadan kənara çıxmasına yarımkeçiricidə kənar qarışıq kimi baxılır. Bu kənar qarışıqlardan tam azad ideal kristal almaq mümkün deyil. Məhz məxsusi keçiricilik oblastına kimi yarımkeçiricilər elektriki bu kənar qarışıqların hesabına keçirir, ona görə də buna **qarışıq keçiricilik oblastı** deyilir.

Bu oblastda keçiricilik kənar qarışıqın əsas maddəyə münasibətindən asılıdır. Kənar qarışıqlar aktiv və qeyri-aktiv olmalarına görə fərqlənir. Qeyri-aktiv qarışıqlar yükdaşıyıcıların qatılığına deyil, yalnız onların yürüklüyünə təsir edir. Bu cür qarışıqların təsiri yarımkeçiricilər üçün o qədər də əhəmiyyətli deyildir. İkinci növ qarışıqlar yarımkeçiricilərin elektrik daşıyıcılarına təsir etməklə, onun hətta tipini və qiymətini dəyişirlər. Bu növ qarışıqlar **elektroaktiv qarışıqlar** adlanır.

Məlumdur ki, müxtəlif atomların əmələ gətirdiyi energetik zolaqlar öz qiymətlərinə görə fərqlənilər. Ona görə də, kənar qarışıqların energetik zolaqları çox zaman yarımkeçiricinin valent və keçiricilik zolağı üzərinə düşür.

Məlum yarımkeçiriciyə qarşı özlərini aparmalarına görə elektroaktiv qarışıqlar iki yerə bölünür: **donor** və **akseptor**. Donor qarışıqların energetik zolağı keçiricilik zolağından bir qədər aşağıda, lakin qadağan olunmuş zolaq daxilində yerləşir və kiçik bir təsir nəticəsində onlar elektronlarını keçiricilik zolağına verir. Donorların keçiricilik zolağına elektron verməsi üçün lazım olan enerjiyə **donorun aktivləşmə enerjisi** deyilir. Donorların aktivləşmə enerjisi qadağan olunmuş zolağın enindən kiçik və sabit olmayan kəmiyyətdir. Yəni, eyni bir donor qarışığının müxtəlif yarımkeçiricilərdəki aktivləşmə enerjisi də müxtəlifdir.

Donorlar öz elektronlarını keçiricilik zolağına verdikdə onların öz energetik səviyyələrində müsbət yüklü dəşiklər yaranır (şəkil 1.6), lakin bu dəşiklər keçiricilikdə iştirak etmir. Donorların yaratdığı keçiriciliyə elektron keçiricilik və ya «n» tip keçiricilik deyilir, yarımkeçiriciliyə isə p-tip yarımkeçiricinin məxsusi keçiricilik oblastına kimi özünü aparması onun donor qarışıqları münasibətindən və qatılığından asılıdır.

Şəkil 1.7-də akseptor qarışıqların energetik səviyyəsinin yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zolağı daxilindəki

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

vəziyyəti sxematik olaraq verilmişdir. Göründüyü kimi, akseptor qarışığının energetik səviyyələri yarımkeçiricinin valent zonasından bir qədər yuxarıda yerləşmişdir. Akseptorlar donordan fərqli olaraq valent zonasından elektronu qəbul edir və mənfi yüklü hissəciklərə çevrilir, hansılar ki keçiricilikdə iştirak etmirlər. Lakin müvafiq olaraq valent zolağında müsbət yüklü dəşiklər yaranır. Xarici sahə olduqda dəşiklər istiqamətlənmiş «hərəkət edir». Ona görə də bu cür yarımkeçiricilərə p-tip yarımkeçirici, keçiriciliyə isə dəşik və ya p-tip keçiricilik deyilir. Akseptorların energetik səviyyəsilə valent zolağının yuxarı sərhəddi arasındakı energetik fərqə **akseptorun aktivləşmə enerjisi** deyilir.

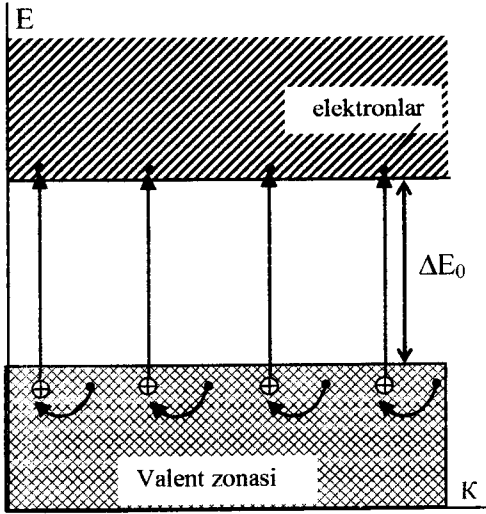
Göründüyü kimi məxsusi keçiricilik oblastından fərqli olaraq qarışıq oblastda cərəyan yalnız bir növ yükdaşıyıcıların: elektron və ya dəşiklərin hesabına baş verir.

Təbii ki, maddədə eyni zamanda bir yox, bir neçə kənar qarışıq olur. Ona görə yarımkeçirici maddədə eyni zamanda bir neçə akseptor və bir neçə də donor səviyyələr yaranır. Lakin keçiriciliyin tipi bu qarışıqların hansının əsas rol oynamasından asılıdır.

Yarımkeçirici cihazların işləmə prinsipi keçiriciliyin yalnız bir növünə (n-tip və ya p-tip) əsaslanır. Əgər yarımkeçiricinin işçi temperaturu zamanı məxsusi keçiricilik başlayırsa, o zaman cihaz öz texniki əhəmiyyətini itirir. Ona görə də müəyyən keçiriciliyə malik kənar qarışıqlı yarımkeçirici almaq böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir.

İndi biz aktiv qarışıqların (donor, akseptor, bəzi qəfəs defektləri, stexiometriyadan kənara çıxma) təsir mexanizmini kimyəvi əlaqə nöqtəyi-nəzərdən təhlil edək. Sonrakı bəhsdə görəcəyik ki, yarımkeçiricilər üçün kovalent və bir qədər də ion əlaqəsi xarakterikdir. Ona görə də sırf

kovalent əlaqəli keçirici maddəyə aktiv kənar qarışığının təsiri mexanizminə baxaq.



Şəkil 1.7. Məxsusi keçiriciliyin zonalı sxemi

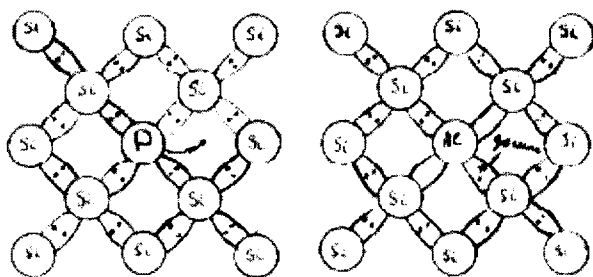
Ümumiyyətlə, yarımkeçiricilərdə kənar qarışıqların qatılığı çox cüzidir və bu qarışıqların əsas maddədə həll olaraq müxtəlif növ (əvəz etmə, daxil olma, çıxarma) bərk məhlullar əmələ gətirir. Çıxarma bərk məhlulda kənar qarışıqların əsas maddə ilə kimyəvi birləşmə əmələ gətirməsi təsəvvür edilir. Bu cür bərk məhlullarda kənar qarışığının təsiri mexanizmini ümumiləşdirmək çətindir, çünki bu zaman keçiriciliyin xarakterilə deyil, əmələ gəlmiş birləşmənin təbiəti ilə və onun əsas maddəyə münasibətilə izah olunur.

Kənar qarışığının əsas maddənin atomlarını kristal qəfəsində əvəz etməsilə əmələ gələn bərk məhlula **əvəz etmə bərk məhlulu** deyilir. Əvəz etmə bərk

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

məhlulunda kənar qarışıqın dövrü sistemdə tutduğu mövqedən asılı olaraq yarımkəçirici elektron və yadeşik keçiriciliyi göstərir. Məsələn, silisium atomlarından təşkil olunmuş qəfəsdə atomlardan birini V qrup elementi olan fosfor (şəkil 1.8) əvəz etmişdir.

Məlumdur ki, fosforun valent elektronlarının sayı silisiumdakından bir say artıqdır və o silisium mühitinə düşdükdə öz elektronlarını qonşu atomların elektronları ilə cütləşdirərək təsirsiz qaz orbitalı yaradır. Bu zaman göründüyü kimi fosforun elektronlarından biri yeni yaranan kovalent əlaqədə iştirak etmir, yəni mühitdə bir delokalizə olunmuş (sərbəst) elektron artıq qalır. Aydınır ki, bu cür maddə elektron tip yarımkəçiriciliyi göstərəcəkdir.



Şəkil 1.8.

Silisiumu fosforla
aşkarladıqda n-keçiriciliyin
yaranması

Silisiumu alüminiumla
aşkarladıqda p-
keçiriciliyin yaranması

İndi fərz edək ki, silisiumda atomların birini ondan əvvəl yerləşmiş III qrup elementi, məsələn, alüminium (şəkil 1.8) atomu əvəz etmişdir. Alüminiumda valent elektronlarının sayı üçdür, yəni silisiumunkundan bir vahid

azdır. Ona görə də alüminiumun silisium əsasında əmələ gətirdiyi əvəzetmə bərk məhlullarında elektron çatışmamazlığı yaranır. Elektron çatışmazlığını doldurmaq üçün alüminium atomu qonşu atomun bir elektronundan istifadə edir və nəticədə boş yer yaranır. Dəşikdəki boş yer hesabına elektronların xarici sahə olduqda «estafet» yürüşü başlanır. Buna görə də bu cür maddələr p-tip yarımkəçiricilik göstərir.

Əvəzetmə bərk məhlulu zamanı kənar atom sabit dielektrik əmsalına malik yeni mühitə düşdükdə energetik deformasiya uğrayır. Ona görə də onların elektron verməsi (donorlarda) və alması (akseptorlarda) üçün nisbətən kiçik aktivləşmə enerjisi lazım gəlir. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, yalnız aktiv mərkəzin qonşuluğundakı atomlar deyil, bütün kristal həyəcanlanır.

Ümumiyyətlə, əgər aktiv qarışıq atomları dövrü sistemdə əsas elementdən əvvəldə yerləşirsə akseptor, sonda yerləşirsə donor rolunu oynayır. Bu zaman dəyişən valentli elementlər üçün, onların oksigenli birləşmələrindəki maksimum valentliyi əsas götürülür.

Əgər kənar qarışıq atomları əsas maddə qəfəsindəki boşluqlara girərsə, bu zaman əmələ gələn bərk məhlula **daxilolma bərk məhlulu** deyilir. Daxilolma bərk məhlul əmələ gətirən kənar qarışıq atomlarının radiusu kiçik olmalıdır ki, onlar əsas maddə strukturundakı boşluqlara sərbəst yerləşsin. Bu zaman, kənar atomlar əsas maddə ilə kimyəvi əlaqə əmələ gətirmədiyindən (çox ehtimal ki, bunlara Van-der Vaals qüvvəsi təsir edir), onun valent elektronları sərbəst olur və müəyyən xarici sahə təsirindən yük atomun dövrü sistemdə tutduğu mövqedən asılı olmayaraq (əvəzetmə bərk məhlullarından fərqli olaraq) həmişə n-tip keçiricilik müşahidə olunur. Ona görə elementin əsas maddədə donor və ya akseptor səviyyələri

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

yaradacağını bilmək üçün onun qrup nömrəsini və bərk məhlulun tipini nəzərə almaq lazımdır.

Mürəkkəb yarımkeçirici (sadə olması üçün ikili birləşmə götürülür) birləşmələr müxtəlif elektromənfiyyətə malik atomlardan təşkil olunmuşdur. Ona görə də, belə birləşmələrdə sırf kovalent əlaqə yox, müəyyən dərəcədə ionluluq mövcuddur, yəni atomlar bir-birinə nisbətə müsbət və mənfi yüklənirlər. Birləşmədə müsbət yüklü atom şərti olaraq **kation törədici**, mənfi yüklü atom isə **anion törədici** adlanır. Bu cür yarımkeçirici birləşmələrdə kənar qarışıqların energetik təsir mexanizmi bir qədər mürəkkəbləşir.

Fərz edək ki, kənar qarışıq atomu yarımkeçirici birləşmədə kation törədiciyə əvəz etmişdir və onun oksigenə görə valentliyi kation törədicidən çoxdur.

Belə olduqda, kənar atom donor rolunu oynayır və maddə n-tip keçiriciliyə malik olur.

Əksinə, kation törədiciyə əvəz edən atomun valentliyi nisbətən az olduqda o, akseptor kimi təsir edir.

Əgər, valentliyi nisbətən çox (az) olan kənar qarışıq atomu birləşmədəki anion törədiciyə əvəz etmişdirsə, o zaman maddədə donor səviyyələr yaranır.

Əgər kənar qarışıq yarımkeçirici ilə yeridilmə bərk məhlulu əmələ gətirirsə, onda valentlik əhəmiyyətini itirir. Burada kənar qarışıq kimi metallar donor, qeyri-metallar isə akseptor rolunu oynayır.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi stexiometriyadan artıq qalan əsas maddə atomları da kənar qarışıq kimi təsir edir. Bu zaman kationun artıqlığı n-tip, anionun artıqlığı isə p-tip keçiricilik yaradır. Bəzi hallarda bu ümumiləşdirmə özünü doğrultmuşdur. Belə ki, məsələn, Bi_2Te_3 -də bismutun (kationun) stexiometriyadan artıq olmasına baxmayaraq, maddə p-tip keçiricilik göstərir.

Bəzən akseptor və donor səviyyə yaranma mexanizmində kənar qarışığın rolu düzgün qiymətləndirilmir. Məsələn, bir çox metalların sulfidlər kənar qarışıq kimi vurulmuş halogenidlər birləşmədəki kükürdü əvəz etməklə donor səviyyələr yaradır. İlk baxımından belə görünür ki, donor səviyyələr halogen atomlarının xarici elektron təbəqəsindəki elektronların birinin kükürdünkündən artıq olması və halogenin həmin elektronu əvəz etmə zamanı sərbəstləşdirməsi hesabına yaranır. Əslində isə bu öz-özlüyündə əkslik yaradır, yəni halogen eləcə də qeyri-metal atomları elektron verməyə deyil, almağa daha da hərisdirlər. Doğrudan da, sulfidli birləşmələrdə metal atomları hər kükürd atomuna iki elektron sərf edir. İndi əgər kükürdü halogen əvəz edərsə metal elektronlarından ancaq biri halogenə sərf edilə bilər, digər elektron isə sərbəst qalır və beləliklə maddə n-tip keçiricilik göstərir.

Eyni hal stexiometriyadan kənara çıxma da müşahidə edilir. Belə ki, stexiometriyadan törədiciyə tərəf kənara çıxma əslində faza qəfəsində qeyri-metal atomlarının tutduğu yerlərdən bəzilərinin boş qalması deməkdir. Yəni, donor səviyyələr birləşmədə iştirak etməyən kation törədiciyə elektronları hesabına yaranır.

Birləşmədə kation törədiciyə çatışmamazlığı olduqda isə faza qəfəsində kationların yeri boş (deşiklər) qalır və beləliklə p-tip keçiricilik yaranır. Bütün yuxarıda dediklərimizə baxmayaraq, kənar qarışıqların təsiri mexanizmi, hətta elementar yarımkeçiricilərdə belə, hələ tam öyrənilməmişdir.

Belə ki, otaq temperaturundan tamam fərqli olaraq yuxarı temperaturda indium germaniumda donor, stibium isə akseptor səviyyələr yaradır. Həmçinin kadmiyum nəzəriyyəyə görə germaniumda akseptor səviyyə yaratmalıdır, əslində isə o, donor kimi təsir edir.

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Bundan başqa, yarımkəçiricidə bir yox, bir neçə kənar qarışıq məsələsi daha da mürəkkəbləşir. Belə ki, məlum nəzəriyyə bu kənar qarışıqların bir-birilə, eləcə də əsas maddə ilə kimyəvi qarşılıqlı münasibətini nəzərə almır. Lakin bütün bu çatışmamazlığa baxmayaraq göründüyü kimi kimyəvi əlaqənin bu mexanizmi izah etmək üçün böyük köməyi ola bilər.

1.5. Yarımkəçiricilərdə elektronların statistikasi

Yarımkəçiricilərdə elektronların kvant səviyyələri üzrə paylanması nəzəri tənliliklərini Fermi-Dirakın aşağıdakı paylanma funksiyasına əsaslanaraq çıxarmaq olar:

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-N}{kT}} + 1} \quad (27)$$

Burada, $f_n(E)$ enerjisi E olan kvant səviyyəsində elektronun olma ehtimalıdır; bu zaman aydındır ki, belə elektronun enerjisi də E -yə bərabər olmalıdır.

T - mütləq temperatur, μ - kimyəvi potensialdır.

Burada, kimyəvi potensiala vahid elektronlu izoxor-izotermiki sistemin sərbəst enerjisi kimi baxılır, yəni

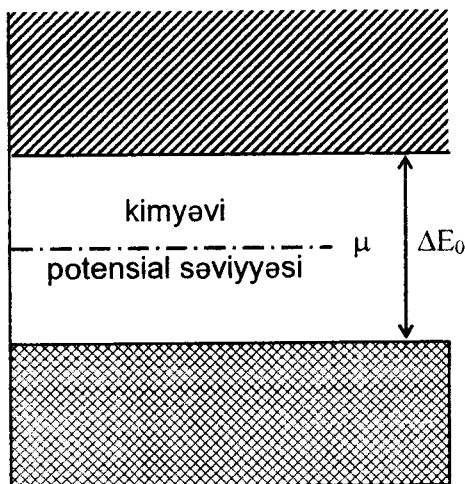
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T}$$

Deşik və elektronların E səviyyəsində birgə olmalarının statik ehtimalı vahid qəbul edildiyindən, ayrıca deşiklərin ehtimalı $f_p(T) = [1 - f_n(E)]$ olar. Yuxarı Fermi-Dirak paylanma funksiyasını nəzərə alaraq

$$f_p(E) = \frac{1}{e^{\frac{N-E}{kT}} + 1} \quad (28)$$

alarıq.

Əgər yarımkeçirici ideal təmiz olarsa o zaman kimyəvi potensialın energetik qiyməti müəyyən şərt daxilində valent və keçiricilik zonalarının ortasında (şəkil 1.9) yerləşir.



Şəkil 1.9. İdeal təmiz yarımkeçiricidə kimyəvi potensial səviyyəsi

Şəkil 1.10-da Fermi-Dirak funksiyasının grafik təsviri verilmişdir. Şəkindən və (27), (28) tənliklərinin müqayisəsindən yuxarıdakı $E-\mu$ zonasında elektronların olma ehtimalı μ -dən aşağıda yerləşən $\mu-E$ zonasında dəşiklərin olma ehtimalına bərabərdir.

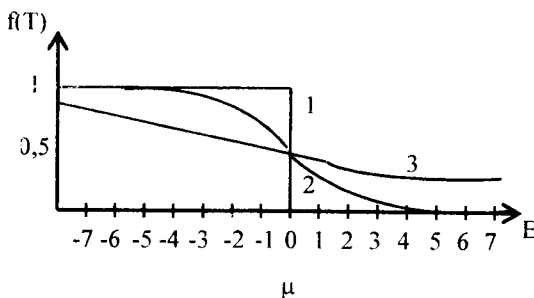
Şəkildəki 1-ci əyri mütləq sıfır temperaturunda elektronların səviyyələr üzrə yayılmasını göstərir. Göründüyü kimi, $T=0$ halında $E < \mu$ olduqda $f_n(E) = 1$, $E > \mu$

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

olduqda isə $f_n(T)=0$ qiymətini alır. Yəni mütləq sıfırda kimyəvi potensialdan aşağıda yerləşən bütün kvant səviyyələri tam dolmuş, yuxarıdakılar isə tamamilə boşdur.

Əgər $T \neq 0$ olarsa, onda $\frac{E - \mu}{kT} \gg 0$ və $\frac{E - \mu}{kT} \ll 0$ olduqda

$f_n(E) \rightarrow 0$ olar. Digər tərəfdən $E = \mu$ olduqda $f_n(E) = \frac{1}{2}$ qiymətini alır. Bütün bunları ümumiləşdirərək yazmaq olar ki, $E < \mu$ olan hallarda funksiya $\frac{1}{2} < f_n(E) < 1$; $E > \mu$ olduqda isə $0 < f_n(E) < \frac{1}{2}$ intervalında qiymətlər alır.



Şəkil 1.10. Ferminin paylanma funksiyası:

1. $T=0$; 2,3. $T>0$ olduqda

Yəni mütləq sıfırdan fərqli temperaturalarda elektronun kimyəvi potensial səviyyəsindən aşağıda olma ehtimalı $\frac{1}{2}$ -dən çox, 1-dən isə azdır, bu zaman kimyəvi potensial səviyyəsindən yuxarıda elektronun olma ehtimalı $0 < f_n(E) < \frac{1}{2}$ intervalındadır.

Şəkildəki 2 və 3 əyriləri mütləq sıfırdan fərqli temperaturalarda Fermi funksiyasının həndəsi ifadəsidir. 3-cü əyri daha yüksək temperatur üçün qurulmuşdur.

Şəkildən göründüyü kimi əyriyərin ayrılıq dərəcəsi temperatur yüksəldikcə azalır. Bunun səbəbi daha yüksək

temperaturda elektronların nisbətən çox hissəsinin aşağı səviyyədən μ -dən yuxarı səviyyəyə keçməsidir. Bununla da $E-\mu$ zonasında elektronların olma ehtimalı azalır, $\mu-E$ zonasında isə çoxalır.

Əvvəlki paraqrafda göstərdiyimizi kimi energetik zonalar 10^{22} -yə qədər kvant təbəqələrindən təşkil olunmuş diskret kəmiyyətdir. Məlumdur ki, əksər yarımkeçiricilərdə yükdaşıyıcılarının qatılığı $10^{10}-10^{18} \text{ sm}^{-3}$ tərtibindədir. Yəni, yarımkeçiricilərdə tam dolu səviyyələrin miqdarı nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir və $f_n(E) \ll 1$ yazmaq olar.

(27) tənliyindən göründüyü kimi, paylanma ehtimalının sıfıra yaxın qiyməti olması üçün kəsr altındakı $\frac{E-\mu}{kT} \gg 0$,

yəni $\frac{E-\mu}{kT} \gg 1$ olmalıdır. Ona görə də (1) tənliyinin məxrəcindəki vahidi nəzərə almamaq olar; onda tənlik aşağıdakı şəkllə düşər.

$$f_n(E) \cong \frac{E-\mu}{kT} \quad (29)$$

(29) tənliyi klassik nəzəriyyədə tətbiq olunan Maksvell Bolsmanın paylanma funksiyasını xatırladır. Beləliklə, yarımkeçiricilərdə cərəyanın elektronlarla keçirilməsi məsələsinə klassik statistika qanunlarını tətbiq etmək olar. Məlumdur ki, klassik nəzəriyyəyə görə elektron qazı kinetik qanunlara tabe olur və kvant mexanikəsindən fərqli olaraq burada elektronların cırlaşmış halı nəzərə alınmır.

Klassik mexanikaya görə elektronların enerjisi yarımkeçiricilərdə $E = \frac{3}{2}kT$ asılılığı ilə artır. Bununla yarımkeçirilər metallardan fərqlənir.

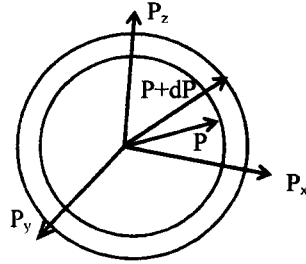
Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Yarımkəçiricilərdə elektronların statistikanın əsas məsələlərindən biri sərbəst yükdaşıyıcıların hesabatıdır. Məlumdur ki, yarımkəçiricilərin bir çox mühüm xassələri sərbəst yükdaşıyıcıların qatılığından asılıdır. Yarımkəçiricilərdə məxsusi keçiricilik elektronların bir hissəsinin dolu valent zonasından keçiricilik zonasına keçməsi nəticəsində baş verir. Bunun üçün yarımkəçiriciyə qadağan olunmuş zolağın eni qədər enerji sərf etmək lazım gəlir. Bildiyimiz kimi məxsusi yarımkəçiricilərdə elektron və deşiklərin qatılığı bərabərdir. Sonrakı hesablamaları aparmaq məqsədilə valent zonasının yuxarı sərhədlərindəki enerjisini E_1 , keçiricilik zonasının aşağı sərhəddindəki elektronların enerjisini isə E_2 ilə işarə edək.

Əsas məsələyə keçməmişdən əvvəl hər hansı E səviyyəsilə $E + dE$ səviyyəsi arasındakı elektronların sayını hesablayaq. Bunun üçün impulslar fazasında enerjisi E -yə müvafiq gələn P radius vektorlu kürə çəkilir (şəkil 1.11). Sonra radius vektorunun uzunluğu $(P + dP)$ -yə bərabər olan və səthi $E + dE$ enerjisində müvafiq gələn daha böyük kürə çəkilir. Bu iki kürə səthi arasında qalan sahənin həcmi $4\pi P^2 dP$ -yə bərabərdir. Burada dP -nin qiymətini bilmək üçün məlum $P = \sqrt{2m_0 E}$ tənliyini differensiallayaq. O zaman

$$dP = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_0}{E}} dE$$

alırıq.



Şəkil 1.11. İmpulslar fazasında izotermetik səthlər

Kvant statistikasında bütün impulslar fəzasının elementar h^3 həcminə bölünməsi mümkün olan energetik səviyyələrin sayını göstərir. Onda enerjisi E ilə $E+dE$ arasında olan fəzanı h^3 -a bölsək, elementar həcmələrin sayını taparıq. Yəni:

$$z = \frac{4\pi P^2 dP}{h^3} = \frac{4\pi \cdot 2m_0 E \cdot \sqrt{2m_0} \cdot dE}{2h^3 \cdot \sqrt{E}} = \frac{2\pi(2m_0)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3} \quad (30)$$

olar.

Pauli prinsipinə görə hər bir energetik səviyyədə ancaq iki elektron olduğundan dE qədər enerji zonasındakı kvant hallarının sayını tapmaq üçün 4-cü tənliyi ikiye vurmaq lazımdır.

$$N(E) = 4\pi \cdot \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_2)^{1/2} dE \quad (31)$$

Burada $N(E)$ – kvant hallarının sayı; $E - E_2$ keçiricilik zonasının aşağı sərhəddindən E səviyyəsinə qədər olan enerji fərqi.

Bildiyimiz kimi E səviyyəsi tam dolmamış səviyyədir və bunun dolma ehtimalı Fermi-Dirakın paylanma funksiyası ilə hesablanır. Ona görə də, cırlaşma olmayan halla

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

elektronların kvant hallarına görə paylanması, yəni elektronla tutulmuş halların sayı aşağıdakı kimi olar:

$$H(E) = N(E) \cdot f(E) d(E)$$

(29) və (30) tənliklərini nəzərə alsaq

$$n(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_2)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E-\mu}{kT}} dE$$

alırıq. Burada $e^{-\frac{E-\mu}{kT}}$ Bolsmanın paylanma funksiyasıdır.

Əgər keçiricilik zonasındakı elektronların ümumi sayını tapmaq lazım gəlsə, onda (32) tənliyini E_2 -dən ∞ -a kimi integrallamaq lazımdır, yəni:

$$n = \int_{E_2}^{\infty} N(E) \cdot f(E) dE = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_2}^{\infty} \sqrt{E - E_2} \cdot e^{-\frac{E-\mu}{kT}} dE$$

Bu ifadəni hissə-hissə integrallayıb açıqdıqdan sonra

$$n_n = 2 \frac{(2\pi m_n^* \cdot kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} \quad (33)$$

alırıq.

Burada n_n – keçiricilik zonasındakı elektronların ümumi sayı; m_n^* - elektronların effektiv kütləsidir.

Valent zonasındakı dəşiklərin ümumi sayını da analogi olaraq çıxartmaq olar. Bu tənliyin forması aşağıdakı kimi olmalıdır.

$$n_p = \frac{(2\pi m_p^* \cdot kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_1-\mu}{kT}} \quad (34)$$

Burada n_p – valent zonasındakı dəşiklərin ümumi sayı; m_p^* - dəşiklərin effektiv kütləsidir. (33) və (34) tənlikləri

keçiricilikdə iştirak edən elektron və deşiklərin sayının hansı amillərdən asılı olduğunu göstərir. Məxsusi yarımkeçiricilərdə $n_n = n_p$ olduğundan (33) və (34) tənliklərinin birgə həlli nəticəsində alırıq:

$$\left(m_n^*\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_2 - \mu}{kT}} = \left(m_p^*\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_1 - \mu}{kT}} \quad (35)$$

Əgər $m_n^* = m_p^* = m^*$ olduğunu fərz etsək, onda (35) tənliyindən

$$-E_2 + \mu = E_1 - \mu$$

yəni

$$\mu = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

alırıq.

Bu da yuxarıda dediyimiz kimi məxsusi yarımkeçiricilərdə potensialın valent və keçiricilik zonasının ortasında yerləşdiyini isbat edir. Başqa sözlə məxsusi yarımkeçiricilərdə

$$E_2 - \mu = \mu - E_1 = \frac{\Delta E_0}{2} \quad (36)$$

Burada ΔE_0 – qadağan olunmuş zolağın enidir.

Əgər biz (36)-da (33) və (34) tənliklərini müqayisə etsək keçiricilik zonasındakı elektronların və valent zonasındakı deşiklərin sayını ümumi tənliklə ifadə edə bilərik:

$$n = \frac{2(2\pi \cdot m^* \cdot kT)}{h^3} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \quad (37)$$

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

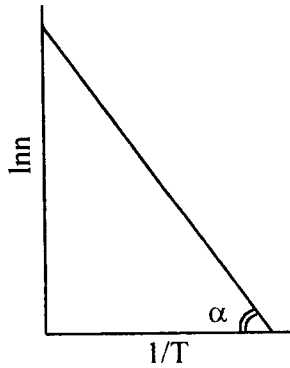
(37) tənliyindən göründüyü kimi yükdaşıyıcıların qatılığı əsasən $e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$ -dən asılıdır ki, buna **Bolsman faktoru** deyilir. Bu asılılıq 37-ci tənliyin loqariflənməmiş şəklindən daha aydın görünür:

$$\ln n = \ln \frac{2(2\pi \cdot m^* \cdot kT)}{h^3} - \frac{\Delta E_0}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (38)$$

Göründüyü kimi $\ln n$ birinci toplanandakı T -nin hesabına nəzərə çarpmayacaq dərəcədə cüzi dəyişir. Şəkil 1.12-də $\ln n$ -nin $1/T$ -dən asılılıq əyrisi verilmişdir. Əyri ordinat oxunu təqribən $\ln \frac{2(2\pi \cdot m^* \cdot kT)^{3/2}}{h^3}$ məsafəsində kəsən, mənfi bucaq əmsallı düz xəttidir. Onun absis oxunda əmələ gətirdiyi bucağın tangensi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta E_0}{2k} \quad (39)$$

Bu tənlik vasitəsilə qadağan olunmuş zolağın eni hesablanır. Lakin bu zaman kimyəvi potensialın qadağan olunmuş zolağın tən ortasında yerləşdiyini nəzərə almaq lazımdır. Bu hal isə yalnız məxsusi yarımkəçiricilərdə və alçaq temperaturalarda ödənilir. Temperatur artdıqca (məxsusi yarımkəçiricilərdə belə) kimyəvi potensialın səviyyəsi keçiricilik zonasına doğru yüksəlir.



Şəkil 1.12. Yük daşıyıcıların temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

Həmçinin yüksək temperaturlarda dəşik və elektronların effektiv kütlələri daha çox fərqlənir. (39) tənliyinin çıxarılışında isə $m_n^* = m_p^*$ və $\mu = \frac{E_1 + E_2}{2}$ istifadə edildiyindən yüksək temperaturlarda bu tənlikdən qadağan olunmuş zolağın eninin hesablanması üçün istifadə etmək düzgün deyildir.

(35) tənliyinin şəklini bir qədər dəyişdirsək,

$$\left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{3/2} = e^{\frac{E_1 + E_2 - 2\mu}{2kT}}$$

alırıq.

Bu ifadəni loqarifmləyib sonra kimyəvi potensialın qadağan olunmuş zolaqdakı səviyyəsini göstərən tənlik almaq olar:

$$\mu = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \quad (40)$$

1.6. Elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı.

Bildiyimiz kimi, xüsusi keçiricilik yükdaşıyıcıların qatılığı və yürüklüyündən asılıdır.

$$\sigma = enu$$

Yarımkeçiricilərdə yükdaşıyıcıları qatılığı, eləcə də onların yürüklüyü özlüklüyündə temperaturdan asılıdır. Nisbətən yüksək temperaturlarda yürüklük mütləq temperaturla tərs mütənasibdir.

$$U = AT^{-P} \quad (41)$$

Burada A–mütənasiblik əmsalıdır. Atomar yarımkeçiricilər üçün $P = 3/2$, müxtəlif yarımkeçirici birləşmələr üçün P-nin qiymətinin nəzəri hesablanması çətindir. Bu çətinlik birləşmədə kimyəvi rabitə növünün dəyişməsilə yürüklüyün temperatur asılılığının da fərqlənməsilə əlaqədardır. Bundan başqa yarımkeçirici birləşmələrin əksəriyyətində bir yox, bir neçə rabitə növü birdən iştirak edir.

Hal-hazırda isə birləşmədə kimyəvi rabitə növlərinin faizini müəyyənləşdirmək özü həlli çətin olan nəzəri problemdir. Yürüklük həmçinin effektiv kütlədən də (tərs mütənasib) asılıdır. Atomar qəfəslər üçün bu asılılıq $U \cong m^{*-5/2}$; ion qəfəsləri üçün isə $U \cong m^{*-3/2}$ ilə ifadə edilə bilər.

Yükdaşıyıcıların qatılığının (37), yürüklüyünün (41) ifadələrini nəzərə alsaq:

$$\sigma = BT^{(3/2-P)} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \quad (42)$$

yaza bilərik. Burada, B (37) və (41) tənliklərindəki temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətdir.

$\Delta E_0 \gg kT$ olduqda (42) tənliyinin ikinci vuruğu birinciyə nisbətən çox-çox sürətlə σ -nın qiymətinə təsir edir. Həmçinin atomar yarımkeçiricilər üçün $P = 3/2$ olduğundan (42) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$\sigma = \sigma^0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$$

Alınmış ifadəni loqarifmləsək, alırıq

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_0}{2kT}$$

Bu, bucaq əmsalı $\text{tg}\varphi = -\frac{\Delta E_0}{2kT}$ olan düz xətin tənliyidir (şəkil 1.12) hansında ki, qadağan olunmuş zolağın enini hesablamaq olar:

$$\Delta E_0 = 2kT \text{tg}\varphi \quad (43)$$

Burada qadağan olunmuş zolağın eni keçiriciliyin temperatur asılılığından tapıldığına görə, ona **termiki qadağan olunmuş zolaq** deyilir.

(43) tənliyinin çıxarılmasında bir çox sadələşmələr apardığımız üçün, o yalnız məxsusi yarımkeçiricilərdə düzgün nəticə verir. Əgər yarımkeçiricidə aktiv qarışıqlar olarsa, onlar müəyyən donor və ya akseptor səviyyələr yaradır və keçiricilikdə iştirak edən yükdaşıyıcıların bir hissəsi də onların hesabına yaranır. Belə hal üçün ümumi keçiriciliyi aşağıdakı kimi göstərmək lazımdır.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} + \sigma_i e^{-\frac{\Delta E_i}{2kT}} \quad (44)$$

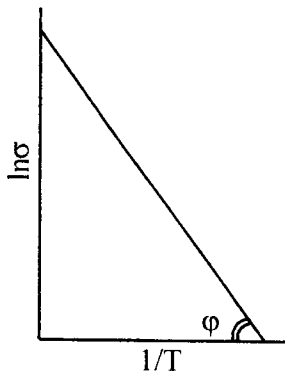
Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

Burada $e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$ məxsusi keçiricilik; $e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}$ qarışıq keçiriciliyi; ΔE_1 – kənar qarışıqların aktivləşmə enerjisini ifadə edir. Nisbətən aşağı temperaturlarda ($\Delta E_0 \gg \Delta E_1$ olduğundan) qarışıq keçiricilik üstünlük təşkil edir.

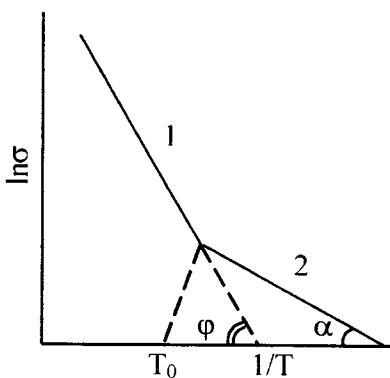
(44) tənliyin loqarifmlənmiş ifadəsi iki sınıq xəttədən ibarət (şəkil 1.14) öyrə verir.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_0}{2kT} \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_1 - \frac{\Delta E_1}{2kT} \cdot \frac{1}{T}$$

Bu sınıq xəttin birinci qolundan termiki qadağan olunmuş zolağın eni $\Delta E_0 = 2ktg\varphi$; ikinci qolundan isə kənar qarışıqların aktivləşmə enerji $\Delta E_1 = 2tg\alpha$ hesablanır.



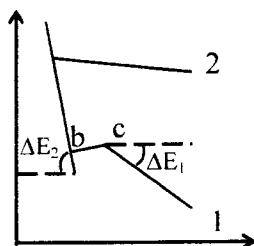
Şəkil 1.13. Məxsusi keçiricinin loqarifması xüsusi keçiriciliyinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı



Şəkil 1.14. Aşqar yarımkəçiricinin keçiriciliyinin loqarifmasının temperaturun tərs qiymətindən asılılığı: 1- məxsusi keçiricilik; 2- aşqar keçiricilik

Burada məxsusi keçiriciliyin başladığı T_0 temperaturu kənar qarışıqların qatılığından asılıdır. Kənar qarışıqların miqdarı çoxaldıqca T_0 -ın qiyməti də artır.

Şəkil 1.14-dəki əyrilərin xarakteri məxsusi keçiricilik başlayana qədər qarışıq yükdaşıyıcıların tükənib qurtarmayan halına müvafiq gəlir. Əgər T_0 temperaturuna kimi bütün kənar qarışıq ionlaşarsa, onda keçiriciliyin temperatur asılılığı əyrisində daha bir sınıma müşahidə edilir (şəkil 1.15). Şəkildə c-b oblastı qarışıq yükdaşıyıcıların qurtardığı sahədir. Bu oblast da qarışıq yükdaşıyıcıların qurtardığı sahədir. Bu oblast da keçiriciliyin dəyişməsinə əsas təsiri yürüklüyün temperaturdan asılılığını göstərir. Yürüklük temperaturdan başqa, həmçinin yükdaşıyıcılarının yayılma mexanizmindən də asılıdır. Yükdaşıyıcılarının yayılması iki mexanizmlə izah edilir.



Şəkil 1.15. Keçiriciliyin temperatur asılılığının nəzəri əyrisi

Bunlardan birincisi yükdaşıyıcılarının ionlar şəklində yayılmasıdır. O, nisbətən aşağı temperatur oblastına aiddir. Bu mexanizm Rezerford təcrübəsindəki α -hissəciklərin yayılmasına oxşayır. Burada elektronların sürətinin artması ilə yayılmanın effektivliyi azalır; sərbəst qaçış yolunun uzunluğu və bununla əlaqədar olaraq yürüklük artır. Yayılmanın ion mexanizmi zamanı yürüklük temperaturdan $U \cong T^{3/2}$ qanunu ilə dəyişir.

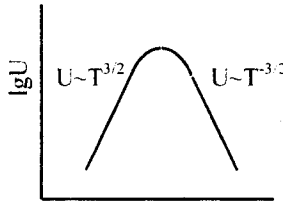
Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

İkinci mexanizm yayılmanın istilik mexanizmidir, bu da nisbətən yüksək temperaturalarda əsas rol oynayır. Belə ki, yüksək temperaturalarda qəfəsin hərəkəti çoxalır və bununla atomlar ətrafındakı elektronların onlardan uzaqlaşması və kristal daxilində yayılması baş verir.

Atomar qəfəslər üçün $P = 3/2$ qiyməti təcrübi olaraq həmişə ödənmir. Bu zaman yürüklüyün temperaturdan daha kəskin asılılığı müşahidə olunur. Əgər yükdaşıyıcılarını yayılmasında hər iki mexanizm iştirak edirsə, onda yürüklüyün temperatur asılılığı aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər.

$$U = aT^{3/2} + bT^{-3/2} \quad (45)$$

(45) ifadəsinin grafik təsviri şəkil 1.16-da verilmişdir. Əyrinin maksimum nöqtəsinin vəziyyəti nümunədəki kənar qarışıqların miqdarından asılıdır, belə ki, qarışıqın qatılığının artması ilə maksimum nöqtə daha yüksək temperatúra tərəfə sürüşür.



Şəkil 1.16. Yürüklüyün temperaturdan asılılığı

Yarımkəçiricilərdə qeyri-aktiv (neytral) qarışıqların yayılma mexanizmi temperaturdan asılı deyil və burada ikinci dərəcəli rol oynayır.

Bütün bu əlavə izahatlarda tanış olduğdan sonra şəkil 1.15-dəki əyrilərin fiziki mənasını aydınlaşdırmaq olar. Şəkildəki 1 düz xəttinin c-b oblastından başlayaraq

keçiriciliyin temperaturdan asılı olaraq əvvəlcə azalması və məxsusi keçiriciliyin başlanması qarışıq yükdaşıyıcıların tükənib qurtardığı ana uyğun gəlir və yükdaşıyıcılar əsasən istilik mexanizmi ilə yayılır. Burada elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılı olaraq azalması yükdaşıyıcıların qatılığının praktiki olaraq sabit qaldığı halda onların yürüklüklərinin kiçilməsi hesabına baş verir. Məxsusi keçiricilik oblastının başlanması ilə elektrik keçiriciliyi yenidən artmağa başlayır. Bu da sistemdə yükdaşıyıcıların qatılığının artması hesabına baş verir. Keçiriciliyin müsbət temperatur əmsalı 2-ci düz xətti, kənar qarışıqların tükəndiyi oblastda yükdaşıyıcıların ion mexanizmi ilə yayıldığına əsas rol oynadığını göstərir. Ona görə də keçiriciliyin temperaturdan asılı olaraq artması bu oblastda da davam edir.

1.7. Yarımkəçiricilərdə kütlələrin təsiri qanunu

Əvvəlki paraqrafda qarışıq və məxsusi yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı izah edilmişdir. Bu zaman qarışıq keçiricilik oblastında qarışıqların əmələ gətirdiyi yükdaşıyıcılardan başqa əsas yükdaşıyıcıların da ola bilməsi ehtimalı nəzərə alınmamışdır. Əslində isə qarışıq keçiricilikdə müəyyən qədər əsas yükdaşıyıcılar da iştirak edir. Çox zaman qarışıq keçiricilikdə iştirak edən əsas yükdaşıyıcılarının miqdarı o qədər az olur ki, praktiki olaraq onlar nəzərə alınmır. Lakin bəzi məsələlərin həllində bunu nəzərə almaq lazım gəlir.

Məxsusi keçiriciliyin tarazlıq halında dəşik və elektronların sayı bərabərdir, yəni $n = p$. Qarışıq yarımkəçiricilərdə bu bərabərlik yalnız vahid zaman ərzində

Yarımkəçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

ionlaşan və rekombinasiya edən atomların sayı eyni olduqda doğrudur. Tutaq ki, qarışıq yarımkəçiricidə donor səviyyə keçiricilik zonasında müəyyən qədər elektron qatılığı əmələ gətirib (şəkil 1.17) və bu elektronlar istənilən anda əvvəlki səviyyəyə qayıda bilər. Bu cür elektronların geyri-donor səviyyəsinə qayıtması nəticəsində keçiricilik zonasındakı yükdaşıyıcılarının sayı azalır. Donor səviyyəsindəki dəşiklər isə elektron tutaraq neytrallaşır, yəni rekombinasiya edir. Sabit şəraitdə müəyyən müddətdən sonra keçiricilik zonasına keçən və geri qayıdan elektronların sayı bərabərləşir, başqa sözlə dinamik tarazlıq yaranır.

Cırlaşmamış qarışıq yarımkəçiricilərin tarazlıq halında, yəni yükdaşıyıcılarının əksəriyyətinin qarışıq və bir qədrinin də əsas qəfəsin atomları hesabına yarandığı halda, aşağıdakı bərabərlik ödənilir.

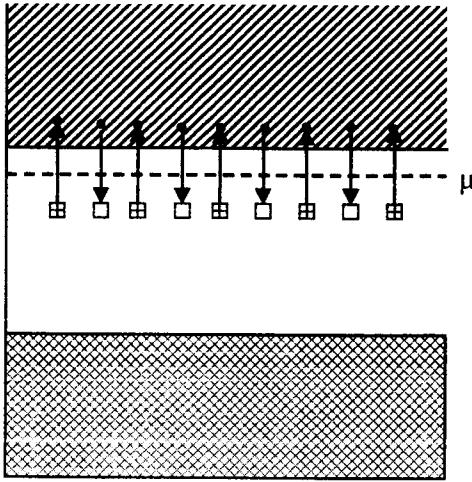
$$np = n_0^2$$

Burada n və p – yarımkəçiricidə əyani müşahidə olunan elektron və dəşiklərin qatılığıdır. n_0 – (37) tənliyi ilə hesablanan məxsusi yarımkəçiricilərdə yükdaşıyıcılarının qatılığıdır. Məxsusi yarımkəçiricilərdə ΔE_0 və m^* sabit və n_0 -ın yalnız temperaturdan asılı olduğunu nəzərə alsaq, onda sabit temperaturda

$$np = n_0^2 = \text{const} \quad (47)$$

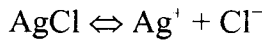
yazmaq olar.

Beləliklə, sabit temperaturda dəşik və elektronların qatılığı hasili sabit kəmiyyət olub məxsusi yarımkəçiricilərdəki yükdaşıyıcılarının qatılığının kvadratına bərabərdir. (47) ifadəsinə şərti olaraq **yarımkəçiricilərdə kütlələrin təsiri qanunu** deyilir. Bu terminin bu cür adlandırılması (47)-ci ifadənin kimyadakı kütlələrin təsiri qanununa bənzəməsidir.



Şəkil 1.17. n-yarımkeçiricilər tarazlıq halında

Doğrudan da kimyadan bildiyimiz kimi, kimyəvi reaksiyalar üçün, məsələn, AgCl-in dissosiasiyası üçün aşağıdakı ifadələri yazmaq olar.



Bu reaksiyanın dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

bərabərdir.

Burada K – sabitdir.

AgCl suda çətin həll olan duz olduğundan, K[AgCl] hasili də sabit olacaqdır, yəni

$$K_n = K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const}$$

yazmaq olar. Burada K_n – **həllolma əmsalı** adlanır.

Yarımkeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat

K_n – sabit olduğundan, əgər tarazlıqda olan AgCl məhlulunda ionlardan birinin qatılığının artırsa, onda digər ionun qatılığı müvafiq miqdarda azalacaq və onların hasili yenə də K_n -a bərabər olacaqdır. Bundan istifadə edərək məsələn, məhlulda xlor ionlarının qatılığını artırmaqla gümüş ionlarının hamısını AgCl şəklində çökdürmək olar. Bu üsuldən miqdarı analizdə geniş istifadə olunur.

Beləliklə, dissosiasiya əmsalının çıxarılışı kütlələrin təsiri qanununa əsaslandığından (47) ifadəsinə də yarımkeçiricilərdə kütlələrin təsiri qanunu kimi baxmaq səhv olmazdı. Yeni yuxarıda dediklərimizi yarımkeçiricilərə tətbiq etmək olar, belə ki, məlum temperaturda elektronların qatılığını artırıbsaq, onda dəşiklərin qatılığı müvafiq surətdə azalacaq və əksinə. İndi, əyani olmaq üçün, fərz edək ki, hər hansı temperaturda dəşiklərin qatılığı 200 və elektronların qatılığı da 200-dür. Onda (47) tənliyinə görə $np = 200 \cdot 200 = 40000$ olacaqdır. İndi yarımkeçiriciyə 300 elektron verən donor qarışıq vuraq. Bu zaman kütlələrin təsiri qanuna görə donorun verdiyi elektronlardan 100-ü dəşiklərlə rekonbinasiya edəcək və nəticədə keçiricilikdə yalnız 200 donor elektronu iştirak edəcəkdir. Keçiricilik zonasında əvvəldən də 200 elektron olduğundan oradakı ümumi elektronların sayı 400-ə çatır. Eyni zamanda valent zonasında rekonbinasiya etməmiş cəmi 100 elektron qalır. Bunların hasili yenə də $np = 400 \cdot 100 = 40000$ -ə bərabər olacaqdır.

II FƏSİL

YARIMKEÇİRİCİLƏR TEXNOLOGİYASININ
ƏSASLARI

Yarımkeçiricinin əsas xarakteristikaları – elektrik və istilik keçiriciliyinin qiyməti, cərəyan daşıyıcıların miqdarı və yürüklüyü, termo e.h.q. və keçiriciliyin tipi və s. onun təmizliyindən asılıdır. Ona görə də yarımkeçiricilər texnologiyasının əsas məsələlərindən biri daha yüksək təmizlikli material əldə etmək üsullarının işlənib hazırlanmasıdır.

Digər tərəfdən elementar yarımkeçiricilər və təbii yarımkeçirici minerallar elm və texnikanın maddəyə və onun xassələrinin məcmuinə olan tələbini ödəmir. Daha yeni və cürbəcür xassələri eyni zamanda özündə cəmləşdirən istənilən şəraitdə işləyə bilən, istilik, şüalanma və başqa xarici təsirdən dəyişməyən maddələrin alınması yarımkeçiricilər texnologiyasının qarşısında duran mühüm məsələlərdən biridir. Bu məsələləri həll etmək üçün daha əlverişli, iqtisadi cəhətdən ucuz alınma üsulları işlənib hazırlamaq tələb olunur. Burada polikristallik maddələr sintez etməklə yanaşı, monokristallar yetişdirilməsi də az əhəmiyyətli deyildir. Monokristal obrazla desək hazır cihaz deməkdir. Maddənin monokristallik şəkildə alınması nəticəsində anizotropiya ilə əlaqədar bir sıra texniki məsələlərin həlli mümkündür. Monokristal yetişdirmək prosesində maddənin eyni zamanda təmizlənməsi də baş verir. Bu da xassələrdə öz əksini tapır.

Yarımkeçiricilər texnologiyasının əsas məsələlərindən biri həm alınmış maddənin kimyəvi tərkibinin, həm də təmizlik dərəcəsinin üzərində nəzarət üsullarının işlənilib hazırlanmasıdır. Əgər biz 10^{-4} – 10^{-9} təmizlikdən danışırıqsa, deməli belə cüzi qarışıqları təyin edə bilən üsulları da işləyib hazırlamalıyıq. Hal-hazırda məlum olan, xüsusilə klassik analiz

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

üsulları bu suallara cavab verməkdə çətinlik çəkir. Ona görə də yeni fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə etmək və onları daha da təkmilləşdirmək, nəhayət yeni, daha dəqiq və daha çox həssas üsullar işləyib hazırlamaq tələb olunur. Bu fəsilə biz yuxarıda üzərində qısa dayandığımız texniki məsələlərin necə həll edilməsi üzərində qısa dayanacağıq.

2.1. Yarımkeçiricilərin alınma üsulları

Yuxarıda dediyimiz kimi elementar yarımkeçiricilərin kifayət qədər tələbləri ödəmədikləri məlum olduqdan sonra mürekkəb, yeni tərkibində iki və daha çox müxtəlif atom olan birləşmələrin alınması tələb olunur. Qısa müddətdə axırncı 10-15 il ərzində on minlərlə yeni yarımkeçirici maddələr alınıb və geniş şəkildə öyrənilmişdir. Bizə məlum olan alınma üsullarını iki yerə bölmək olar:

1. Birbaşa elementlərindən sintez etməklə;
2. Dolayı yolla birləşmələrinə müxtəlif maddələrlə təsir etməklə.

Elementlərdən birbaşa sintez üsulu. Bu üsul öz sadəliyi və alınmış maddənin daha təmiz və istənilən həndəsi formada olması nəticəsində yarımkeçiricilər texnologiyasında geniş istifadə olunur. Üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, alınması nəzərdə tutulan maddənin tərkib elementlərinin kimyəvi formulaya uyğun miqdarda, yəni stexiometrik miqdarda götürüb, birlikdə müəyyən şəraitdə reaksiyaya girməyə məcbur edirik. Bu zaman əsas məsələ başqa کنار qarışıqların və hətta havanın tərkib hissələrinin, xüsusilə oksigenin, həmçinin istifadə olunan qabın materialının reaksiyaya girməməsini təmin etməkdir. Buna görə əksər hallarda qapalı mühitdə havası sorulmuş və ya inert qaz mühitində birləşmə reaksiyasını aparırlar. Buna ampul üsulu da deyirlər. Sintez ampulunu adətən kvarsdan hazırlayırlar. Kvars ampul əvvəlcədən xrom qarışığı və sonra bir neçə dəfə distillə

edilmiş su ilə yuyulduqdan sonra qurudulur və nəhayət spirtlə təmizləndikdən sonra yenidən qurudulur. Sonra analitik tərəzidə çox dəqiqliklə çəkilmiş bəsit maddələr ampulun içinə keçirilir. Bu zaman cığara (kalka) kağızından istifadə etmək məsləhət görülür. İçərisində maddə olan ampul ya xüsusi laboratoriyada yığılmış vakuum qurğuya ya da vakuum posta birləşdirilir. Burada əvvəlcə forvakuum nasosla sistemdə 10^{-2} mm civə sütunu vakuum alındıqdan sonra diffuziya nasosu işə salınır. Adətən bu məqsədlə ÇVL-100 markalı yağla işləyən nasosdan istifadə edirlər. Sistemdə ola biləcək bir sıra asan dona bilən yağ və su buxarlarını tutmaq üçün maye azotla soyudulan tutucular da qoyulmuşdur. Alınmış vakuum dərəcəsini ölçmək üçün sistemə LT-1 və LT-2 markalı lampalar da daxil edilir ki, hansılar ki, VİT-1 markalı vakuumetrlə birləşdirilir. Nəhayət sistemdə 10^{-3} civə sütunu təzyiq yarandıqdan sonra ikinci şkala vasitəsilə alınmış vakuumun dərəcəsini müəyyənləşdirmək olar; adətən bu üsulla 10^{-5} mm civə sütunu tərtibində vakuum almaq mümkündür ki, bu da sintez üçün kifayətdir.

Bəzi hallarda inert qaz atmosferində reaksiya aparmaq lazım gələrsə kranı açmaqla monometrlə istənilən miqdarda inert qaz reaksiya mühitinə daxil etmək mümkündür. Maddə ilə dolu ampulun havasını çıxarmaq məqsədilə onu vakuum sistemə birləşdirdikdən sonra istənilən vakuum yaradılır, sonra kran bağlanır və sonra oradaca ampul nazikləşdirilmiş hissədən qaz-oksigen alovunda kəsilir. Beləliklə, ampul sintez üçün hazırdır. Əgər reaksiyaya daxil olan komponentlərin içərisində uçucu komponent yoxdursa o zaman sintezi bir temperaturlu sintez peçlərində aparırlar. Məsələn, GaSb, InBi, GaTe və s. belə alınmışdır. Əgər komponentlərdən biri və ya bir neçəsi uçucudursa, o zaman sintez üçün bir sıra üsullar təklif edilmişdir: iki temperaturlu sintez, vibrasiya etməklə sintez, əks təzyiq yaratmaqla termodinamik bombalarda sintez,

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

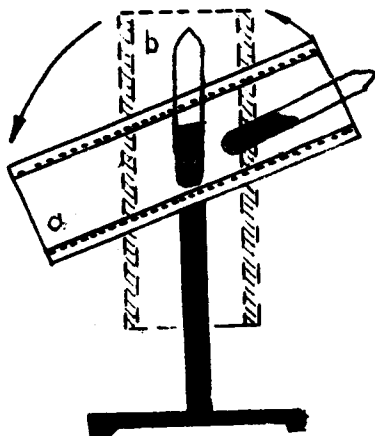
vizual-kombine edilmiş üsul və s. istifadə edilir. Bunlar üzərində qısa da olsa dayanaq.

İki temperaturlu sintez. Bu zaman ya vertikal və ya horizontal peçlərdə yerləşdirilən ampulun vəziyyəti də müvafiq surətdə olmalıdır. Adətən peçlərin birində temperatur o birisindən fərqli götürülür. Uçucu komponentin buxar təzyiqinin temperaturdan asılı olaraq artmasını nəzərə alaraq daha aşağı temperatur seçilir ki, partlayışın qarşısı alınsın. Beləliklə, iki temperaturlu peçdə metalların sulfidləri, selenidləri, fosfidləri, arsenidlərini sintez etmək mümkün olmuşdur. Lakin bu zaman partlayış təhlükəsi var. Buna görə də vibrasiya etdirməklə ampulun içərisindəki maddəni qarışdırmaq təklif edilmişdir.

Bu yolla müəyyən dərəcədə həm partlayışın qarışısı alınır, həm də daha sıx (məsaməsiz) ərinti alınır.

Temperatur artdıqca buxar təzyiqi daha çox artan maddələrin sintezi reaksiya aparılan qabın xarici divarlarında reaksiya gedişi zamanı yarana biləcək dərəcədə təzyiq yaratmağı Fişer təklif etmişdir.

Vizual kombine edilmiş üsulla tərkibində uçucu komponent olan maddə sintez etmək üçün temperaturu idarə oluna bilən birzonalı peç götürülür. Peç 30-45 dərəcə bucaq altında meyilli vəziyyətdə (1) saxlanılır (şəkil 2.1). Peçin temperaturu birdən-birə əmələ gələcək maddənin ərimə temperaturundan 30-50°C yuxarı qızdırılır. Sonra qabaqcadan sintez üçün hazırlanmış uzunluğu 15-20 sm olan ampulaya maddə doldurub, havası sorulduqdan sonra ağzı oksigen-qaz alovunda lehimlənir (bağlanır). Ampul peçə elə salınır ki, onun müəyyən hissəsi xaricdə qalsın və reaksiyanın gedişi tədqiqatçı tərəfindən açıq nəzarət altında saxlana bilsin.



Şəkil 2.1. Vizual kombine edilmiş üsulla sintez sobasının sxemi.

Reaksiya başladıqda ampulun peçdən kənardakı hissəsinə uçucu komponent buxarları toplanır. Ampulun peçdən xaricindəki hissəsini çıxardıb və yenidən peçə daxil etməklə elə vəziyyətdə saxlayırıq ki, buxarlanan və reaksiya sferasına geriyyə qayıdan maye porsiyalar həm maksimum olsun, həm də partlayış yaradacaq dərəcədə artmasın. Lazım gələrsə bu zaman ampulun xarici hissəsini soyutmaq da tələb olunur. Bu qayda ilə proses o vaxta qədər davam etdirilir ki, ampulun peçdən kənardakı hissəsində daha uçucu komponent buxarları minimum miqdardadır. Sonra, tədricən ampul bütünlüklə peçin içərisinə salınır və peç vertikal vəziyyətə (2) gətirilir. Nəhayət 0,5-1 saat müddətində qarışdırmaqla sintez davam etdirilir və soyudulmaya buraxılır. Vizual kombine sintez üsulu ilə 4-6 saat müddətində 10-20 qram tərkibində uçucu komponent olan

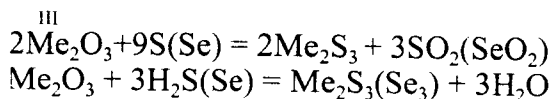
Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

birleşmə alınmışdır. III qrup metalların, nadir torpaq elementlərinin və s. sulfidli birləşmələri bu yolla sintez etmişlər. Halbuki, digər birbaşa elementlərdən sintez üsulu zamanı 1-2 q maddə almaq üçün 5-10 gün vaxt tələb olunur.

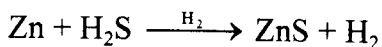
2.2. Dolayı sintez üsulları

Çox zaman çətin əriyən, böyük dissosiasiya təzyiqi yaradan və yüksək kimyəvi aktivliyə malik olan, yüksək temperatur şəraitində parçalanan maddələrin alınmasında dolayı sintez üsullarından istifadə edirlər. Bu üsulları iki qrupa bölmək olar: *a) mübadilə reaksiya üzrə aparılan üsullar;* *b) termiki parçalanma ilə əlaqədar üsullar;* eyni zamanda hər iki tip reaksiyadan birgə istifadə etməklə aparılan üsullar da mümkündür.

Məsələn, sulfidləri, selenidləri almaq üçün onların oksidlərinin üzərindən, ya elementar kükürd və selen buxarlarını keçirməklə, ya da H_2S və H_2Se buraxmaq lazımdır:

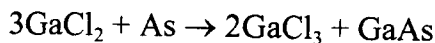


Sink buxarı ilə H_2S buxarlarını hidrogen axınında 800-1000°C şəraitdə qızdırdıqda ZnS alınır.

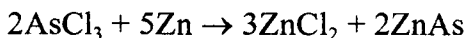


Bu üsulla kadmiumun selenid və telluridini də almaq olar.

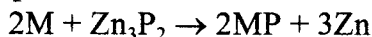
Fosfid və arsenidləri almaq üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarından istifadə edilmişdir.



və ya



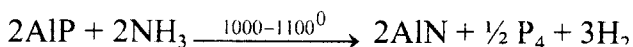
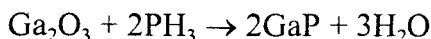
Fosfidləri, həm də Al, Gd və ya Zn-in sink fosfidlə reaksiyasından almaq olar.



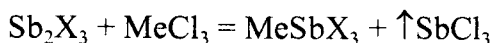
burada M = Al, Gd, Zn

Bu reaksiya arqon mühitində aparılır ki, bir tərəfdən sinkin buxarlarını ayırsın, digər tərəfdən isə oksidləşməyə imkan verməsin. Bu yolla AlP 1000-1100°C-də 30 dəqiqə müddətində, GaP-də 800°C, 12-24 saat və ZnP 700-800°C-də, 24-48 saat müddətində alınır.

Oksidləşmə və reduksiya reaksiyaları üzrə fosfidlər və nitridlər də almaq olar.

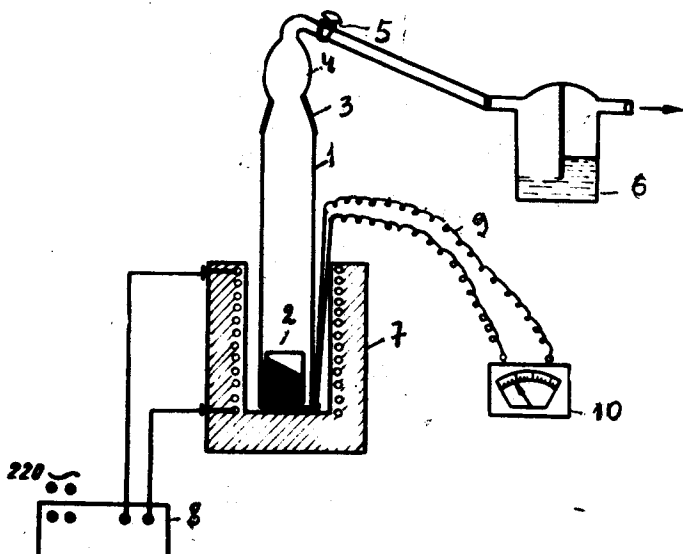


Çətin əriyən bəzi üçlü birləşmələri, çətin əriyən hallogenli birləşmələrinə aid olan əriyən metal sulfid, selenid və telluridlərinin təsiri ilə almaq mümkün olmuşdur. Məsələn,



burada X = S, Se, Te, Me = Ga, In, Ln.

Bəzən sintezdən sonra monokristal almaq mümkün olmuşdur. Bunun üçün şəkil 2.2-də göstərilən qurğudan istifadə edilir: kvarsdan hazırlanmış reaktora (1), 3 və 3 şliflər vasitəsilə 4 örtüyü (pireks və ya molibden şüşədən düzəldilir) germetik bağlanır: reaksiya zamanı reaktorla örtük rezin halqalar vasitəsilə 5-ci tutacaqlarla bərkidilir ki, bir-birindən aralanmasınlar.



Şəkil 2.2. Dolayı yola aparılan qurğunun sxemi.

1. Kvars reaktor,
2. Stəkan,
3. Şlif,
4. Örtük,
5. Tutacaqlar,
6. Vakuum kran,
7. Tişşenko cihazı,
8. Peç,
9. Şəbəkə,
10. Millivoltmetr

Su nasosu Tişşenko cihazı ilə (7) və kran vasitəsilə (6) qurğuya birləşdirilir. Sintez üçün, başlanğıc xlorid və sulfid birləşmələri stexiometrik miqdarda hesablanaraq kvardsan və ya stekloqrafitdən hazırlanmış stəkana (2) doldurulur. Sonra sistem şliflərin arxasından reaktora salınmış boru vasitəsilə spektral təmiz arqonla əvvəlcə yuyulur və sonra doldurulur. Sonra vakuum kran (6) bağlanır və şlanq çıxarılaraq şliflər bir-birinə kip olaraq birləşdirilir; rezin halqalar vasitəsilə reaktor və kalpak birləşdirilir. Peç (8) vasitəsilə reaktor qızdırılır. Reaksiya başlayanda işə su nasosu işə salınır (7) və (6) arasının havası sorulduqdan sonra vakuum kran (6) açılır.

Proses o vaxta kimi davam etdirilir ki, daha hava qabarcıqları (7) çıxmasın. Sonra kran (6) bağlanır və stəkandakı (2) maddə ayrılır. Beləliklə $A^{III}-B^V-C_3^{VI}$ tipli arsenidlər, stibitlər və bismutitlər sintez etmək mümkün olmuşdur. Yarımkəçirici maddələrin sintezi üsulları və onun təsnifatı Viqdaroviç və Katesskiy tərəfindən geniş şəkildə ədəbiyyatda verilmişdir.

Orada 120 adda biblioqrafiya təklif edilir: alınma üsulları reaksiyanın gedişi mühitindən asılı olaraq nəzərdən keçirilir.

2.2. Yarımkəçirici maddələrin təmizlik dərəcəsi

Əvvəlki fəsilə dediklərimizdən aydın olur ki, yarımkəçirici maddədə təmizliyin böyük əhəmiyyəti vardır. Aydındır ki, elmə son zamana qədər məlum olan kimyəvi təmiz maddələr yarımkəçiricilik texnologiyasının tələblərini tam ödəyə bilmir. Məsələn, təmiz yarımkəçiricinin əgər qadağan olunmuş zonasının eni 1 eV olarsa, otaq temperaturunda 1 sm³ olan 10²³ atomdan təxminən keçiricilik zonasında 10¹¹ elektronu olmalıdır. Əgər aşqarların konsentrasiyası 10¹¹ at.% olarsa və hər atom aşqar bir elektron keçiricilik zonasına verərsə o zaman cəmi $10^{23}/10^{12} = 10^{11}$ atom aşqar 10¹¹ elektron keçiricilik zonasına verir. Bu öz növbəsində təmiz yarımkəçiricinin başlanğıcında keçiricilik zolağından elektronlarına bərabər olar. Buradan məlum olur ki, yarımkəçiricinin aşqarlara qarşı həssaslığı orta hesabla 10⁻¹⁰ at.% hüdudunda olmalıdır. Çünki, qadağan olunmuş zonanın enini və onun işlədilmə şəraitini dəyişməklə bu rəqəmi dəyişmək olar. Buradaca qeyd edək ki, belə təsirlik bütün tətbiq sahələrində tələb olunmur. Məsələn, termoelektrik generatorların, termostatlar və s. istehsalında yüksək təmizlik

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

tələb olunmadığından bu məqsədlər üçün yüksək təmiz maddələrin işlədilməsi iqtisadi cəhətdən əlverişli olmazdı. Lakin, p və n keçid prinsipi əsasında yaranan diodlar, tranzistorlar, optiki kvant generatorları və s. üçün yüksək təmizlikli materiallar tələb olunur. Bəzən aşqar vurmaq üçün daha yüksək, yəni ultra təmiz maddə tələb olunur. Buna görə də hal-hazırda xüsusi təmiz maddələri cədvəldə göstərilən siniflərə bölmək lazım görülmüş və yeni təmizlik nişanələri ümumittifaq standartı kimi təsdiq edilmişdir.

Cədvəl 2.1

Xüsusi təmizlikli maddələrin sinifləri

Markalar		Zolağın rəngi	Əsas maddənin miqdarı, %-lə	Təyin edilən qarışıqların miqdarı, %-lə
Təmizlik sinfi	Vergüldən sonrakı doq- quzluqların sayı			
A	1	Palıd	99,9	10^{-1}
-	2	Boz	99,99	10^{-2}
B	3	Göy	99,999	10^{-3}
-	4	Mavi	99,(9) ₄	10^{-4}
-	5	Tünd yaşıl	99,(9) ₅	10^{-5}
-	6	Açıq yaşıl	99,(9) ₆	10^{-6}
C	7	Qırmızı	99,(9) ₇	10^{-7}
-	8	Çəhrayı	99,(9) ₈	10^{-8}
-	9	Narıncı	99,(9) ₉	10^{-9}
-	10	Açıq sarı	99,(9) ₁₀	10^{-10}

Cədvəl 2.1-də 3 sinif təmizlik qəbul edildiyi görünür. A sinfinə əsas maddə miqdarı 99,9 və 99,99 olan iki qrup təmizliklə olanlar daxildir. Bu A1 və A2 ilə işarə edilir. A sinfi, rəqəm isə vergüldən sonra olan doqquzların sayını göstərir.

Sonra B təmizlik sinfinə daxil olan maddələr gəlir ki, buraya 4 təmizlik dərəcəsi daxildir: B3, B4, B5, B6, yəni bu sinfə daxil olan maddələrin ən «çirkəli» 99,999 əsas maddə olanı, ən təmiz isə 99,999999 əsas maddə olan təmizlik dərəcəsi olanıdır. Nəhayət, C sinfinə 4 təmizlikli maddələr daxildir. C7, C8, C9 və C10.

Hər bir təmizlik dərəcəsinə müvafiq rəngdə zolaq seçilmişdir ki, bu da 2-ci cərgədə göstərilir. Məsələn A1 təmizliyə palıd, B4-də mavi, C10 açıq sarı və s. uyğun gəlir. Bəzi hallarda xüsusi təmizlikli maddələrin qablarının üzərində ancaq rəngli zolaq verilir və təmizlik dərəcəsi göstərilmir; belə olduqda təmizlik dərəcəsi cədvəldən tapmaq lazım gəlir.

B3-B6 və C7-C10 sinifləri ancaq təyin edilə bilən qarışıqların miqdarına görə təyin edilir. Lakin Mendeleyev cədvəli elementlərinin hamısının təyin etmək qeyri-realdır. Buna görə də belə qarışıqları əsasən təyin edilən qarışıqların cəminin miqdarı ilə göstərməklə texniki şərtlər də verirlər; Onlar təqribən cəmi 10-20 element miqdarında olurlar.

B sinfindən başlayaraq təmizlik dərəcəsinin bir tərtib artırılması maddənin hazırlanma qiymətini 10-100 dəfə çoxaldır. Buna görə də bəzi hallarda maddəyə lazım olunandan yüksək tələb qoymaq lüzumsuzdur və artıq xərcə səbəb ola bilər.

2.3. Qeyri-üzvi yarımkeçirici maddələrin təmizlənmə üsulları

Xüsusi təmizlikli maddələr almaq üçün texnoloji prosesdə aşağıdakı şərtləri gözləmək lazımdır:

1. Başlanğıc maddə polimetallik olmamalı və alınma texnologiyası seçici olmalıdır, yəni kəskin ayrılma sərhəddi olan üsullardan istifadə edilməlidir.

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

2. Texnoloji proses elə şəraitdə aparılmalıdır ki, əlavə məlumatlar üçün işlənən materiallar, proses aparılan aparatın materialı, hava, həlledici və s. ilə maddəyə əlavə aşqar vurulmasın.

3. O istehsalatdakı su işlədilir, görək su xüsusi seçicilikli iondəyişdirici qətranlarla dərin təmizlənsin.

4. Xüsusi təmiz maddəni müəyyən miqdarlarda polimerlərdən hazırlanmış qablarda ağzı bağlı şəkildə satışa göndərmək və s.

Beləliklə, istehsalatı elə təşkil etmək lazımdır ki, mümkün qədər təmiz maddə alınsın. Əksəriyyət hallarda isə maddəni alandan sonra təmizləmək tələb olunur. Təmizləmə metodlarına keçməzdən əvvəl aşqarların paylanma əmsalını nəzərdən keçirək. Paylanma əmsalı nədir?

Əgər hər hansı bir A maddəsi iki bir-birindən praktiki həll olmayan mayelərdə sabit temperaturda həll olursa bu zaman həll olan maddənin konsentrasiyası nisbətən sabit kəmiyyətdir və **həllolma əmsalı** adlanır.

$$K_{A/B} = \frac{C_A}{C_B}$$

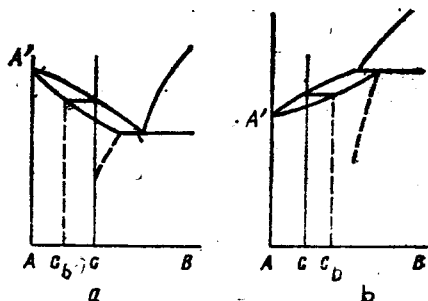
K - paylanma əmsalı, C_A və C_B sabit T temperaturunda A və B-nin müvafiq surətdə həll olmasıdır. Paylanma əmsalına müvazinət halı kimi də baxmaq lazımdır. Yarımkeçiricilərdə aşqar maddələrin həll olması paylanma qanununa tabe olur. Bu qanun təmizlənmənin əsasını təşkil edir.

Aşqarın ərinti və onunla müvazinətdə olan bərk fazalar arasında paylanmasının əsası da paylanma qanunu $K = \frac{C_{\text{bərk}}}{C_{\text{maye}}}$

üzrə paylanma əmsalı ilə müəyyənləşir.

Burada $C_{\text{bərk}}$ - aşqarların bərk fazalardakı qatılığıdır; C_{maye} - aşqarın maye fazadakı qatılığıdır. K-nin qiyməti vahiddən kiçik və ya böyük ola bilər.

Əgər $K < 1$ olarsa, bu zaman qarışıq əsas maddənin ərimə temperaturunu aşağı salır ki, bu da əksəriyyət bərk məhlullarda təsadüf edilən haldır. Şəkil 2.3-də bu tip bərk məhlulun diaqramı verilmişdir. Göründüyü kimi A' təmiz A maddəsinin ərimə temperaturu, $A'E$ əyri üzrə isə A maddəsinə B aşqarını əlavə etdikdə ərimə temperaturunun aşağı düşməsinə göstərir. Əgər C tərkibə uyğun maye götürsək və ona müvazinətdə olan bərk maddənin tərkibini müəyyənləşdirsək biz bərkdə olan qarışığın konsentrasiyasını (qırıq xətlərlə) tapa bilərik. Göründüyü kimi K -nın qiyməti vahiddən kiçikdir. Şəkil 2.3-də (b) isə dediyimiz əməliyyatı əsas komponentin ərimə temperaturunu qaldıran qarışığın iştirakı ilə yerinə yetirsek görəcəyik ki, K -nın qiyməti vahiddən böyükdür. Yəni aşqarın konsentrasiyası (qırıq xətlərlə) bərk fazada daha çoxdur, nəinki maye fazada.



Şəkil 2.3. Yarımkəçirici –aşqar diaqramı.

- a) aşqar yarımkeçiricinin ərİMə temperaturunu aşağı salır
b) aşqar yarımkeçiricinin ərİMə temperaturunu artırır

Beləliklə K -nın qiymətinin vahiddən kiçik və ya böyük olmasını təmizlənmənin düzgün aparılması üçün əsasdır. Belə ki, əgər $K < 1$ -dən olarsa, o zaman əsas qarışıq həmişə maye

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

fazaya yığılacaq və zolağın hərəkəti istiqamətində nümunənin ucuna toplanacaq. Təmizlənmənin sonunda maye zonasının hərəkəti istiqamətindəki uc qarışıqlarla zəngin olduğundan kəsilib götürüləcək.

$K > 1$ olduqda isə, əksinə, «qarışıq» bərk fazaya toplanır və zolağın hərəkəti istiqamətinə əks tərəfindəki uc daha çirkli hissə kimi kəsilib atılır.

Təmizlənmə üsulları öz mahiyyəti etibarilə monokristallar yetişdirməklə çox əlaqəli olduğundan onların bir yerdə nəzərdən keçirilməsi məsləhətdir.

Bəzi hallarda birbaşa elementlərindən sintez zamanı belə təmiz monokristallik nümunələr tədrici soyutma zamanı və ya vibrasiya ilə sintez zamanı da alınır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zamanında da monokristallar alınır. Bu sahədə xüsusilə elektrokimyəvi reduksiya olduqca perspektivdir. Belə ki, bəzən məhlulun və ya ərintinin elektrolizi zamanı katodda monokristallar alınır.

Parçalanma zamanı da bəzi hallarda təmizlənmə gedir və hətta monokristallar da alınır. Məsələn, monogermanın GeH_4 termik dissosiasiyasından germanium, bor 3 – xloriddən isə bor monokristallarını almaq mümkündür.

2.4. Monokristal yetişdirmənin üsulları

Yarımkeçiricilər texnologiyasında nümunələrdən monokristal şəklində istifadə edildikdə daha yüksək nəticələr alınır. Hətta bəzən monokristalın özü birbaşa cihazın müəyyən hissəsini əvəz edə bilər. Bu bəzi monokristallarda müxtəlif effektlərin qabarıq şəkildə özünü göstərməsi ilə əlaqədardır.

Süni surətdə alınmış monokristallar öz təbii nümayəndələrini müvəffəqiyyətlə əvəz edir və təmizliyinə, kamilliyinə

və s. görə çox zaman daha üstün olurlar. Bundan başqa süni monokristalların tərkibini (xassələrini) texnikanın tələbatına uyğun olaraq dəyişdirmək mümkündür. Hal-hazırda yüzrlərlə monokristallik maddələr bilavasitə istifadə edilir. Məsələn, onlardan p və n keçidli germanium və silisium monokristalları diod və triodlarla, çoxsaylı yarımkeçirici kristallik təbəqədə, tranzistorlarda yaddaş elementləri kimi, hesablayıcı maşınlarda nadir torpaq elementləri vurulmuş flüorit və rubin kristalları, lazer və mazerlərdə tətbiq edilir. Kitabın sonrakı fəsillərində ayrı-ayrı monokristallik yarımkeçirici nümunələrin necə alındığı və harada işlədildiyi göstərilmişdir.

Monokristal yetişdirmə üsullarını üç hissəyə bölmək olar: *ərintidən, məhluldan və buxar fazasından*. Bundan başqa bəzi maddələrin monokristallarını *plazma şəraitində* də alırlar. Bu üsullardan hansının yararlı olması ilkin maddənin fərdi xüsusiyyətlərindən: ərimə temperaturu, buxar elastikiyyəti, paylanma əmsalı və s. asılıdır.

1. Ərintidən monokristal alınması. Məlumdur ki, maddələr bərk və onunla tarazlıqda olan maye müxtəlif miqdarda həll olur. Məhz ərintidən monokristalın alınması da buna əsaslanmışdır. Bir-birinə toxunan və tarazlıqda olan bərk və maye fazalarda həll olmuş kənar qarışıqların nisbəti sabit kəmiyyət olub, **paylanma əmsalı** adlanır.

$$K = \frac{C_{\text{bərk}}}{C_{\text{maye}}}$$

Burada C_b – bərk fazada kənar qarışıqların qatılığı; C_m - maye fazada kənar qarışıqların qatılığıdır. Bundan başqa kənar qarışıqın təbiətindən asılı olaraq ilkin maddənin ərimə temperaturu bəzən aşağı düşür, bəzən də yuxarı qalxır (şəkil 2.3).

Birinci halda kənar qarışıq maye fazada çox, bərk fazada isə az həll olur, yəni $C_m > C_b$ olduqda, onda uyğun olaraq $K < 1$;

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

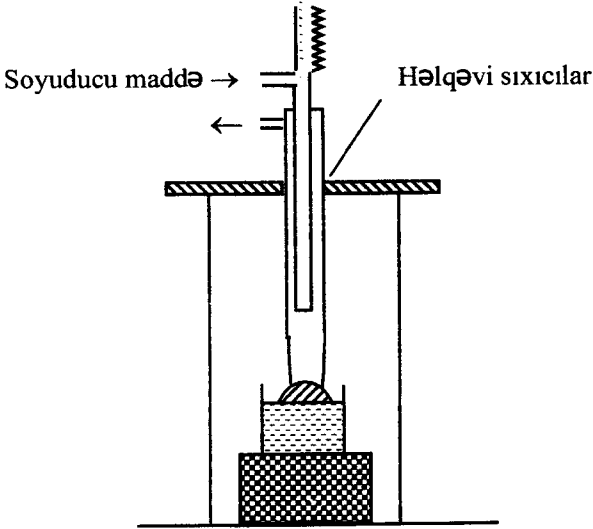
ikinci halda isə $C_m < C_b$ və $K > 1$ qiymətlərini alır. $K > 1$ halında ərintidən kristallaşan bərk fazanı kənar etsək onda kristallar daha çirkli olacaq, ərinti isə tədricən təmizlənməyə başlayacaq. $K < 1$ olduqda isə əksinə ərintidən çəkilən bərk faza ərintiyə nisbətən təmiz olur. Beləliklə, əgər biz maye fazadan çəkməklə onu tamam kristallaşdırsaq, alınmış kristal boyu çirklilik dərəcəsi də müxtəlif olacaq. K -nın qiymətini bilərək kristalın daha çirkli ucunu kəsib atmaqla və yerdə qalan nümunənin yenidən bu üsulla bir neçə dəfə əridib kristallaşdırmaqla yüksək təmizlik dərəcəsinə malik monokristallar almaq olar.

a) Ərintidən monokristal çəkmə üsulu. Nakken, Çoxralski və Kironulosun işləri əsasında ərintidən monokristal çəkmənin hazırkı müasir variantı yaradılmışdır. Bu üsulların mahiyyəti ərintiyə salınmış kristallaşma mərkəzi rolunu oynayan rüşeym monokristalın ərintidən uzaqlaşdırılması ilə onun böyüməsinə əsaslanır. Əgər rüşeym kimi maddənin monokristalı yoxdursa, o zaman bir neçə kristaldan ibarət başlanğıc götürmək olar. Çoxralski təklif etmişdir ki, monokristallıq rüşeym əvəzinə ərinti kapilyar boruya çəkilir ki, bu zaman o monokristal şəklində kristallaşır. Bu üsul xüsusilə metallardan monokristal almaqda daha əlverişlidir. Metodun prinsipial sxemi şəkil 2.4-də verilmişdir.

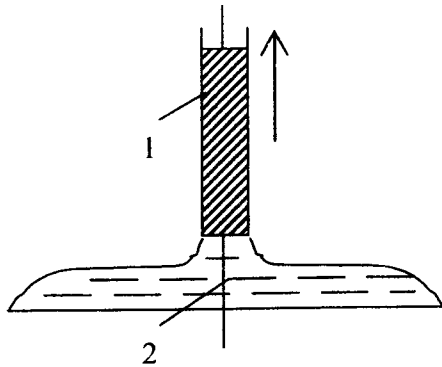
Ərintiyə (1) salınmış rüşeym kristal (2) müəyyən sürətlə mexanizmin (3) köməyiylə vertikal istiqamətdə yuxarıya çəkilir. Bu zaman ionlanmış rüşeym kristal ərintiyə nisbətən soyuq olduğundan özü ilə bərabər müəyyən miqdarda maye sütunu qaldırır (şəkil 2.5). Burada maye və bərk fazaları bir-birindən ayıran səth əmələ gəlir ki, ona da **kristallaşma sərhəddi** deyilir. Kristallaşma sərhəddi arxasınca yaranan maye sütununun hündürlüyü ərintinin nə dərəcədə artıq qızdırılmasından asılıdır.

Kristallaşma sərhəddindən istilik ayrılması rejimi kristallaşmanı idarə edir, ona görə də kristallaşma sərhəddinin

formasını monokristal yetişdirmə sürətinə və onun keyfiyyətinə böyük təsir göstərir.



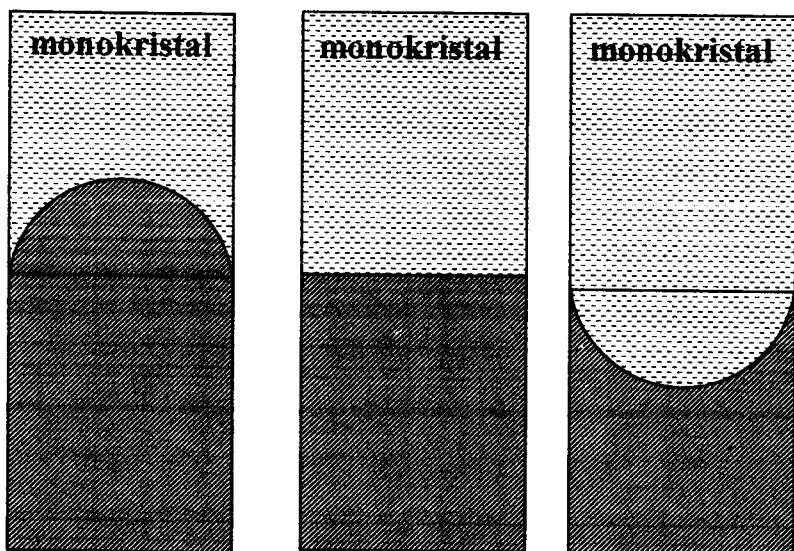
Şəkil 2.4. Ərintidən dartmaq yolu ilə kristalların yetişdirilməsi.



Şəkil 2.5. Çəkilmə üsulunda kristallaşma sahəsi

Yarımqeçirici texnologiyasının əsasları

Şəkil 2.6-də kristallaşma sərhəddinin müxtəlif formaları verilmişdir. Burada qabarıq (a) ərinti səthində daha soyuq xarici səth kristal sıxır və nəticədə qüvvətli daxili gərginlik yaranır ki, o da dislokasiyalar yaranmasına (kristal mərkəzlərin yerini dəyişməsinə) səbəb olur. Buna görə də əlavə qızdırmaq tələb olunur ki, bu da kristallaşma sərhəddini dəyişir və azacıq çökük (c) müstəvi formasına salır.



Şəkil 2.6. Kristalın çəkilməsində kristallaşma sərhəsinin müxtəlif forması.

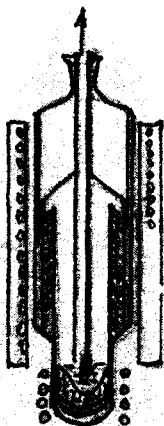
Kristal, müxtəlif kristallokimyəvi ox istiqamətində, xüsusilə istilik keçiriciliyə görə anizotrop kristallarda, istiliyi yaxın keçirən ox istiqamətdə göyərəcəkdir. Buna görə temperatur qradientinin bərabərləşdirmək məqsədilə kristal öz oxu ətrafında fırladırlar.

Ümumiyyətlə Çoxarlski üsulu ilə monokristal yetişdirmənin müvəffəqiyyətlə aparılması aşağıdakı şərtlərə riayət etməyi tələb edir.

- I. Paylanma əmsalı $K < 1$ olan maddələrdən monokristal aldıda kristallaşma sərhəddinə yaxın olan maye fazada qarışıqlar artır. Buna görə qarışıqları ərintinin daxili dərinliklərinə keçirtmək tələb olunur. Bunun üçün təbii diffuziya və konveksiya kifayət etmədiyindən bütün ərintinin qarışdırılması zəruridir.
- II. Məlumdur ki, kristallaşma sərhəddi arxasınca yaranan maye sütunun hündürlüyü ərintinin nə dərəcədə artıq qızdırılmasından asılıdır. Lakin bu zaman maye sütunun hündürlüyü artdığından kristallaşma sərhəddində toplanmış qarışıqların təmizlənməsi çətinləşir. Buna görə də həmişə artıq qızdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilməlidir.
- III. Bərk fazada diffuziyanın minimum olması təmin edilməlidir. Kristallaşma sərhəddində yaxın bərk faza ərintinin temperaturuna yaxın dərəcədə temperatura malikdir. Bu isə bərk fazada qarışıqların diffuziyası sürətinin yüksəldilməsinə səbəb ola bilər.

Nəticədə kristalda qarışıqların artması müşahidə edilə bilər. Buna görə də yetişməkdə olan monokristalı inert qaz axını ilə soyutmaq tələb olunur, xüsusilə böyük diametrli monokristallar alan zaman inert qazla soyutmaq vacibdir.

Əgər maddə asan uçucudursa, monokristal çəkilməsinə ağzı lehimlənmiş ampulda aparılır. Bu məqsədlə maye metalla (Ge-da) kip örtülmüş qablardan da istifadə etmək olar (şəkil 2.7). Birinci halda ərintiyə salınmış rüşeym kristalı maqnit selinin köməyiylə qaldırmaq mümkündür.



Şəkil 2.7. Uçucu maddələrin monokristallarının ertilməsi.

Bu üsulla çəkilmiş monokristal boyu kənar qarışıqların paylanmasını hesablamaq olar. Bunun üçün fərz edək ki, yuxarıda göstərilən I şərt ödənilir, yəni kənar qarışıqlar qarışdırma hesabına ərində bərabər paylanır və diffuziya ilə bərk fazaya keçə bilmir. Əgər ərindənin əvvəlki kütləsi kənar qarışıqların ərindələrindəki ilkin qatılığını C ilə işarə etsək, onda kənar qarışıqların kristal çəkməmişdən əvvəlki miqdarı C_m olar. Bərk fazadakı qarışıqların qatılığını C_b ilə götürək,

$C = \frac{C_b}{C} < 1$ halına (şəkil 2.3 a) baxaq. Temperaturu azacıq aşağı

saldıqda ərindədəki qarışıqların qatılığı dc qədər artır və $c+dc$ olur. Eyni zamanda dm miqdarda bərk maddənin kristallaşması ərindənin kütləsi $m - dm$ kimi azaldır. Bu zaman qarışıqların ərindədəki miqdarı $(c+dc)(m-dm)$ qədər, kristaldakı miqdarı isə $c_b dm$ olar. Kənar qarışıqların ümumi miqdarının sabitliyindən aşağıdakı tənliyi yazmaq olar.

$$(c + dc)(m - dm) + c_b dm = c_m$$

Tənlikdə olan cdm hasili sonsuz kiçik olduğundan, onu atmaq olar. Onda yazarıq:

$$mdc - cdm + C_b dm = 0$$

tənliyi məchula görə qruplaşdırsaq:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dc}{C - C_b}$$

alırıq.

Bu tənliyin başlanğıc və kristallaşmanın istənilən ani intervalında inteqrallayaraq:

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = \int_{C_0}^C \frac{dc}{C - C_b}$$

və ya

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{C_0}^C \frac{dc}{C - C_b}$$

Axırncı tənliyin sağ tərəfindəki inteqralı açmaq üçün C_b -nin C -dən asılılığını bilməliyik, həqiqi real sistemlər üçün bu asılılıq məlum deyil, lakin yarımkəçiricilərdə müşahidə edildiyi kimi kənar qarışıqların həllolması cüzi olduqda, bunu xətti asılılıq kimi götürmək olar. Doğrudan da həllolma çox az olduqda şəkil 2.3 a-dakı likvidus və solidus əyrilərini düz xətt kimi götürmək olar (şəkil 2.8). Onda $\triangle AA'B'$ və $\triangle AA''B''$ üçbucaqlarının, eləcə də $\triangle AA'C'$ və $\triangle AA''C''$ üçbucaqlarının oxşarlığından aşağıdakı nisbətləri qurmaq olar.

$$\frac{A'B'}{A''B''} = \frac{AA'}{AA''}$$

və

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

$$\frac{A'C'}{A''C''} = \frac{AA'}{AA''}$$

buradan

$$\frac{A'B'}{A''B''} = \frac{A'C'}{A''C''}$$

Şəkil 2.8-dan göründüyü kimi axırınıcı tənliyi

$$\frac{C'_b}{C_b} = \frac{C'}{C''} = \text{const}$$

kimi yazmaq olar. Buradan da

$$\frac{C_b}{C} = KC_b = KC$$

alırıq ki, bu da yuxarıda yazdığımız tənliyin düzgünlüyünü isbat edir. Onda inteqralın sağ tərəfini aşağıdakı kimi açırıq:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{C_0}^C \frac{1}{C - C_K} dC = \int_{C_0}^C \frac{dC}{C - KC} = \frac{1}{1-K} \ln \frac{C}{C_0}$$

və ya

$$(1-K) \ln \frac{m}{m_0} = \ln \frac{C}{C_0}$$

$$\left(\frac{m}{m_0} \right)^{1-K} = \frac{C}{C_0}$$

Burada $C = \frac{C_b}{K}$ olduğunu nəzərə alsaq:

$$C_b = KC_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{1-K}$$

Burada m_0 başlanğıc götürülən maddənin miqdarıdır. Onu vahid qəbul edib, tənliyi daha da sadələşdirmək olar.

$C_b = KC_0 m^{1-K}$, burada $1-m = m_b$ olduğundan

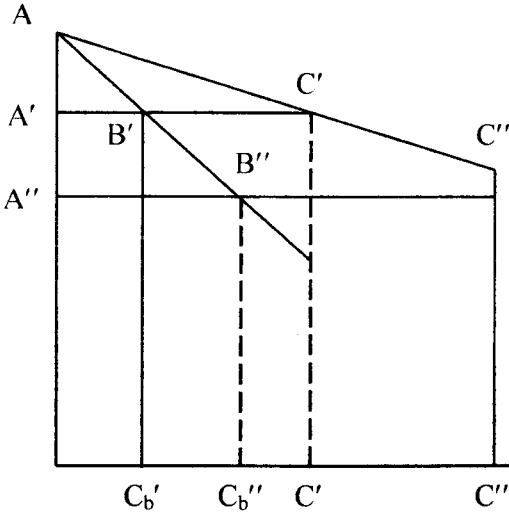
$C_b = KC_0 (1-m_b)^{1-K}$ yazmaq olar.

Bu tənliyi $K > 1$ halı üçün də çıxarmaq olar. Onda tənlik

$$C_b = KC_0 (1-m_b)^{K-1}$$

şəklinə düşər.

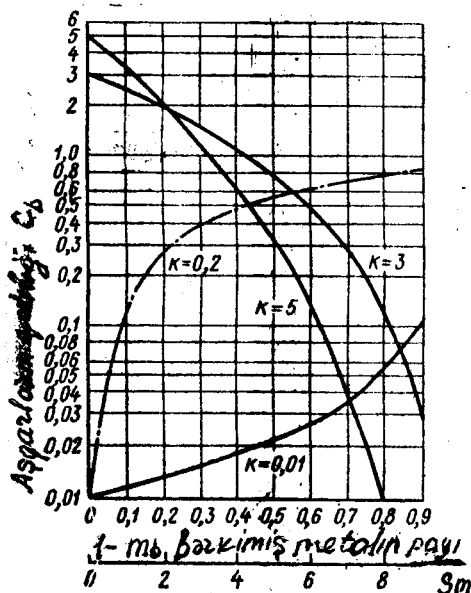
Axıncı tənliyin doğrudan da bu cür olacağını şəkil 2.3 a-
dan istifadə edərək asanlıqla çıxara bilərik.



Şəkil 2.8. $C_b=kC$ asılılığının əsaslandırılması

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

Şəkil 2.9-dan və çıxarılan tənlikdən istifadə edərək ərintidən çəkilmiş monokristalın istənilən nöqtəsində kənar qarışıqların miqdarını hesablamaq olar. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, tənliklər çıxarılarəkən qarışığın miqdarından asılı olaraq monokristalın sıxlığının onun uzunluğu boyunca dəyişməsi nəzərə alınmamışdır.



Şəkil 2.9. Nümunənin uzunluğu boyunca aşqarların yayılma əyriləri (bütün əyrilər üçün $C_0=1$)

b) Ərintinin istiqamətli kristallaşdırılması. Əgər istiqamətlənmiş kristallaşma şaquli istiqamətdə aparılırsa Bricman və Stokbarqer, maili istiqamətdə aparılırsa Çalmers üsulu adlanır. Əslində bu üsulu ibtidai formada olsa da ilk dəfə Tamman, Obreimon və Şubnikov təklif etmişlər.

Üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, ərinti müəyyən temperatur fərqi olan zonadan keçdikdə soyuyaraq kristallaşır. Bunun üçün cürbəcür formaya malik olan küvetlər götürülür ki, mümkün qədər bir kristal mərkəzi yaransın. Sonra həmin küvetləri müstəqil idarə olunan iki sargılı peçdə müəyyən sürətlə hərəkət etdirərək monokristal alırlar. Bu zaman aşağıdakı şərait öyrənilmişdir.

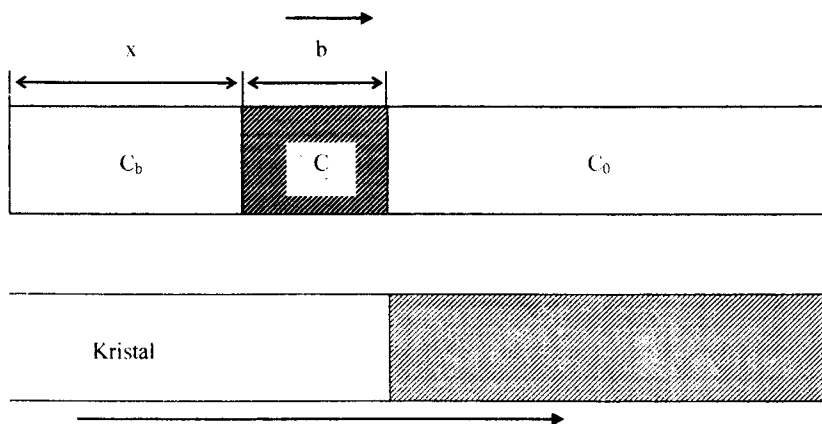
- I. Monokristal alınması zamanı ilk növbədə daha az və yaxşı olar ki, bir kristal mərkəzi yaransın. Bu məqsədlə küvetin hərəkətsizliyi, temperatur fərqlinin sabitliyi və kəskinliyi, küvetin formasının uyğun seçilməsi tələb olunur.
- II. İsti zona ilə soyuq zonanın temperaturuları təxminən ərimə nöqtəsindən müvafiq surətdə $30-60^{\circ}\text{C}$ yuxarı və aşağı olmalıdır.
- III. Küvetin hərəkət sürəti kristalın göyermə sürətinə yaxın olmalıdır.
- IV. Elə küvet götürmək lazımdır ki, onun materialı hesabına monokristallar çirklənməsin.

c) Zolaq əritmə üsulu. Hələ 1949-cu ildə ilk dəfə Lixtman və Maslennikov qalayın monokristallarını almaq üçün bu üsuldan istifadə etmişlər. Burada nümunə tam deyil, yalnız müəyyən enlikdə zolaqlar (qurşaqlar) şəklində əridilir (şəkil 2.10). Bu zaman ərimiş zolaqda təmasda olan ətraf hissələr bərk olur. Üsulun effektivliyini artırmaq məqsədilə çox zaman bir deyil bir neçə zolaqlı əritmədən istifadə edilir. Bu zaman zolaqlar bir-birindən elə uzaqlıqda götürülür ki, onların təsir sferası bir-birinin üzərinə düşməsin, yəni, ərimiş iki qonşu zona (zolaq) arasında həmişə bərkimiş faza olsun.

Üsulun mahiyyətini başa düşmək üçün yenə şəkil 2.3 (a)-dakı birinci hala (yəni $K < 1$) baxaq. Bildiyimiz kimi bu halda qarışıqlar əsas maddənin ərimə temperaturunu aşağı salır. Bu zaman zolağın hərəkət istiqamətinin əks tərəfində kristallaşan bərk faza daha təmiz olur. Əgər zolağın hərəkəti soldan sağa

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

olarsa onda sol tərəfdəki kristallaşma sərhəddindəki mayədə kənar qarışıqların miqdarı getdikcə çoxalır, ona görə də kristalın sağ tərəfində çirklilik dərəcəsi daha çox olur. Həmçinin, bu zaman zolağın sağından əsas maddənin kristallaşma sərhəddində doğru hərəkəti də çətinləşir, belə ki, çoxalmış kənar qarışıqlar buna mane olur. Bunun qarşısını almaq üçün əridilmiş zolağı Çoxralski üsulunda olduğu kimi qarışdırmaq lazımdır. Bu üsulda zolağın qarışdırılması müəyyən texniki çətinliklərlə əlaqədar olduğundan, əksərən digər amillərdən istifadə edirlər.



Şəkil 2.10. Zonalı əritmənin sxemi.

Belə ki, zolağın soldan sağa doğru hərəkət sürətini o qədər azaldırlar ki, konversiya və diffuziya hesabına qarışıqlar ərintidə bərabər paylanmış olsun.

Zolağı ərimə üsulunun sadə halı üçün nəzəri tənliyini çıxartmaq üçün fərz edək ki, ərimiş zolaqda qarışıqlar bərabər paylanır və diffuziya hesabına bərk fazaya keçmir.

Tutaq ki, çox kiçik zaman ərəfəsində uzunluğu «b» olan zolaq X məsafəsindən dx qədər sağa sürüşür. Bu zaman

aydındır ki, qalınlığı dx olan bərk fəza solda kristallaşır, zolağın sağ tərəfindən isə dx qədər nümunə əriyir. Kənar qarışıqların qatılığı kristallaşan fəzada C_b ; zolaq tərkibində C ; zolaqdan sağdakı bərk fəzada C_0 ilə işarə etsək, onda zolaqda qarışığın qatılığının dəyişməsinin aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$dc = \frac{C_0 dx - C_b dx}{b}$$

buradan

$$dx = b \frac{dc}{C_0 - C_b}$$

Çoxralski üsulunda olduğu kimi $C_b = kc$ xətti asılılığını tənlikdə nəzərə alıb integrallasaq, aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\begin{aligned} x &= b \int_{C_0}^c \frac{dc}{C_0 - C_b} = b \int_{C_0}^c \frac{dc}{C_0 - kc} = - \int_{C_0}^c \frac{d(C_0 - kc)}{C_0 - kc} = \\ &= - \frac{b}{k} \ln |C_0 - kc|_{C_0}^c = \frac{b}{k} \ln \frac{C_0 - kc}{C_0(1-k)} \end{aligned}$$

Bu tənliyi loqarifmadan azad edək.

$$-\frac{kx}{b} = \ln \frac{C_0 - kc}{C_0(1-k)}$$

$$e^{-\frac{kx}{b}} = \frac{C_0 - kc}{C_0(1-k)}$$

və ya

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

$$kc = C_0 - C_0(1-k)e^{-\frac{kx}{b}}$$

Yuxarıdakı $C_b = kc$ asılılığının nəzərə alsaq

$$C_b = C_0[1 - (1-k)e^{-\frac{kx}{b}}]$$

ifadəsini alırıq ki, bu da sadə hal üçün zolaqlı əritmənin $K < 1$ olduqda nəzəri tənliyidir. Əgər kənar qarışıqlar əsas maddənin ərime temperaturunu çoxaldırsa, yəni, $K > 1$ halında tənlik $C_b =$

$C_0[1 - (k-1)e^{-\frac{kx}{b}}]$ olar.

Bu tənliklər vasitəsilə nümunənin istənilən (kristalın «b» uzunluğunda sağ ucu müstəsna olmaqla) nöqtəsinə kənar qarışıqların miqdarını hesablamaq mümkündür. Sağ uc üçün isə həmin hesabı əritmədən çəkmə üsulu tənlikləri ilə aparmaq olar.

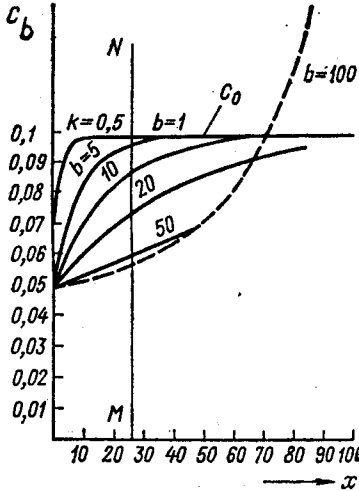
Nəzəri tənliklərə əsasən əridilmiş zolağın uzunluğunun effektiv qiymətini hesablamaq olar. Əgər zolağın eni çox kiçik

olarsa, tutaq ki, $b \rightarrow 0$ onda tənliyin $(1-K)e^{-\frac{kx}{b}}$ hissəsi də sıfıra yaxınlaşır. Bu zaman $C_b = C_0$ olur, başqa sözlə ilkin və prosesdən sonrakı nümunələrdə kənar qarışıqların qatılığı eyni olur, yəni təmizlənmə getmir. İndi zolağı müxtəlif uzunluqda: $b = 1; 10; 20; 50; 100$ mm (nümunənin öz uzunluğu da 100 mm-dir) götürüb, $C_0 = 0,1$ və $K = 0,5$ qiymətlərində nəzəri tənliyə əsasən şəkil 2.11-dəki kimi $C_b = f(x)$ ayrılarını quraq. Şəkildən görüldüyü kimi zolağın eni nümunənin uzunluğuna bərabər olduqda zonalı əritmə üsulu daha effektiv olur. Lakin istiqamətli kristallaşdırma üsulunda olduğu kimi, bu zaman kənar qarışıqların nümunə boyunca yayılması əlverişli şəraitdə olmur.

Şəkil 2.11-də x -in sabit qiymətində ordinat oxuna paralel düz xətt keçirilmişdir. Bu xəttin b -nin müxtəlif qiymətlərinə uyğun gələn ayrılarla kəsişməsindən görünür ki, zolağın eni nə

qədər qısa olarsa kristallaşan nümunədə, kənar qarışıqların qatılığı C_b bir o qədər çox olur.

Həmçinin zolaq çox enli olanda ərimə sərhəddindən kristallaşma sərhəddinə (əsasən qarışdırma olmadıqda) əsas maddənin daşınması çətinləşir və bununla əlaqədar olaraq kristallaşan maddə yaxşı təmizlənmir. Məhz buna görə də zolağın eni çox uzun, nə də çox qısa götürmək olmaz.



Şəkil 2.11. Zonalı əritmə zamanı nümunənin uzunluğu boyunca aşqarların paylanması əyriyələri.

Bütün bunlar, zolaq nə qədər böyük olsa da, bu üsulun bir dəfəli keçid zamanı o biri üsullardan az effektiv olduğunu göstərir.

Lakin bu üsulun Çoxralski üsulundan böyük üstünlükləri də var. Belə ki, Çoxralski üsulunda birinci dəfə ərintidən çəkilən kristal çubuq nisbətən təmiz olsa da, ikinci dəfə prosesi təkrar etmək böyük texniki çətinliklərlə əlaqədardır. Bunun üçün peçi soyutmaq, nümunəni oradan çıxartmaq, kənar qarışıqla zəngin

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

olan hissəsini kəsib atmaq, yenidən peçdə vakuum yaratmaq və təkrar qızdırmaq lazım gəlir. Bundan başqa bütün bu əməliyyat zamanı nümunə yenidən çirklənə bilər.

Zolaqlı ərimədə isə cihazı söküb-dağıtmadan istənilən qədər keçidi təkrar etmək olar. Bunun üçün zolaq əriyib başa çatdıqdan sonra peçi yenidən başlanğıc vəziyyətinə gətirmək kifayətdir.

Həmçinin prosesi sürətləndirmək üçün bir neçə peçdən istifadə edərək zolaqların sayını çoxaltmaq mümkündür. Zolaqlı əritməni bu cür çoxlu təkrar etdikdə yüksək təmizlikli monokristallar alındığından və proses sadə olduğundan yarımkeçiricilər texnologiyasında ondan geniş istifadə edilir.

Məhluldan monokristal alınması. Məhluldan monokristal almaq məsələsi XIX əsrdə tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmişdir. Bu sahədə ilk monoqrafiya XX əsrdə (1913-cü il) V.M.Fişer tərəfindən yazılmışdır. Üsulun mahiyyəti ifrat doydurulmuş sulu və digər həlledici məhlullarının tədricən soyudulmasına əsaslanır. Bəzən bu məqsəd üçün bərk məhlullardan da istifadə olunur.

İfrat doymuş məhlullardan kristallaşmanın bir çox qanunauyğunluqları nəzəri olaraq tapılsa da hələ tam təkmilləşdirilməyib. Ərintidən kristallaşmadan fərqli olaraq burada kristallaşma geniş temperatur ($0-100^{\circ}\text{C}$) intervalında aparılır ki, bu da təbii ki, alınmış kristalların tam monokristal şəklində olmasına şübhə yaradır.

Məhlulda ilkin kristal mərkəzlərinin yaranması və onun sonrakı böyüməsi ərintidə olduğundan yavaş gedir. Hətta bəzən kamil monokristalın alınması üçün bir neçə il lazım gəlir.

Məhluldan kristallaşdırma zamanı əsas maddənin ion və hissəciklərilə həlledicinin hissəcikləri arasında müəyyən qarşılıqlı təsir olur. Bu hal kənar qarışıqları nəzərə almasaq ərintidən monokristal yetişdirmədə müşahidə edilmir, yeni

orada ancaq eynicinsli hissəciklərin qarşılıqlı təsiri nəzərə alınır.

Digər tərəfdən ərinti üsulunda diffuziya demək olar ki, rol oynamadığı halda, məhlulda bunun əhəmiyyəti vardır. Belə ki, həll olmuş maddənin heterogen faza sərhəddində diffuziya etməsi kristalların məhlulda böyüməsinə səbəb olur, əks halda sonsuz sayda kristal mərkəzləri yarana bilərdi. Bundan başqa ərintidən kristallaşdırarkən əmələ gələn ilkin kristal mərkəz digər mərkəzləri «sıxışdırdığından» onların yaranmasına bir növ mane olur. Məhluldan isə heç də xeyirli olmayan bir neçə mərkəzlər eyni zamanda və hər biri ayrılıqda böyüməyə çalışır.

Yuxarıda göstərilən çatışmamazlıqlara baxmayaraq məhluldan monokristal yetişdirmək müəyyən çətinliklərə malikdir. Lakin yetişmiş kristallar nisbətən çirкли olduğundan yarımkeçiricilər texnologiyasında bu üsulundan az istifadə olunur. Buna baxmayaraq üsulun bir sıra xüsusiyyətlərini qeyd etməyi lazım bildik.

Dediyimiz kimi əməliyyat ifrat doymuş məhlul almaqla başlayır. Bunun üçün bir neçə üsuldan istifadə edirlər: məsələn, yüksək temperaturda doymuş məhlul hazırlayır, sonra məhlulu ehtiyatla soyudurlar, digər üsul doymuş məhluldan həlledicinin bir hissəsini müxtəlif üsullarla sistemdən kənar etməyə əsaslanır. Bundan başqa ifrat doymuş məhlul almaq üçün kimyəvi qarşılıqlı təsirdən və ya sistemə yeni həlledici əlavə etməkdən də istifadə edirlər.

İlkin kristal mərkəzlərin əmələ gəlməsi ifrat doymuş məhlulun təbiətindən də asılıdır. Bəzi müəlliflərə görə bu cür məhlullar ultramikroheterogen sistemdən ibarətdir, yəni belə məhlullar həqiqi məhlullardan fərqlənir və müəyyən şəraitdə əmələ gələn kristal mərkəzlər sonradan öz sinqoniyasını və həndəsi tipini dəyişmir. Bəzi müəlliflər isə ilkin kristal mərkəzlərin heç bir kristallik formaya malik olmadığını göstərir. Onların fikrincə sabit həndəsi forma sonrakı

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

kristallaşmada əmələ gəlir. Yəni, ilk halda kristal mərkəzlər amorf şəkildə olurlar.

Lakin kristal mərkəzlərin yaranması haqqında fikirlərini müxtəlif olmasına baxmayaraq onların yaranma sürəti J aşağıdakı tənliklə yazılır.

$$J = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{V}$$

Burada n – kristal mərkəzlərin sayı, t – vaxt, V – məhlulun ümumi həcmidir.

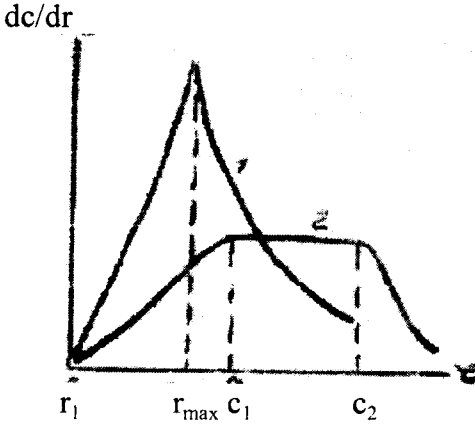
Bundan başqa kristal mərkəzlərin yaradılma sürətinə kənar qarışıqlar və digər fiziki faktorlar da təsir edir. Kristal mərkəzlərin yaranmasında müxtəlif mexaniki təsirlərlə (silkələmə, zərbə və s.) yanaşı elektrik, maqnit sahəsi, radioaktiv şüaları və ultrasəsəslərin də böyük əhəmiyyəti vardır. Kənar qarışıqlar öz tələblərindən asılı olaraq kristal mərkəzlərin yaranmasına müxtəlif təsir edir. Bəzən ilkin mərkəzlər kənar qarışıqlardan təşkil olunur.

Məhlulda kristalın sonrakı böyüməsi molekulaların (eyni zamanda kənar qarışıqların) bərk səth üzərində diffuziya etməsi və müvafiq kristal quruluşunun əmələ gəlməsi ilə davam edir. Kristalın böyüməsinə temperatur, məhlulun qarışdırılma intensivliyi, kənar qarışıqların miqdarı, özlülük, ifrat doyma dərəcəsi və s. təsir edir.

Məhlulda kristallaşdırma prosesi mürəkkəb və mərhələli olduğundan onun ümumi tənliyini vermək çətindir. Bunu yalnız ayrı-ayrı mərhələlər üzrə və müxtəlif amilləri nəzərə almaqla görmək olar. Şəkil 2.12-də müxtəlif qatılıqda götürülmüş məhlulların kristallaşma sürətlərinin zamandan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi, sürəti maksimum qiymətlər aldıqdan sonra aşağı düşür və sakit kristallaşma dövrü başlayır.

Müəyyən müddət keçdikdən sonra fazalar arasında dinamik tarazlıq yaranır. Bu zaman daha xırda kristallar həll olur; bunun hesabına isə iri kristallar daha da böyüyür. Bu

hadisəyə **yenidən kristallaşdırma** deyirlər. Yenidən kristallaşma hesabına böyük kristallar almaq mümkündür. Kənar qarışıqların maye və bərk fazada həllolma qabiliyyətlərinin müxtəlif olduğunu nəzərə alaraq kristallaşmanı bir neçə dəfə təkrar etməklə daha təmiz və kamil kristallar əldə edilir. Həmçinin bu zaman kənar qarışıqlar əsas maddə daxilində bərabər paylanır.



Şəkil 2.12. Kristallaşma sürətinin zamandan asılılığı

- 1) nisbətən böyük doymuşluq
- 2) kiçik doymuşluq halları

Bəzən nümunəyə müəyyən fiziki xassə vermək üçün ona kənar qarışıqlar vururlar. Məhluldan kristalı bu cür qarışıqlarda çökdürmək olar. Bu zaman əsas maddənin xüsusiyyətləri, vurulan qarışığın kristal qəfəsində tutduğu yer və s. nəzərə alınır. Bu üsulun üstünlüklərindən biridir. Bundan başqa elə maddələr var ki, əridildikdə parçalanır və ya öz tərkibini dəyişir. Bu cür maddələri məhluldan kristallaşdırmaq lazım gəlir.

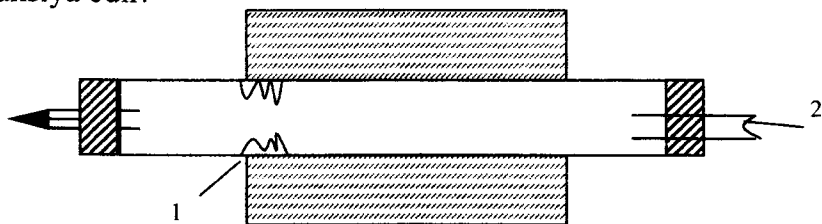
Üsulun mənfi cəhəti alınmış nümunələrin nisbətən çirkli olmasıdır. Yuxarıda dediyimiz kimi kənar qarışıqlar

Yarımkeçirici texnologiyasının əsasları

kristallaşma zamanı məhluldan nəzərə alınacaq dərəcədə diffuziya edirlər.

3. Qaz fazasında monokristal yetişdirilməsi. Son zamanlar qaz fazasında yarımkeçirici monokristal yetişdirmək üsulundan geniş istifadə olunur. Bu üsul bir neçə yolla aparıla bilər: polikristallik nümunəni sadəcə olaraq sublimasiya etdirməklə və ya maddələrin qaz fazasında qarşılıqlı kimyəvi təsirindən. Birinci halda qızdırılmış polikristallik nümunə buxarlanır və küvetin nisbətən soyuq hissəsinə yenidən kristallaşır. Bəzən sublimasiya edilmiş buxarların isti zolaqdan soyuğa doğru axınını sürətləndirmək məqsədilə daşıyıcı qazlardan da istifadə edilir.

Bu məqsədlə ya təsirsiz qaz, ya da elə qaz götürülür ki, onun hesabına alınmış kristallar çirklənməsin. Şəkil 2.13-də bu məqsədlə istifadə edilən qurğunun sadə sxemi verilmişdir. Bəzən daşıyıcı qaz kimi hidrogendən istifadə edilir. O yüksək temperaturda nəinki əsas maddənin oksidləşməsinin qarşısını alır, həm də maddə daxilində çox cüzi miqdarda olan oksidləri reduksiya edir.

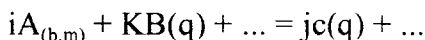


Şəkil 2.13.

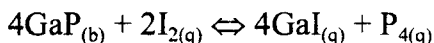
Məsələn, kadmium sulfid və sink sulfidin bu üsulla monokristallarını alarkən daşıyıcı qaz kimi hidrogen və ya hidrogen sulfiddən istifadə olunur. Təmizlik məqsədilə istifadə edilən daşıyıcı qazlar reaksiya zonasına verilməmişdən əvvəl əlavə təmizlənməlidir.

Maddələrin qaz fazasında kimyəvi qarşılıqlı təsirinə monokristal yetişdirərkən bir çox amilləri: komponentlərin parsial təzyiqi, reaksiyanın kinetikasını və qaz daşıyıcının termodinamik xassələrini bilmək lazımdır. Məsələn, silisium karbidin SiC monokristalı qaz fazasında toluolla SiCl₄-ün qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Bu məqsədlə qazdaşıyıcı kimi hidrogendən istifadə edilmişdir.

Geniş yayılmış üsullardan biri də kimyəvi qaz-daşıma reaksiyasıdır. Bu üsulun mahiyyəti belədir: qaz-daşıyıcısı kimi götürülmüş maddə maye və bərk şəkildə olan əsas maddə ilə dönmə reaksiya ilə qazvari maddələr əmələ gətirir ki, sistemin digər hissəsinə tarazlıq əks istiqamətə də dönərək ilkin maddələr əmələ gəlir.



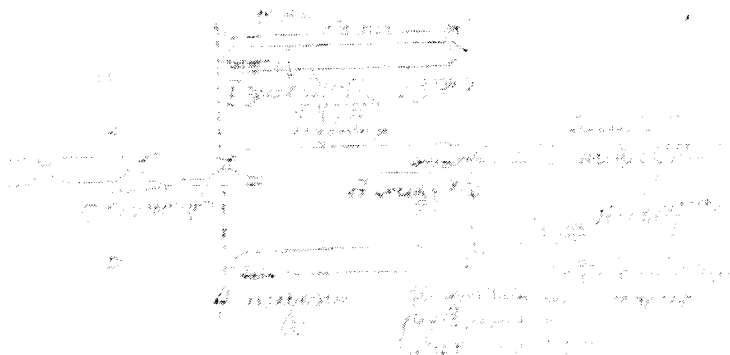
Göründüyü kimi, əvvəlki qazla daşıma və sublimasiya üsullarından fərqli olaraq burada monokristallar kimyəvi reaksiya hesabına alınır. Reaksiyanın istiqaməti komponentlərin qatılığı qradientindən asılıdır. Qatılıq qradienti isə temperatur, qazvari maddələrin təzyiqləri fərqi hesabına, həmçinin başlanğıc və son bərk və ya maye maddələrin sərbəst əmələ gəlmə entalpiyalarının müxtəlifliyi hesabına yarana bilər. Məsələn, polikristallik GaP 1000°C-də bu yolla reaksiyaya girir:



Bu reaksiya artıq 750-800°C-də əks istiqamətdə daha sürətlə gedir. Beləliklə əgər optimal şərait seçilərsə nisbətən soyuq zonada monokristallar yetişməyə başlayır. Kimyəvi qaz-daşıma reaksiyaların köməyi ilə ərimədən parçalanan və çətin əriyən ayrı-ayrı modifikasiyaların monokristallarını almaq olar. Kimyəvi qaz-daşıma reaksiyası üç variantda aparılır: **diffuziya, konveksiya və təsirsiz qaz** cərəyanında. Qazvari maddələri kristallaşma zonasına diffuziyanın köməyi ilə daşınması

Yarımkəçirici texnologiyasının əsasları

texnologiyası daha sadədir. Bunun üçün lazım olan ampul hazırlanması şəkil 2.14-də verilmişdir. Əvvəlcə şüşə və ya kvarts ampula diqqətlə təmizlənməlidir. Belə ki, çox cüzi miqdar çirk reaksiyanın gedişinə mane ola bilər. Çox zaman kvarsdan hazırlanan ampulları, onda həll olmuş qazlardan və su buxarlarından yüksək temperaturda (1000°C) dərin vakuumla kənar edilir. Əgər kənar komponent uçucu maddə olarsa onu əvvəlcə nazik kapilyara doldurur və ampulda şəkildəki kimi yerləşdirilir. Ampulun havası sorulub bağlandıqdan sonra daxilindəki kapilyar maqnit çəkilə sındırılır.



Şəkil 2.14. Borunun reagentləri doldurulması sxemi

Bu üsul haqqında geniş məlumatı H.Şeferin rus dilinə tərcümə edilmiş «Kimyəvi qaz-daşıma reaksiyaları» monoqrafiyasında tapmaq olar. Burada reaksiyanın çıxımı və ona təsir edən termodinamik parametrlər haqqında bəzi məlumatlar üzərində qısaca da olsa dayanmaq.

Kimyəvi qaz-daşıma reaksiyasının çıxımı fazalar arasında parsial təzyiqlər arasında ΔP və qazların hərəkət qanununu bilməklə hesablamaq olar. Məlum olmuşdur ki, daşıma ΔP -

nin kifayət qədər böyük qiymətlərində gedir. Bundan başqa aşağıda bir neçə ümumi qanunauyğunluqlar çıxarılmışdır.

1. Bərk və ya maye şəklində götürülmüş maddələr reaksiya tənliyinin yalnız bir tərəfində, qaz məhlullar isə digər tərəfində olmalıdırlar.

2. Reaksiyanın tarazlığı nə sağa, nə də sola kəskin istiqamətlənməməlidir.

3. Maddənin daşınma istiqaməti entalpiyanın işarəsindən asılıdır. Belə ki, reaksiya ekzotermik olarsa daşınma soyuq zonadan isti zonaya, endotermik olduqda isə nisbətən soyuq zonaya doğru gedir. Reaksiyanın sərbəst əmələ gəlmə istiliyi $\Delta H^0=0$ olarsa, zonalar arasında parsial təzyiq fərqi olmadığından daşınma da getmir.

4. Reaksiyanın çıxımı ΔS^0 -ın mütləq qiyməti böyüdükcə (əgər ΔH^0 -də həmin istiqamətdə böyüyürsə) çoxalır. Reaksiyanın istiqaməti isə $\Delta S^0 \leq |10\text{eV}|$ olduqda ΔH^0 -in işarəsindən asılıdır. Əgər $\Delta S^0 = \Delta H^0 = \log K_p = 0$ olarsa, daşınma getmir.

5. $\Delta S^0 \geq 10 \text{ eV}$ müsbət olduqda (qaz fazasında maddənin mol sayı artır) daşınma nisbətən soyuq zonaya; $\Delta S^0 \geq -10 \text{ eV}$ mənfi olduqda isə nisbətən isti zonaya doğru gedir.

6. Temperaturun dəyişdirilməsi ilə $\log K_p$ kəskin dəyişərsə, onda reaksiyanın çıxımı temperaturdan çox asılı olar.

Bütün bunları nəzərə alaraq maddənin hansı zonada kristallaşacağı və hansı qaz daşıyıcısının daha əlverişli olacağını əvvəlcədən söyləmək olar.

III FƏSİL

Elementar (bəsit) yarımkeçiricilər

3.1. Yarımkeçiricilərin təsnifatı.

Əvvəllər yarımkeçiriciləri iki qrupa bölürdülər: qeyri üzvi və üzvi yarımkeçiricilər. Hal-hazırda yarımkeçirici xassəli maddələrin miqdarı təbii və süni sintez edilmiş maddələr hesabına o qədər çoxalmışdır ki, onların öyrənilməsini asanlaşdırmaq məqsədi ilə oxşarlıqlarına görə qrup və ya siniflərə bölmək zəruriyyəti yaranmışdır. Adətən yarımkeçirici maddələri kimyəvi və kristallokimyəvi oxşarlıqlarına görə qruplaşdırırlar. Ayrı-ayrılıqda bu oxşarlığı müəyyənləşdirmək meyarı tam olmayıb, bütöv sinfə daxil olan maddələri əhatə etdiyindən belə bir təsnifatın ümumi hüquq qazanması çətin olardı. Məhz bu səbəbdən aşağıdakı kimi təsnifat daha əlverişli hesab edilir. Yeni təsnifatın əsasında yarımkeçirici maddənin tərkibində elementlərin izolə edilmiş atomlarının elektron quruluşu və rabitə yaratdıqda bu elektronlardan istifadə edilmə dərəcəsi durur.

Bu əsaslı xassəyə görə qeyri-üzvi yarımkeçiricilər 5 sinfə təsnif olunurlar:

1. Elementar (bəsit) yarımkeçiricilər. Bu sinfin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, yarımkeçirici maddələr eyni çeşidli tipik element atomlarından əmələ gəlir. Bu zaman S və P orbitallardakı bütün valentlik elektronlarından istifadə olunur və oktet qaydasına (yəni 8-N) tabe olan kovalent kristallar alınır. Bu sinfə III qrupdan B; IV-dən C, Si, Ge, α -Sn; V-dən P, As, Sb; VI-dan S, Se, Te və VII-dən I₂ daxildir.

2. s və p elementləri əsasında yarımkeçirici birləşmələr. Bu sinif üçün ümumi hal onların tərkibinə müxtəlif çeşidli atomların daxil olması və bu zaman bir növ atomların

ətrafında “inert qaz konfigurasiyası yaranması və $\frac{n_e}{n_a} + b =$

δ qaydasına tabe olmalıdır.

Burada n_e – valentlik elektronların sayı; n_a – IV-VII qrup elementlərin atomlarının sayı; b - əlaqələrin orta sayıdır.

Bu sinif yarımkeçiricilər almaza oxşar və ekranlaşmış yarımkeçiricilər olmaq etibarilə 2 yarım sinfə bölünürlər:

1) Almaza oxşar yarımkeçiricilər.

a) Normal almaza oxşar yarımkeçiricilər; valentlik elektronlarının konsentrasiyası 4 elektron/atomdur. (məs: GaAs, ZnSe, CdGeP₂, Cu₂SnSe₂ və s.)

b) Defekt quruluşu almaza oxşar yarımkeçiricilər; valent elektronlarının konsentrasiyası 4, 5 elektron/atomdur. (məs: In₂Se₃, Ga₂Te₃, CdGeSe₃, HgIn₂Se, GaSe, InSe)696984,731095

c) İfrat almaza oxşar yarımkeçiricilər; valent elektronların konsentrasiyası 2-3,5 elektron/atomdur. (məs: Mg₂Ge, Li₃Bi, Hg₃Si₂, LiMgBi)

2) Ekranlaşmış yarımkeçiricilər. Bu yarım sinfə tərkiblərində ekranlaşma nəticəsində 5s² və 6s² elektronları kimyəvi rabitə yaratmaqda iştirak etməyən tipik element atomları olan birləşmələr daxildir. (məs: PbS, SnTe, PbTe, TlS, TlZnSe₂ və s.)

3. d-keçid elementlərinin iştirak etdiyi yarımkeçirici birləşmələr. Bu sinif yarımkeçiricilərdə kimyəvi rabitə yaranmasında s və p orbitallarla yanaşı d orbitallardakı elektronlar da iştirak edirlər. Bu zaman birləşmənin tərkibinə daxil olan IV-VII qrup tipik elementlərin s və p orbitallara tam dolaraq müvafiq “inertqazın konfigurasiyasını qəbul edirlər. (Bu hal eynilə IV və V sinif yarımkeçiricilərinə də aiddir). III sinif yarımkeçiricilərindən MnSe, GiSe və s. göstərmək olar.

4. Tərkibində f keçid elementləri iştirak edən yarımkeçirici birləşmələr. Bu sinif üçün ümumi hal birləşmədə s və p orbitalları ilə yanaşı defektli f – orbitalları

olan elementlər iştirak edirlər. (məs: La_2Se_3 , EuSe , GdSe , LaGaSe_3 və s.)

5. d və f – keçid elementləri eyni zamanda iştirak etdiyi qarışıq yarımkeçirici birləşmələr. Bu sinif birləşmələrdə bütün mümkün ola bilən orbitallar kimyəvi rabitə yaratmaqda iştirak edə bilər. (məs: Cu_3LnSe_3 , MnPr_2Se_4 və s.)

Nəhayət, yarımkeçiricilərin xüsusi bölməsi olan üzvi yarımkeçiricilər; a) aşağı molekullu yarım keçiricilər (antrasen, naftalin, uranın və s.) b) polimer yarımkeçiricilər (poliasetonitril, poliasetilen, polivinilidenxlorid və s.) olmaq etibarilə iki sinif təşkil edirlər.

Yarımkeçiricilər haqqında ümumi məlumat göstərilən təsnifat ardıcılığı ilə bu kitabda verilmişdir.

3.2. Elementar (bəsit) yarımkeçiricilər haqqında ümumi məlumat

Elementar yarımkeçiricilər sinfinə daxil olan maddələr tipik (SP) elementlər olub demək olar ki, dövri sistemin əsas yarımqrupu və ondan sağda yerləşən elementlərdir. Elementlərin dövri sistemin III qrup elementi olan B də elementar yarımkeçiricidir. Beləliklə, 12 elementar yarımkeçirici mövcuddur. Şəkil 3.1.–dan göründüyü kimi bu elementlər dövri sistemdə müəyyən qanunauyğunluqla yerləşmişlər.

Göstərilən sadə maddələrin əksəriyyəti təmiz halda, adi şəraitdə yarımkeçiricidirlər. BC, SnP və As –nin ilə müəyyən modifikasiyaları yarımkeçiricilərdir.

Bizə məlum olan elementar yarımkeçiricilərin aşağı sərhəddi VII sıra ilə məhdudlaşır. Beləliklə, elementar yarımkeçiricilər dövri sistemin IV qrupu ətrafında, ondan sağ və aşağı sıralarda yerləşirlər. Bu elementlər dövri sistem cədvəlində mərkəzi hissəyə toplanmışlar. Bunun səbəbi kimyəvi rabitənin cədvəl yuxarı sağ tərəfində ionluğa doğru,

aşağı və sol tərəfində metallığa doğru artması ilə izah olunur. Məhz kovalent əlaqə, xüsusilə ion kovalent əlaqə yarımkeçiricilik xassələrinin meydana çıxmasına əsas səbəbdir. Dövri sistemin IV qrupunun yarımkeçirici elementləri dövrü sistemin IV qrup elementlərinin qurğuşun müstəsna olmaqla əsas yarımqrupunun hamısı elementar yarımkeçiricilərdir. Bu onunla əlaqədardır ki, əsas yarımqrup elementlərinin xarici valentlik elektron təbəqəsində s^2p^2 miqdarda göstərib dörd qonşu atomla elektron cütləri yaradaraq 8 elektronlu stabil konfigurasiya əmələ gətirirlər. Bu isə qadağan olunmuş zolağın yaranmasına səbəb olur.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
II	Li 3 Litium 6.939	Be 4 Berillium 9.0722	5 B Bor 10.811	6 C Karbon 12.01115	7 N Azot 14.0067	8 O Oksigen 15.9994	9 F Flüor 18.9984
III	Na 11 Natrium 22.9898	Mg 12 Magneziyum 24.312	13 Al Alüminium 26.9815	14 Si Silisium 28.086	15 P Fosfor 30.9738	16 S Kükürd 32.064	17 Cl Xlor 35.453
IV	29 Cu Mis 63.54	30 Zn Sink 65.37	31 Ga Qallium 69.72	32 Ge Germanium 72.59	33 As Arsen 74.9216	34 Se Selen 78.96	35 Br Brom 79.909
V	47 Ag Gümüş 107.870	48 Cd Kadmium 112.40	49 In İndium 114.82	50 Sn Qalay 118.69	51 Sb Sürmə 121.75	52 Te Tellur 127.60	53 I Yod 126.904
VI	79 Au Qızıl 196.967	80 Hg Civə 200.59	81 Tl Tallium 204.37	82 Pb Qurğuşun 207.19	83 Bi Bismut 208.980	84 Po Polonium (210)	85 At Astatium (211)

Şəkil 3.1. Yarımkeçirici xassəyə malik olan elementlər (tünd qara çərçivədə)

Qrupun daxilində elementlərin sıra nömrəsi artdıqca onların elektromənfiliyi azalır və bununla əlaqədar olaraq qadağan olunmuş zolağın eni kiçilir, yəni metallıq xassələri güclənir. Məsələn, almaz izolyatorlara meyl etdiyi halda, sıra nömrəsi daha çox olan qalayın ancaq boz modifikasiyası (α -Sn) yarımkeçiricidir; qurğuşun isə tipik metaldır. Bununla yanaşı əsas yarımqrupun elementlərinin sıra nömrəsi artdıqca aşağı müsbət valentli birləşmələrin stabilliyi artır. Məsələn, karbon və silisium üçün əsas etibarilə +4 valent xarakterik olduğu halda germanium üçün +4; +2 –yə nisbətən daha artıq,

qalayda isə bunlar demək olar ki, eyni olurlar; qurğuşun üçün +2 valentli birləşmələr daha xarakterikdir. Əsas yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri cədvəl 3.1 –də verilmişdir.

Cədvəl 3.1

IV qrup elementlərinin bəzi xassələri

Element	Elektron konfigurasiyası	Ərimə temp. °C	İonlaşma potensial, ev				elektro mənfiyyəti	kovalent radiusu A°	ion radiusu
			birinci	ikinci	üçüncü	dördüncü			
C	[He] 2S ² 2P ²		11.264	24.376	47.864	64.476	2.50	0.77	0.15(+4)
Si	[Ne] 3S ² 3P ²	1423	8.149	16.34	33.46	45.13	1.74	1.17	0.41(+4)
Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4S ² 4P ²	937.2	7.88	15.93	34.23	45.7	2.02	1.22	0.93(+2)
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5P ²	232	7.33	14.63	30.6	39.6	1.72	1.40 Sn ²⁺ -1.63	1.12(+8) 0.71(+4)
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 6S ² 6P ²	327.4	7.415	15.03	32.0	42.3	1.55	1.54 Pb ²⁺ -1.21	1.20(+2) 0.84(+4)

Cədvəldən göründüyü kimi qrup daxilində, III qrupda olduğu kimi elektromənfiyyətin qiymətində o biri qruplarda müşahidə edilən qanunauyğunluq pozulur, yəni germanium silisiyuma nisbətən azalmağa əvəzinə çoxalır. Bu hal həmin elementlərdə baş kvant ədədinin dəyişməz qalması şərtilə keçid elementlərinə məxsus d və f səviyyələrin dolması ilə əlaqədar yaranan sıxlaşma ilə izah olunur.

Əsas yarımqrup elementləri olan C, Si, Ge və α-Sn yarımkəçirici olduqları halda əlavə yarımqrup elementlərinin hamısı metaldir.

IV qrup yarımkəçirici elementlərinin fiziki-kimyəvi və yarımkəçirici xassələri üzərində daha ətraflı dayanaq.

3.3. Germanium

Germanium, D.İ.Mendeleyevin 1871-ci ildə xassələrini qabaqcadan xəbər verərək ekasilisium adlandırdığı və sonralar 1886-cı ildə alman alimi Vinqler tərəfindən argirodit mineralında kəşf edilən elementdir. Vinqler bu

elementi öz vətəni Almaniyanın şərəfinə germanium adlandırmışdır. Mendeleyevin bu element haqqında söylədiyi fikirdən 64 il sonra germaniumun özündə bir çox sirrləri gizlətdiyi aşkar olmuşdur. Onun yarımqəciricilik xüsusiyyətinə əsaslanan əks gərginliyi çox böyük olan germanium diodlarını 1945-ci ildə hazırlamaq mümkün olmuşdur. 3 il sonra germanium tranzistorları yaradıldı. Bütün bunlara görə germanium diqqəti özünə daha çox cəlb etmiş və hal-hazırda yaxşı öyrənilən elementlərdən biri də odur.

Təbiətdə yayılması. Germaniumun yer qabığında miqdarı $7 \cdot 10^{-4}$ çəki %-dir. Bu rəqəm onu göstərir ki, germaniumun yer qabığında miqdarı berillium və arsenin birlikdə miqdarı qədər; bor və molibden miqdarından iki dəfə; bromdan 4; kadmium, selen və gümüşün ümumi miqdarından 10, qızıl və platinin miqdarından isə min dəfə çoxdur. Deməli, germaniumun miqdarı heç də az deyildir. Lakin o yer qabığında səpələnmiş haldadır. Onun ancaq bir neçə fərdi mineralı, nadir hallarda isə yağıntıları tapılır. Sulfid komplekslərində rast gəlin bu tipli minerallar aşağıdakılardır: Germalit $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$ – 10% Ge, argirodit Ag_8GeS_6 – 5-7% Ge, konfildit $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$ – 1,8% Ge, reniyerit $(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Ge}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{Ag}_4)$ – 6-8% Ge və ultrabazit $28\text{PbS} \cdot 11\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ – 2,2%-ə qədər Ge

Germanium bir sıra təbii birləşmələrdə: silikatlarda, sulfidlərdə və sulfoduzlarda izomorf qarışıq şəklində yayılmışdır. Germanium kaustobiolitlərdə (daş kömür, yanar sistlər və neftdə), daş kömür şaxta sularında, isti mədən sularında, insan südündə və qanında da vardır. Germanium istehsalı üçün əsas suyu və əlvan metalların (sink, qurğuşun və mis) filizləridir. Bir sıra xarici ölkələrdə Germanium germanit mineralından istehsal edilir.

Germaniumun alınması və təmizlənməsi. Hal-hazırda germaniumun tərkibində germanium olan xammallardan alırlar. Tərkibində germanium olan sink sulfid və ya

sulfidin turşularla emalı tozlarından germaniumu ayırmaq üçün bu tozları sulfat turşusunda həll edib məhluldan seqmentasiya yolu ilə ayırır və sonra isə germaniumu qatılaşıdırılar, sonra yandırılır və nəhayət xlor qazının iştirakı ilə qatı HCl -la işləyirlər. Burada xlor ona görə tələb olunur ki, germaniumun aşağı valentli xloridləri alınmasın. GeCl_4 əmələ gəlməsi reaksiyası zamanı hidrolizin qarşısını almaq məqsədilə qatı turşudan istifadə edilir.



Germaniumun başqa qarışıqlardan alınmasının texnologiyası da müxtəlifdir. Məsələn, kömürün istilik almaq və ya qazlandırmaq məqsədilə yandırılması zamanı alınan yüngül kül hissəcikləri və burada germanium sublimə edilərək toplanır. Bunları reduksiyaedici əriməyə məruz edirlər. Bu zaman flyuslaşdırıcı reagentdən və xüsusi kollektordan germaniumla misdən (CuO şəklində) və ya dəmirdən (Fe_2O_3 şəklində) istifadə edilir. Əldə edilmiş erintidən germaniumu GeCl_4 şəklində distillə edərək ayırırlar.

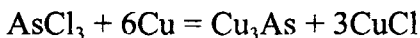
Yüngül uçucu küllərdən germanium almaq üçün onu NaOH -la əridirlər və həll edirlər. Məhlulu alüminium və silisiumdan təmizləyib sonra germaniumu GeO_2 şəklində ayırırlar. Nəhayət, uçucu küllərdən germaniumu aşağı valentli sulfid və oksid şəklində qovurlar. Sublimat turşuda həll edərək oradan germaniumu çökdürmə, siqmentasiya, ion dəyişdirmə və ya başqa metodlarla texniki çıxarırlar. GeCl_4 -də adətən müxtəlif dəyişən miqdarda Fe, Al, Cu, Si, As qarışıqları olur.

Təmiz GeCl_4 almaq üçün ya kvars kalonkalardan rektifikasiya, ya da GeCl_4 -lə qatı HCl qarışığını ekstraksiya edirlər, ya da növbə ilə hər iki əməliyyat təkrar edilir.

GeCl_4 -un təmizlənməsi üçün rektifikasiya kalonkalarında fraksiyalı distillə aşağıdakı kimi aparılır. Bu zaman əsas

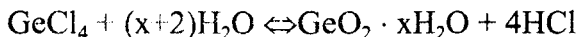
III fəsil

zərərli qarışıq AsCl_3 olur. Çünki qaynama temperaturlarının fərqli olmasına baxmayaraq bu iki xloridin, yəni GeCl_4 -lə AsCl_3 -ün qarışığının tam ayrılması bir sıra çətinliklərlə əlaqədardır. Buna görə də arsendən azad olmaq üçün distillə prosesini metallıq mis qırıntılarının iştirakı ilə aparırlar. Rektifikasiya kalonkalarına doldurulmuş arsen üç – xloridlə reaksiyaya daxil olaraq mis – arsenid əmələ gətirir.

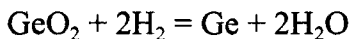


Bu zaman germanium dörd – xlorid mislə reaksiyaya girmir. Başlangıç GeCl_4 -ün təmizliyindən və tətbiq edilən kalonkanın effektivliyindən asılı olaraq proses müəyyən dəfə təkrar aparılır. Ən təmiz fərqsiz orta fraksiya hesab edilir.

Təmiz GeCl_4 cəvə kimi asan hərəkət edən şəffaf mayedir, spesifik iyə malikdir və havanın nəmi ilə hidroliz edir.



Germaniumun alınmasında növbəti mərhələ göstərdiyimiz hidroliz reaksiyasına əsaslanır. Ona görə təmizlənmiş germanium 4-xloridi xüsusi təmiz ammoniyakın iştirakı ilə 3 dəfə distillə edilmiş su ilə hidrolizə uğradırlar. Bu zaman ayrılan HCl ammoniyak vasitəsilə udulur. Alınmış hidrat çöküntüsü süzülür, HCl -la turşulaşdırılmış su ilə, nəhayət, spirtlə yuyulur və 170^0 - 200^0C -də qurudulur. Bu zaman ağ toz şəklində GeO_2 alınır. Alınmış GeO_2 -də Cu , Ni , Fe , Mn -nin miqdarı 10^{-6} - 10^{-7} %-dən yuxarı; Si , Sb , As , P -un miqdarı isə 10^{-5} -dən çox olmamalıdır. Nəhayət, GeO_2 -ni hidrogen və ya ammoniyakla, bəzən isə kömürlə reduksiya edirlər. Məsələn, təmizlənmiş hidrogenlə reduksiya aşağıdakı kimi gedir:



Reduksiya prosesi 600°C -də qrafit küvetdə, borulu elektrik sobalarda təmizlənmiş hidrogenin güclü axınında aparılır. Bu zaman temperaturun 650°C -dən yuxarı qalxması aralıq məhsul olan GeO -in asan sublimə edərək borunun soyuq yerlərində kondensasiya etməsinə və beləliklə metallik germaniumun alınmasına mane olur.

Beləliklə, reduksiya prosesində germaniumun tünd-boz rəngli tozu alınır. Bu tozu əritmək üçün qurğudakı hidrogeni təmizlənmiş quru azot qazı ilə qovurlar. Sonra sobanın temperaturu $1000-1100^{\circ}\text{C}$ -yə kimi qızdırılır. Ərimə qurtardıqdan sonra temperatur tədriclə aşağı salınır. Bu zaman hidrogenin azot və ya hər hansı təsirsiz qazla qovulması ona görə zəruridir ki, hidrogen ərimiş germanium tərəfindən adsorbsiya olunur nəticədə germanium məsələli şəkildə alınır.

Yüksək təmizlikli germaniumun alınması üsulu onun yuxarı temperatur şəraitində subxloridlər əmələ gətirməsinə əsaslanır. Bu xloridlər aşağı temperaturda parçalanaraq germanium elementini və yüksək valentli germanium xlorid əmələ gətirir. Bu zaman eyni vaxtda ayrılan maddənin təmizlənməsi gedir.

Yarımqeçirici məqsədlər üçün germaniumu müəyyən formada, strukturda və tətbiq üçün tələb olunan xassələrə malik şəkildə almaq lazımdır. Bu məqsədlər üçün germaniumdan ya dərin vakum şəraitində, ya da inert qaz atmosferində çoxral üsulu ilə və ya başqa xüsusi yollarla monokristal yetişdirirlər. Monokristal yetişdirilmə prosesində təmiz germaniumda bu və ya digər xassələri tənzim etmək məqsədilə aşqarlar Si, As, Sb, Ga, Au və s. vururlar. Germaniumun təmizlik dərəcəsini onun müqavimətini ölçməklə müəyyənləşdirirlər. Bu rəqəm onlarla Om-sm-ə çatmalıdır.

Germaniumun fiziki-kimyəvi xassələri. Təmiz germaniumun xarakterik metal parıltılı, sərt maddədir. O kövrəkdir,

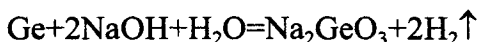
çəkil altında parçalanaraq əzilir. Təzyiq altında 550°C -yə qədər nə soyuq nə də isti emal edilmir. Ona görə də onu almaz və ya başqa sərt kəsici alətlərlə lövhələr şəkilində doqrayırlar. Germaniumun mühüm fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 3.2-də verilmişdir.

Germanium da silisium kimi tipində kristallaşır, və onun tipinin uzunluğu $5,65758 \cdot 0,00001^0$, fəza qəfəsi $O_{7h} - Fd3m$ – dir. Yüksək vakumda buxarlandırdıqda onu amorf şəkilində ayırmaq olar ki, burada da hər bir germanium atomu tetraedrik olaraq 4 atomla əhatə olunur. ($2,40^0$ məsafə) maye germaniumunda isə hər atom 8 qonşu atomla əhatə edilir (Atomlar arasındakı məsafə $2,70^0$).

Germaniumun dördüncü dövrün elementi olduğu üçün onun $4s^2 4p^2$ valentlik elektronları vardır. $4p^2$ elektronları tək olmaqla əlaqədə iştirak edilərək, sonrakı etapda $s \rightarrow p$ keçidi baş verir; bunun nəticəsində həyacanlanmış vəziyyətdə $4s^2$ elektronları da təklənərək sp^2 tək 4 elektron əmələ gətirir ki, bu da tetraedrik əlaqə yaratmağa daha artıq dərəcədə meyl göstərir. Buna görə də germaniumu davamlı və xarakterik birləşmələrində 4 valentlik göstərir.

Öz kimyəvi xassələrinə görə germanium silisiyuma oxşayır, lakin o bir qədər fəaldır. Gərginlik sırasında germanium hidrogendən sonra mislə gümüşün arasında yerləşir. Germanium adi temperaturunda stabildir. $600-700^{\circ}\text{C}$ - də havanın oksigeni ilə oksidləşməyə başlayır. O suda, zəif və qatı HCl -də həll olmayan, qatı sulfat və nitrat turşularında həll olur. Qaynar H_2SO_4 tədricən germaniumu həll edərək SO_2 çıxarır və $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ əmələ gətirir. Qalay kimi nitrat turşusu ilə germanium qeyri-müəyyən $x\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tərkibli hidrat əmələ gətirir. Çar araqında və $\text{HF} + \text{HNO}_3$ qarışığında yaxşı həll olur. Tozvari germanium ammonium hidroksid və peroksidin qarışığında həll olur. Hidrogen peroksidin zəif məhlulunda H_2GeO_5 – tipli pergermanat turşusu əmələ gətirir

Qatı qələvilərdə aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə həll olur.



Hidrogenləri. Germanium karbon və silisium kimi zəncirvari birləşmələri vermək qabiliyyətinə malikdir. Lakin Si-Si – un rabitə enerjisi 51,3 kkal olduğu Ge-Ge birləşməsində 34 kkal – dir. Buna görə də germanium üçün yalnız molekulda 3-ə qədər germanium atomu olan Ge_3H_8 hidridi alınmışdır. Bunlara germanium deyilir.

Germanlardan aşağıdakılar məlumdur.

1. Doymuş germanlar- monogerman GeH_4 və onun hamoloqları- digerman Ge_2H_6 və trigerman Ge_3H_8 ;

2. Doymamış germanlar - poligermen $(\text{GeH}_2)_x$ və poligerman

Göründüyü kimi La_5Ge_3 , La_4Ge_3 , LaGe , LaGe_2 tipli birləşmələr alınır ki, bunlardan LaGe müstəsna olmaqla qalanları peritektik reaksiyalar üzrə əmələ gəlirlər. İkili sistemdə lantanın qatılığı yüksək olan sahə öyrənilmədiyindən qırıq xətlərlə verilmişdir. LaGe və LaGe_2 -nin hər birini 3 polimorf modifikasiyalrı tapılmışdır. La-Ge sisteminde həllolma zəif öyrənilmişdir.

Beləliklə, nəzərdən keçirilən sistemlərin hamısında praktiki olaraq germanium əsasında həllolma yoxdur. Bu germaniumda kimyəvi rabitənin təbiətinin onun iştirakı ilə olan sistemlərin hal diaqramına təsiri ilə əlaqədardır. Belə ki, germanium kristalında atomların fəzada istiqamətləndirilmiş tetraedrik sərt kovalent əlaqəsinin möhkəm olması onda metallıran həll olmasına imkan vermir. Germaniumun metallarla arası kəsilməz bərk məhlul əmələ gətirməməsi də bununla izah edilir. Ancaq silisium germaniumla, arası kəsilməz bərk məhlul əmələ gətirir. (şəkil 3.6)

Germaniumun yarımkəçiricilik xassələri. Germaniumun xüsusi müqaviməti onun təmizlik dərəcəsindən asılıdır. Ən təmiz germaniumun müqaviməti $\approx 47 \text{ Om}\cdot\text{m}$ -dir. Bu təmizlik germanium C8 markaya uyğun gələrək, onda cərəyan daşıyıcılarının qatılığı $2,5 \cdot 10^{13} \text{ sm}^{-3}$ uyğun gəlir.

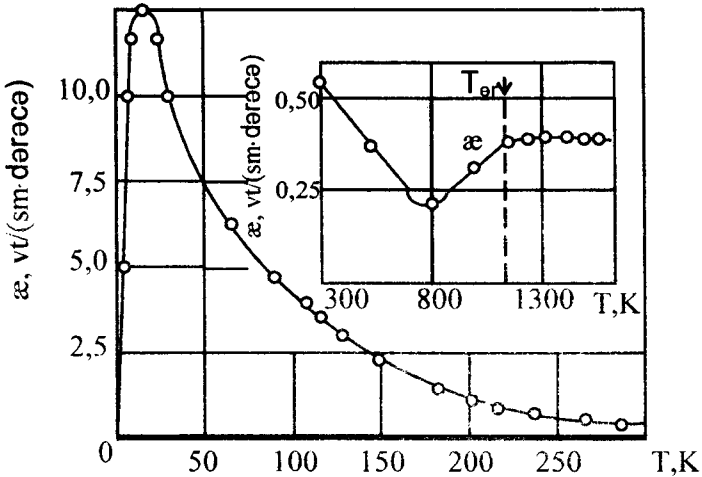
Aşağı temperatur oblastında temperatur artdıqca elektrik keçiriciliyi artır (yəni yarımkəçirici xarakterlidir) və təqribən $20,4^0 \text{ K}$ -dən yuxarıda isə temperaturun artması ilə elektrik keçiriciliyi azalır, yəni keçiriciliyin xarakteri metallıkdir. Bu məxsusi keçiricilik oblastında çatana kimi davam edir. Məxsusi keçiricilik $\approx 300^0 \text{ K}$ temperaturda başlayır; temperaturun sonrakı azacıq dəyişməsi elektrik keçiriciliyini sürətlə, demək olar ki, ordinat oxuna az meyli paralel düz xətt boyunca artırır; şəkildə bu hissə daha qırıq xətlə verilmişdir.

Əgər məxsusi keçiriciliyin temperaturundan asılılığı əyrisinə toxunan çəksək onun oxu absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensini ölçməklə termiki qadağan olunmuş zolağın enini ($\Delta E_0 = 2ctg\gamma$ formulu ilə) hesablaya bilərik; bu germanium üçün mütləq sıfırda $0,785 \text{ ev}$ -ə bərabərdir. Germanium üçün qadağan olunmuş zolağın temperaturun artması ilə azalmasını belə ifadə etmək olar.

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

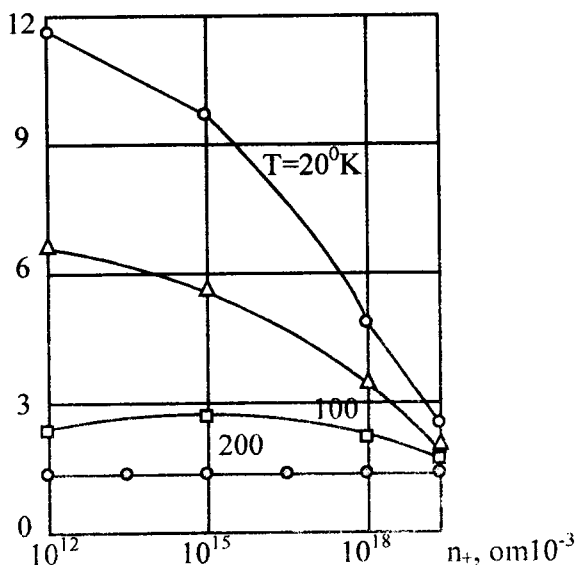
Germaniumun istilik keçiriciliyinin temperaturundan asılılığı geniş öyrənilmişdir. Qrafikdə (şəkil 3.2) yüksək təmizlik dərəcəsinə malik, elektron qatılığı 10^{12} sm^{-3} olan germaniumun istilik keçirmə əmsalının temperaturundan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi bu əyri T^m qanunu ilə (burada $m \approx 3$) artaraq 15 K -də istilik keçirmə əmsalının maksimum qiymətində ($13 \text{ Vt/sm}\cdot\text{dərəcə}$) çatır. 15 K -dən yuxarı sonrakı temperaturalarda 650^0 K -lə kimi əyri T^{-1}

qanunu ilə azalaraq minimumdan keçir və ərimə temperaturuna çatan kimi yenidən artır.



Şəkil 3.2. Təmiz germaniumun istilik keçirmə əmsalının temperaturdan asılılığı

Germaniumun istilik keçiriciliyinə donor və akseptor aşqarlar təsir göstərir. Şəkil 3.3-də qrafiklərdə bu asılılığın izotermələri verilmişdir. Göründüyü kimi gəhə aşağı temperatur intervalında istilik keçirmə əmsalının maksimum qiymətində və istilik keçirilmənin temperaturundan asılı olaraq artması dərəcəsi qarışıqların çoxalması ilə azalır. Qrafikdən göründüyü kimi 100°K -də n-germaniumun istilikkeçirmə əmsalının qarışıqlardan asılılığı, onların miqdarı 10^{18} sm^{-3} olana kimi dəyişmir, sonra isə cüzi miqdar aşqar əlavə olunması əyrinin sürətlə aşağı düşməsinə səbəb olur. Qrafikdə istilik keçirmə əmsalının sabitlik sərhəddini göstərən qırıq xətt temperaturun artması aşqarların qatılığı az olan tərəfə doğru azalır və 500°K -də 10^{15} sm^{-3} -ə bərabər olur.



Şəkil 3.3. p-tip germaniumun istilik keçirmə əmsalının aşqarın qarışığından asılılığı

R-tip germaniumun istilikkeçirmə əmsalı aşağı temperaturalarda qarışıqların miqdarı $10^{14} \div 10^{19} \text{sm}^{-3}$ intervalında nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Bu zaman temperaturun artması ilə istilikkeçirmə əmsalından temperaturdan asılılığı get- gedə zəifləyir və 200°K -də demək olar ki, öyrənilən qatılıq intervalında dəyişmir.

Göründüyü kimi yüksək temperaturlarda n- və p-tip germaniumun istilikkeçirmə əmsalı aşqarların qatılığının artması ilə azalır.

Müqavimət $47 \text{ Om}\cdot\text{sm}$ olan çox təmiz germaniumda məxsusi keçiricilik otaq temperaturlarında başlayır. Belə germanium üçün istilik müvazinət halında kütlələrin təsiri qanuna əsaslanaraq yazmaq olar:

$$np = n_0^2$$

burada, n_0 - mütləq sıfırda ($T=0^0\text{K}$) cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyasıdır. Onun temperaturdan asılılığı aşağıdakı kimidir:

$$n_0 = \frac{2(2\pi kmT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

Bunu nəzərə alsaq

$$np = 3.10 \cdot 10^{22} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{0.785}{2kT}} = n_0^2$$

Alaraq və buradan da 300^0K üçün hesablama aparılsa germaniumun cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyasının $2.5 \cdot 10^{13}$ -ə bərabər olduğunu tapırıq.

Təmizlik dərəcəsi C8 markaya uyğun gələn germaniumun Xoll yürüklüyü elektron və deşiklər üçün otaq temperaturunda aşağıdakı qiymətlər alır.

$$U_n = 3900 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$$

və

$$U_p = 1900 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$$

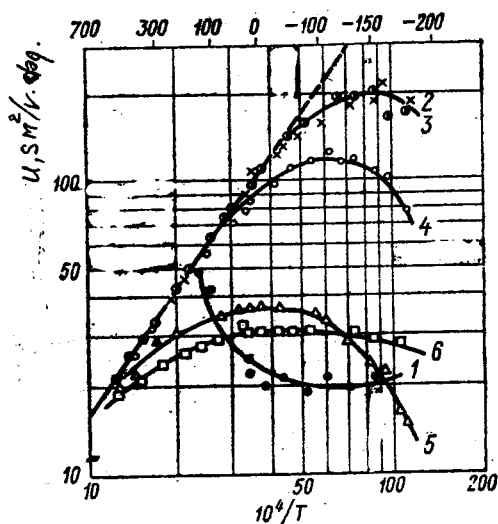
Burada U_n -elektronların, U_p isə deşiklərin yürüklüyüdür.

Təkmil germanium monokristallarının yürüklüyünün temperaturundan asılılığı aşağıdakı kimidir:

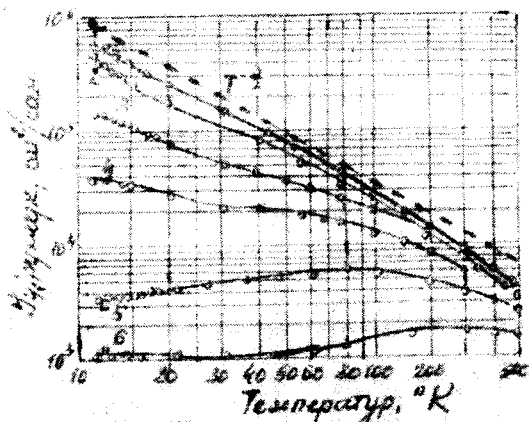
$$U_n = 4,90 \cdot 10^7 \cdot T^{-1.66} \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$$

$$U_p = 1,05 \cdot 10^9 \cdot T^{-2.33} \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$$

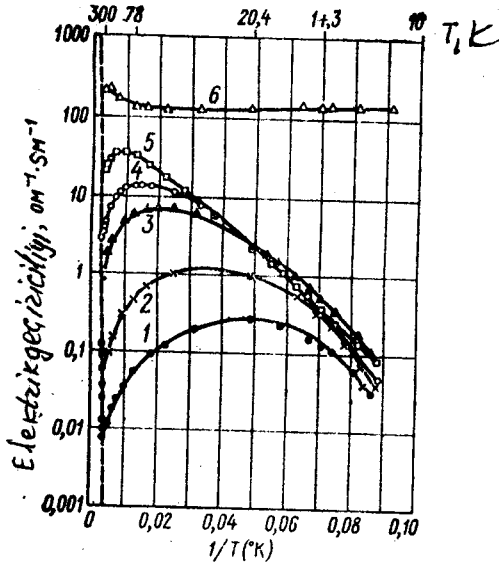
Bu ifadələrdən göründüyü kimi elektronların yürüklüyü deşiklərin yürüklüyündən fərqli olaraq demək olar ki, $T^{-3/2}$ qanuna tam uyğun dəyişilir. Müxtəlif təmizlik dərəcəsinə malik olan germaniumun deşiklərin yürüklüyünün temperaturdan asılılığı Şəkil 3.4-də verilmişdir.



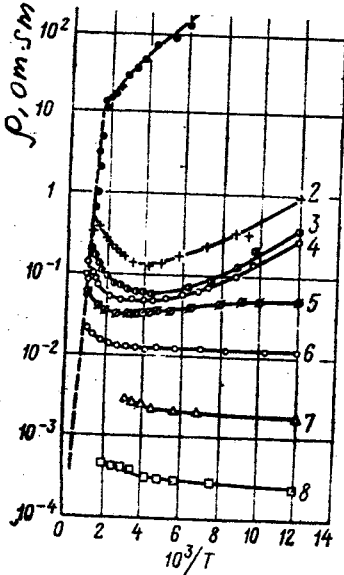
Şəkil 3.4. Germaniumda dəşiklərin yürüklüyünün temperaturdan asılılığı



Şəkil 3.5. Arsenlə aşqarlanmış germanium nümunələrində elektronların yürüklüyünün temperatur asılılığı



Şəkil 3.6. Arsenlə aşqarlanmış germaniumun elektrokeçiriciliyinin temperaturadan asılılığı



Şəkil 3.7. Az miqdar borla aşqarlanmış germaniumun müqavimətinin temperaturadan asılılığı

Şəkildə qırıq xətlərlə $T^{-3/2}$ nəzəri əyrisi müqayisə üçün verilmişdir. O biri nümunələr biri digərindən təmizlik dərəcəsinə görə fərqlənir. Məs: 1-ci nümunə ən təmiz germaniuma (XYC-müqaviməti 40Om-sm-dir) aiddir. Sonrakı nümunələrə arsen aşqarları vurulmuş və nəhayət 6-cı nümunə ən “çirklidir ki, onun xüsusi müqaviməti otaq temperaturundan 0,005 Om-sm –dir. Şəkildən göründüyü kimi ən təmiz nümunələrin yürüklüyü temperatur artdıqca azalır və qiymətcə nəzəri $T^{-3/2}$ əyrisinə yaxınlaşır. 6-cı nümunənin yürüklüyü isə temperaturun artması ilə artır ki, bu da səpilmənin aşqar mərkəzlərindən gətməsi halı üçün xarakterikdir. 5-ci nümunənin təmizlik dərəcəsi 6-ya nisbətən çox olduğundan temperaturun artması ilə 100°K -nə kimi yürüklük artır (6-cı nümunədə olduğu kimi); $100\div 300^{\circ}\text{K}$ temperatur oblastında o azalır və 1-ci nümunə olan hala yaxınlaşır. 2-4-cü nümunələr isə şəkildə aralıq vəziyyətlər tuturlar.

Elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığına aşqarlar da təsir edirlər. Bu şəkil 3.6-da əyani surətdə verilmişdir. Buradakı nümunələrin təmizlik dərəcəsi şəkil 3.4-də olduğu kimidir. Ən təmiz 1-ci nümunə də elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişir; aşağı temperaturda yarım keçirici xarakterli elektrik keçiricilik $20,4^{\circ}\text{K}$ -də metallik xarakteri aldığı halda “çirklilik dərəcəsi artdıqca bu keçid daha yüksək temperaturda baş verir. Belə ki, 5-ci nümunədə metallik xarakterli keçiricilik 78°K başlayır. 2-4-cü nümunələrdə isə biz aralıq vəziyyəti görürük. 6-cı daha “çirкли nümunədə isə elektrik keçiriciliyinin qiyməti temperaturdan asılı olaraq məxsusi keçiricilik oblastına kimi demək olar ki, dəyişilmir.

Məlum olduğu kimi yarımkeçirici işlədilən xüsusi təmiz germaniuma işlədilmə sahəsindən asılı olaraq müxtəlif aşqarlar vurmaq tələb olunur: ilk baxışda bir-birinə

əks görünən iki iş aparılır: yəni əvvəlcə yarımkəçirici elementi müxtəlif üsullarla təmiz halda alır, sonra isə yenidən "çirkləndiririk. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, biz lazım olmayan qarışıqlardan azad olduqdan sonra bu və ya digər xassə yaradan aşqarlar vururuq. Belə aşqarların germaniumda özlərini necə aparmaları geniş öyrənilmişdir. Əksərən aşqarların energetik səviyyələri qadağan olunmuş zolaqda özlərinə yer tuturlar. Kimyəvi təbiətindən asılı olaraq aşqarlar donor və ya da akseptor səviyyələr yaradırlar.

Cədvəl 3.2-də aşqarların germaniuma təsiri və aktivləşmə enerjisi göstərilmişdir. Axırncı elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığından və ya optiki udmanın və ya da fotokeçiriciliyinin spektral paylanması ölçülərindən təyin edilir.

Cədvəldən göründüyü kimi, III – V qrup elementləri vurulmuş germaniumun aktivləşmə enerjisi $\Delta E_a = 0,01$ ev ətrafında olmaqla olduqca kiçik kəmiyyətdir. Buna görə də aşağı temperaturda belə onlar germaniumun elektrik keçiriciliyini çox dəyişdirirlər.

Aşqarların keçiricilik tipinə təsiri həm elementin izolə edilmiş atomunda elektronların paylanmasından, həm də həll olmanın xarakterindən, yəni bərk məhlulun tipindən asılıdır. Məs: III qrup elementləri ilə əvəz etməklə bərk məhlul əmələ gəlsə onlar bir qat (bax: aşqarların kimyəvi mexanizmi haqqında) d-orbitalı natamam və s-orbitalında elektron olan keçid elementləri, iki qat d-orbitalı tam dolmuş (Cu, Au) və xaricdə s-elektronları olan keçid elementləri ilə üç qat akseptor mərkəzləri kimi özlərini aparırlar. I qrup elementləri daxil olmaqla bərk məhlulları əmələ gətirərək donor mərkəzlər yaradırlar. V qrup elementləri isə əvəz etmə məhlulları əmələ gətirərək bir qat donor mərkəzlər yaradırlar.

Yuxarıda göstərilənlər aşqarların konseptrasiyası az olan hallara aid olmaqla, onların (aşqarların) germaniumun qadağan olunmuş zolağında diskret energetik səviyyələr yaratması halı uyğun gəlir. Əksəriyyət az miqdar aşqarlar bu zaman germaniumun qadağan olunmuş zolağına nisbətən olduqca az olan fəallaşma enerjisi yaradan səviyyələr əmələ gətirdiklərindən aşqar səviyyələrin zonaya ayrılması getmir. Lakin aşqarların konsentrasiyası artdıqca (məs: onların qatılığı 10^{16} sm^{-3} –dən yuxarı olduqda) aşqarlar arasında və germaniumla qarşılıqlı kimyəvi təsir yaranır ki, bütün bunların nəticəsində aşqar səviyyələrin ayrılması baş verir. Bu da öz növbəsində aşqar zolaqların yaranmasına səbəb olur. Nəhayət, aşqarın miqdarı o qədər çox ola bilər ki, onların əmələ gətirdikləri səviyyələr germaniumun qadağan olunmuş zolağını örtür. O halda germanium metallik keçiriciliyə malik olur. (bax şəkil 3.7 nümunə 5.6)

Belə germaniumda elektrik keçiriciliyinin yarımkəçiricilik xarakterini yaratmaq üçün onu aşqarlardan təmizləmək lazımdır.

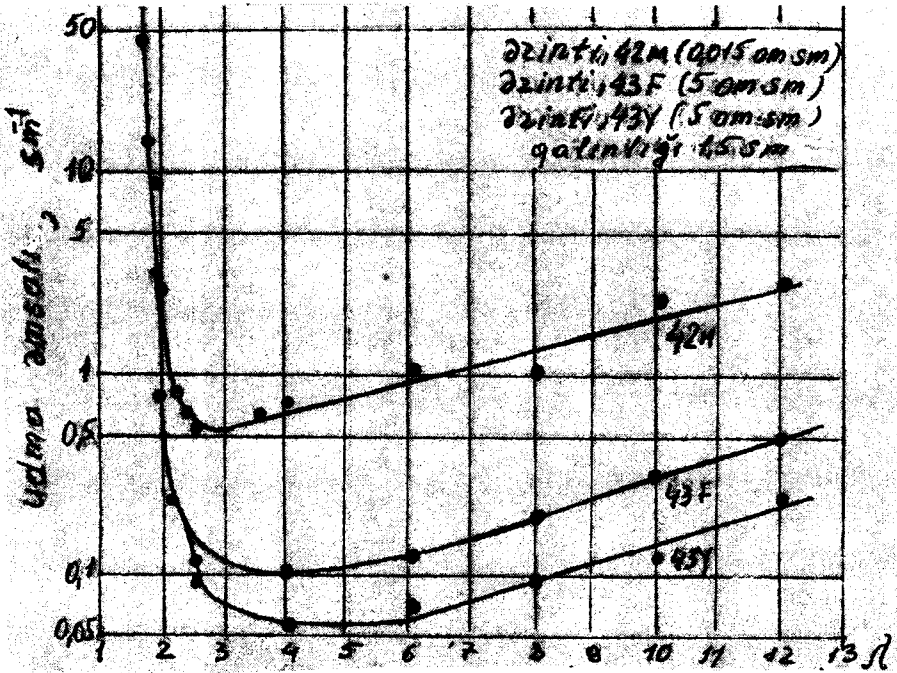
Bütün bunları nəzərə alaraq “aşqarların təbiətini müəyyənləşdirmək üçün onların konsentrasiyasını dəqiq öyrənmək lazımdır. Məsələn, germaniumda aşqarların miqdarı o qədərə çatırsa bilər ki, aşqar zolaqlar germaniumun qadağan olunmuş zolağını örtməsi nəticəsində onu metala çevirir, yəni belə germaniumda cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyası o qədər artır ki, elektron qazı cırlaşdığından elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca azalır.

Aşqarların konsentrasiyasının yarımkəçiriciliyin təbiətinə təsiri onların diffuziyasından da asılıdır. Məsələ orasıdır ki, müxtəlif aşqarların diffuziya əmsalının təyini vacib

məsələdir. Məlumdur ki, diffuziya əmsalı $D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, [$\text{sm}^2/\text{sən}$] müəyyənləşdirilir: burada, E –diffuziya zamanı aktivlik enerjisi, D –diffuziya əmsalıdır

Məsələn, mis, gümüş, litium, germaniuma tez diffuziya edən elementlərdir, bunlar şəbəkə düyünləri arasına daxil olurlar. 400-800° C-də bunlar üçün $D = 10^{-5} \div 10^{-8} \text{ sm}^2/\text{san-dir}$.

İkinci növ maddələr isə zəif diffuziya edən maddələrdir, məs: fosfor, sink, qallium qəfəsində olan boş yerləri tuturlar. 900° C-də onların diffuziya əmsalı $D = 10^{-10} - 10^{-13} \text{ sm}^2/\text{san-dir}$.



Şəkil 3.8. Müxtəlif müqavimətli n-tipli germanium nümunələrinin udma əmsallarının işığın dalğa uzunluğundan asılılığı

Termiki işlənmənin germaniumun elektro-fiziki xassələrinə təsiri geniş öyrənilmişdir. Əgər p-tipli germaniumu 700° C-dən yuxarı müəyyən vaxt qızdırıb sonra onu sürətlə soyutsaq, o zaman müqaviməti 1 Om·sm olan "P tip material alınır.

Əgər "P materialı yuxarıda dediyimiz yolla işləsək tipini dəyişməyir, ancaq müqaviməti azalacaqdır. Müqaviməti və Xoll sabitini əvvəlki qiymətinə qaytarmaq üçün nümunə $450-500^{\circ}\text{C}$ -də təkmilləşmə dərəcəsiindən asılı olaraq müxtəlif vaxtda dəmlənmişdir (bir neçə saatdan bir neçə günə kimi).

Optiki xassələri. Germaniumun işığı udması və fotokeçiriciliyi geniş öyrənilmişdir. Şəkil 3.8-də müxtəlif nümunələrin udma göstəricisinin dalğa uzunluğundan asılılığı verilmişdir.

Göründüyü kimi məxsusi udmanın uzun dalğalı kənar zolağı $2,0\mu$ -yə uyğun gəlir. Bu oblastdan kənar germaniumun kristalı şəffafdır. Qısa dalğalı kənar zolağında udma ($1,9\mu$) onun məxsusi fotokeçiriciliyi ilə əlaqədardır. Burada hər bir foton bir cüt elektron-deşik yaradır.

Uzunadalğalı sahədə də germaniumda fotokeçiriciliyə rast gəlirik. Lakin qısadalğalı sahədən fərqli olaraq bunun səbəbi aşqarlardır. Aşqar atomlarının hər biri bir foton udaraq bir cərəyan daşıyıcısı buraxırlar. Ona görə də aşqar fotokeçiriciliyin öyrənilməsi vacibdir. Bu da o zaman mümkün olur ki, aşqar atomları da ionlaşmış (neytral) halda olsunlar. Sink, mis, platin atomları maye hidrogen (20°K); qızıl, dəmir və kobalt isə maye azot temperaturunda da ionlaşmış halda olurlar.

Sürmə, sink və qızıl aşqarı vurulmuş germaniumda foto keçiricilik müvafiq olaraq 120μ , 40μ və 8μ dalğa uzunluğunda başlanır.

Germaniumun bəzi fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	72,56
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	13,6
Kovalent radiusu, $\text{\AA}$	1,22
Atom radiusu, $\text{\AA}$	1,37
Valentliyi	+4; +2
İon radiusu, $\text{\AA}$	0,93 -Ge ²⁺
İzotopları stabil	70; 72;73;74;76
İzotopları stabil radioaktiv	65;66;67;68;69;71;75;77;78
Xüsusi çəkisi, q/sm ³	5,323
Mikrosörtliyi, kq/mm ²	780 kq/mm ²
Ərimə temperaturu, °C	936°C ±1
Qaynama temperaturu, °C	2700
İstilik keçiriciliyi, kal/sm·sek. Dərəcə	0,14
Debay temperaturu, °K	362
Xüsusi istilik tutumu kal/q dərəcə	0,74
Gizli ərimə istiliyi, kal/q	8300
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q	
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, 1/dərəcə	6,1·10 ⁻⁶
Normal elektrod potensialı, sv	0,000
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	kub, 0 _h -Fd3m
Kristal qəfəsinin parametrləri,	(5,65753±0,00001)
Sındırma əmsalı	3,99
Dielektrik göstərici, vahid SQSQ	16
Atom maqnit vahid SQEN	-8,64
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev(°K-də)	0,78
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	Qeyrixətti
Yürüklük, sm/v. sek.: elektronların	4400
Deşiklərin	1800
Effektiv kütlələr m*/m: elektronların	0,56
Deşiklərin	0,5

Germaniumun tətbiqi. Hal-hazırda germanium diod və triodları, tranzistorları müasir elektronika və radiotexnikada əvəzsiz materiallardır. Germanium yarımkeçirici priborlarının bir çox üstün cəhətləri vardır. Onlar elektrik enerjisindən az istifadə edir, uzun müddət xarabə olmur, kiçik ölçülü və çəkiləri az olmaqla bərabər yüksək faydalı iş əmsalına (diodlar üçün – 98%, triodlar – 50%) malikdirlər.

Germanium diodlar texnikanın müxtəlif sahələrində istifadə edilir və onlar hazırlanma üsullarından asılı olaraq uyğun xarakterləri özündə cəmləşdirirlər.

Bundan başqa germaniumun yarımkeçirici xassələrindən istifadə edərək günəş enerjisini elektrik enerjisinə çevirən cihazlar düzəldilir. Həmçinin ondan sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə edilən foto elementlər hazırlanır.

Germanium turşuları aqressiv turşu mühitə qarşı davamlıdır, o cümlədən paslanmayan polad istehsalında aşqar kimi istifadə edilir.

Germanium 4-oksiddən şüşə sənayesində xüsusi şüşələr hazırlamaqda, katalitik proseslərində və lyuminoforlarda istifadə etmək mümkündür.

3.4. Silisium

Silisium bir çox müsbət xassələrinə görə texnikada geniş işlədilən elementar yarımkeçiricilərdən biridir. O, yarımkeçirici xassələrinə görə germaniuma nisbətən üstünlük təşkil etməsinə baxmayaraq, çox çətinliklə təmizləndiyi üçün son zamanlara kimi az işlədilir.

Təbiətdə yayılması. Silisiumun bir üstünlüyü də onun təbiətdə çox, $\approx 28\%$ (kütlə) - yayılmasıdır. O, bir çox mineralların xüsusən yer qabığının yarısından çoxunu təşkil edən SiO_2 - nin tərkibində vardır. Si təbiətdə yayılmasına görə oksigendən sonra ikinci yeri tutur.

Silisiumun alınması və təmizlənməsi. Texniki silisium almaq üçün SiO_2 -dən xammal kimi istifadə edilir. Bu

zaman reduksiyaedici kimi karbon, aliminium və maqnezium götürülür. Bunlardan başqa qum, dəmirfilizi və kömrün müəyyən temperaturda qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn ferrosilisiyumdan da təmiz silisium alırlar.

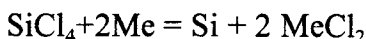
Son zamanlar silisiumun təmiz alınması probleminin həll edilməsilə onun tətbiq sahələri genişlənməmişdir. Silisiumun qadağan olunmuş zolağının eninin böyük olması ilə əlaqədar olaraq ondan günəş enerjisinin elektrik enerjisinə çevrilməsində istifadə edilir. Germaniumun işçi temperaturu $70-80^{\circ}\text{C}$ -yə qədər olduğu halda, silisiumunku 200°C -yə qədərdir. Təmiz silisium almaq üçün tətbiq edilən üsullardan bir neçəsi aşağıda verilmişdir:

1. Turşu ilə yuma üsulu. Məlumdur ki, metallar, o cümlədən dəmir, alüminium, maqnezium, kalsium, qurğuşun, mis və s. onlarda həll olurlar. Texniki silisiumun tərkibində silisid və ya silikat şəklində olan metalların həll olması turşuların təsir vaxtından və qatılığından, temperaturdan, silisiumun disperslik dərəcəsiindən və s. asılıdır.

99,96%-li təmizlikdə silisium almaq üçün 98%-li texniki silisiumu narın xırdaladıqdan sonra flüorid, sulfat, çararağı və xlorid turşularının qarışığı ilə işləmək lazımdır. Bu zaman metallar həll olub məhlula keçir; silisium isə təmiz şəkildə çöküntüdə qalır.

2. Yüksək təmizlikli silisium almağın əsasən Beketovun 1865-ci ildə təklif etdiyi metallarla reduksiya etmək prinsipi təşkil edir.

Reduksiya prosesi üçün silisium tetraxloriddən istifadə edilir:



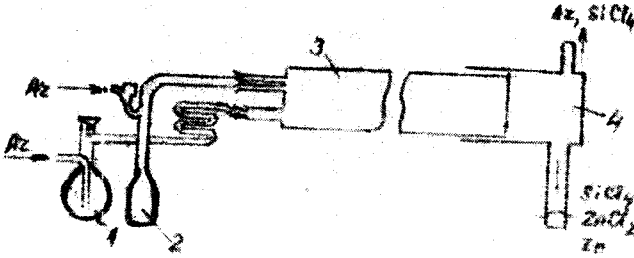
Bu məqsəd üçün istifadə edilən SiCl_4 –ü silisiumla zəngin olan ferrosilisiumu və ya texniki silisiumu xlorlaşdırmaqla alırlar. Bu zaman əksər aşqarlar da xlorlaşdığından SiCl_4 -ü fraksiyalı destillə təmizləyirlər;

beləliklə aşqarlardan təqribən bir tərtibdən və bəzən daha çox azad olmaq mümkündür.

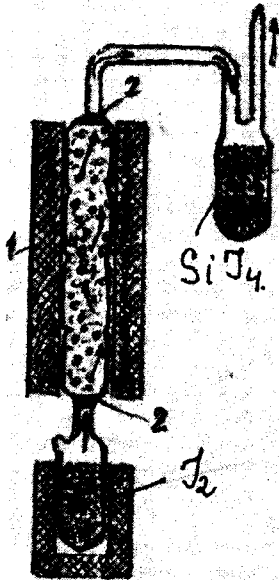
Reduksiya prosesində prinsipcə aktivliyi silisiumundan çox olan hər bir metal reduksyaedici kimi götürülə bilər. Lakin belə metalların qarşısına bir sıra tələblər qoyulur; çox tapılan məhsullardan asan ayrılma bilməsi; silisiuma qarşı kimyəvi təsirsiz olması, kvartslə reaksiyaya girməməsi və nəhayət xloridin yüksək buxar təzyiqinə malik olması şərtidir. Bütün bu şəraitlərə sink cavab verə bilər. Məhz buna görə də reduksiyaedici kimi sinkdən istifadə edilir. Əmələ gələn ZnCl_2 -318°C – də əriyir və 732°C – də qaynayır, silisiumun bu üsulla alınması buxar fazasında xüsusi kvartslə qurğularında aparılır (şəkil 3.9) Göründüyü kimi sink və SiCl_4 buxarlaşdırıcılardan (1;2) daşıyıcı qaz vasitəsi ilə reaktora verilir qazın sürətini dəyişməklə alınan kristalların xarici görünüşü və xarakterini tənzim etmək olar. Belə ki, sink və SiCl_4 -ü kiçik sürətlə verdikdə iynəvari silisium kristalları böyüməyə başlayır. Bunlar müqavimət 140÷200 Om·sm olan silisium monokristallardır.

3. Yodid üsulu. Bu üsulla silisiumun alınması $\text{Si} + 2\text{I}_2 \xrightleftharpoons{750-800^\circ\text{C}} \text{SiI}_4$ reaksiyasına əsaslanmışdır. Yəni nisbətən aşağı temperaturunda (750-800°C) praktiki olaraq reaksiya SiI_4 alınması ilə nəticələndiyi halda yüksək temperaturda (1000-1200°C) isə termiki dissosiasiya gedir, nəticədə təmiz silisium alınır. Yodid üsulu tetrayodidin sintezi, təmizlənməsi və termiki parçalanması kimi üç ardıcıl aparılan prosesdən ibarətdir. Qısaca olaraq bunların ayrılıqda necə aparılması ilə tanış olaq. Texniki silisium turşu ilə yuma üsulu ilə təmizləndikdən sonra qabaqcadan çox dəfəli sublimə üsulu ilə təmizlənməş yodla və ya SiI_4 –ün parçalanmasından alınan yodla reaktorda (2) (şəkil 3.10) görüşdürürlər. Əvvəlcədən sistemin havası sorulur və sonra 250° C-dən yodun buxar təzyiqinin artdığını yaratmaq

məqsədi ilə reaktora (2) məsaməli lövhəciklər doldurulur. 850⁰ C-dən başlayaraq tetrayodid alınır.



Şəkil 3.9. Silisium alınması üçün qurğunun sxemi: 1-SiCl₄-in buxarlandırıcısı; 2-Zn-in buxarlanması; 3-reaktor; 4-reaksiyaya girməmiş məhsulların yığılı (sbornik)



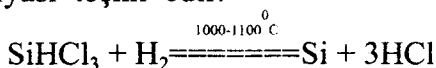
Şəkil 3.10. Silisium tetrayodidinin sintezi üçün qurğunun sxemi

Sintez olunmuş SiI_4 qaz şəklində təmizləyici qurğuya çox zaman rektifikasiya cihazına verilir. Lakin germanium və silisium xloridlərinə nisbətən SiI_4 -ün təmizlənməsi şərtləri qaynama temperaturunun yüksəkliyi ilə əlaqədar olaraq daha sərt rejim tələb edir. SiI_4 -ün daha çox təmizlənməsini üzvi həlledicilərdən çox pilləli kristallaşdırma və əridilmə üsulu ilə aparmaq olar. Xüsusi zolaq əridilmə üsulu daha əlverişlidir. Belə ki, bir sıra çətin təmizlənən aşqarlar bu zaman asan ayrılır. Çünki, aşqarların silisium və SiI_4 -də paylanma əmsalı müxtəlifdir.

Təmizlənmiş tetrayodid silisium sonuncu texnoloji mərhələdə 1000°C -də közərdilmiş tantal naqilin iştirakı ilə termiki dissosiasiyaya uğradılır. Nəticədə silisium tantal üzərində toplanır. Oradan silisiumu asan ayırmaq mümkündür. Prosesin sonunda tantaldan silisiumu ayırmaq səthdəki tantalla onun qarşılıqlı təsiri məhsulu olan təbəqəni ayırmaq məqsədi ilə zədələnmə aparılır.

4. Yüksək təmizlikli silisium almaq məqsədilə son zamanlarda trixlorsilan üsulundan istifadə edilir:

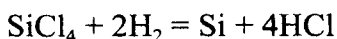
Bu üsulun əsasını trixlorsilanın hidrogenlə reduksiya edilməsi reaksiyası təşkil edir.



Reaksiyanın sağa getməsi üçün hidrogenin artıq götürülməsi tələb olunur; belə ki, $\text{H} : \text{SiHCl}_3 = 60 \div 100$ olduqda polikristallik silisiumun çıxımı nəzəri hesablamadan alınacaq silisiumun ancaq 30-70% -ni təşkil edir. Silisium kristalları ya kvars reaktorun divarlarında və ya qızdırılmış tantal naqıl üzərində toplamaq olur.

Bu üsul da üç mərhələdə aparılır: SiHCl_3 -ün alınması, təmizlənməsi və reduksiya edilməsi.

Başlanğıc maddə SiHCl_3 texniki silisiumla quru hidrogen xloridin 300°C -də təsirindən alınır; onu silisium tetraxloridi hidrogenlə reduksiya etməklə də almaq olar.



Alınmış trixlorosilanı tetraxlorid kimi rekfikasiya üsulu ilə təmizləyir. Reduksya prosesi üçün tələb olunan hidrogen platinləşdirilmiş və palladiumlaşdırılmış asbest katalizatorundan, silikogeldən və aktivləşdirilmiş kömürdən buraxmaqla təmizlənilir.

Yuxarıdakı üsullarla təmiz silisium aldıqdan sonra onun təmizlik dərəcəsini daha da çoxaltmaq üçün zonalı əridilmə üsulundan və ya Çoxralski üsulu ilə monokristal çəkməkdən istifadə olunur. Bu üsullarla silisiumun tərkibindəki aşqarların miqdarını $\approx 10^{-9}\%$ -ə çatdırmaq mümkün olunmuşdur. Məsələn zonalı əridilmə zamanı silisium çubuğu bir ucdan nazik zolaq şəkilində əridilir. Bu zaman aşqarlar maye fəzaya keçir, çünki onlar bərk fəzaya nisbətən maye fəzada daha yaxşı həll olurlar. Ona görə də aşqarlar hərəkət edən maye zolaqda toplanırlar.

Fiziki-kimyəvi xassələri. Təmiz silisium tünd boz rəngli, parlaq; kövrəkliyinə görə germaniumun xatırladan elementdir. Onun şliflənmiş nümunələri polad parıltısı verir. Silisium almaz tipdə kristallaşır, lakin az atomlarının düzülüşünə görə almazdan bir qədər fərqlidir.

Belə ki, silisiumda (III) istiqamətində düzgün atomar düzülüşü olmaqla yanaşı, (110) və (001) arasında (110) zonasında mikroyayılma (düzülüşü) müşahidə olunur.

Onun elementar şəbəkəsində 8 atom yerləşir. Şəbəkə sabiti və oradakı qonşu atomlardakı məsafə germaniumdakına nisbətən kiçikdir (cədvəl 3.3). Ona görə də əlaqə əmələ gətirəndə elektron orbitallarında örtülməsi daha qüvvətli başa gəlir. Buradan da demək olar ki, silisiumda kovalent əlaqə daha möhkəmdir və ona görə də o germaniuma nisbətən daha yüksək ərimə nöqtəsinə və böyük qadağan olunmuş zolağa malikdir.

Silisiumun bə'zi fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	28.086
ρ	12.1
Atom həcmi, $\text{\AA}$	1.11
Kovalent radiusu,	1.32
Atom radiusu,	-1; +4
Valentliyi	2.71 (-1) 0.41 (+4)
İon radiusu, $\text{\AA}$	28 ;29; 30
İzotopları stabil	26; 27; 31; 32
İzotopları stabil radioaktiv	2.328
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	1150
Mikrosərtliyi, kq/mm^2	1423
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	2600
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	0.2
İstilik keçiriciliyi, kal/sm-sek dərəcə	658
Debay temperaturu, $^{\circ}\text{K}$	1.181 (0.165)
Xüsusi istilik tutumu, kal/qdərəcə (20°C-də)	9450
Gizli ərimə istiliyi, kal/mol	
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/mol	$4.2 \cdot 10^{-6}$
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, $1/\text{dərəcə}$	kubik
Normal elektrod potensialı, sv	$a = 5.4297$
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	3.42
Kristal qəfəsinin parametrləri,	12
Sındırma əmsalı	-
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	1.21
Atom maqnit, vahid SQEN	qeyrixətti
Qadagan edilmiş zolağın eni, ev ($^{\circ}\text{K-də}$)	1550
Optiki keçidlərin xarakteri ($K=0$) qeyri xətti	500
Yürüklüyü, sm/v-sek ; elektronların	1.08
Deşiklərin	0.32
Effektiv kütlələr m^*/m ; elektronların	
Deşiklərin	

İzolə edilmiş silisium atomunda 2 tək p elektronun olmasına baxmayaraq, $3s^2$ elektronları p səviyyəsinə yaxın olduğundan s və p səviyyələri arasında elektronların yenidən paylanması baş verir (yəni $s \rightarrow p$ keçidi olur). Belə halda hər bir silisiumun atomu sp^3 şəkilində 4 tək elektronlu hibridləşmiş orbitallar əmələ gətirir. Belə dörd

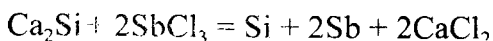
elektron bir-birilə ekvivalent olmaqla tetraedrik vəziyyət alır və dörd hemopolyar əlaqə yaradır. Adi şəraitdə silisium demək olar ki, reaksiyaya daxil olmur. O, ancaq hallogenlərlə birləşərək tetrohallogenidlər, qələvilərlə isə silikatlar əmələ gətirir. Florid turşusu müstəsna olmaqla silisiyuma təsir etmir.

Çox ehtimal ki, silisiumun flüor turşusu ilə reaksiyaya girməsi, əmələ gələn SiF_6^{-2} ionlarının davamlılığı ilə əlaqədardır. Adətən silisiyumu $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ qarışığında həll edirlər. Silisium azot turşusunun hidrogen peroksid və bromla qarışığında nisbətən zəif həll olur.

Silisium kristallarındakı defektləri üzə çıxarmaq üçün (mikroskopda görmək üçün) bəzən onları zədələyirlər. Bu məqsədlə qaynar qələvi (KOH və ya NaOH) məhlulu ilə onun monokristalına təsir etmək olar.

Lakin qələvi zədələyicilər silisiyumu qüvvətli yediklərindən və pis yuyulduqlarından az işlənir. Bunları nəzərə alaraq çox zaman silisiyumu turşu zədələyicilər (azot və flüorid turşuları əsasında) vasitəsilə zədələyirlər:

Reaksiyaya girmə qabiliyyəti yüksək olan silisiyumu



tənliyi üzrə almaq olar. Bu yol ilə alınmış silisium su ilə SiO_2 və hidrogen əmələ gətirir. Bunları nəzərə alaraq silisiyumu "qrafitəbonzər modifikasiyada əmələ gəlməsini ehtimal edirlər.

Hidrogenli birləşmələri. Silisium hidrogenlə Si_6H_{14} kimi hidrogenli birləşmələr-silanlar əmələ gətirir. Lakin karbon sonsuz, germanium isə Ge_9H_{20} qədər sayda hidrogenli birləşmələr əmələ gətirməyə qabildir. Bu element – element əlaqəsinin $\text{C} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ sırasında getdikcə zəiflədiyini göstərir.

Silanları maqnezium silisidə sulfat və ya fosfat turşusu ilə təsir etməklə alırlar. Bu zaman 40% SiH_4 , 30% Si_2H_6 ,

15% Si_3H_8 , 10% Si_4H_{10} , 5% Si_5H_{12} və Si_6H_{14} alınır. Bunları bir-birindən fraksiyalı destilyasiyası və ya qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə ayırmaq olar.

Yarımkeçiricilik xassələri. Silisium bir yarımkeçirici kimi germaniumdan da əvvəl tətbiq edilirdi. 1948-ci illərdə təmizlik dərəcəsinə görə qat-qat üstün olan germanium silisiumun tətbiqini kəskin sürətdə azaldır. Hal-hazırda küveytsiz yenidən kristallaşdırma yolu ilə alınan təmiz silisium yarımkeçiricilər texnikasında geniş istifadə edilir.

Silisiumun qadağan olunmuş zolağının eni mütləq sıfırdan 1,21 ev-a bərabərdir və temperaturdan aşağıdakı kimi asılıdır:

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

Tənlikdən göründüyü kimi ΔE – nin qiyməti temperatur artdıqca azalır. Silisiumun qadağan olunmuş zolağının eni böyük olduğundan onun xüsusi müqaviməti də ($10^5 \text{ Om}\cdot\text{sm}$) böyükdür. Xüsusi müqaviməti bu qədər olan silisiumda kənar qarışıqların miqdarı 10^8 sm^{-3} – dən az olur.

Silisium üçün Xoll yürüklüyünün temperaturdan asılılığının empirik formulu aşağıdakı kimidir:

$$U_n = 4,0 \cdot 10^9 T^{-2.6} [\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}]$$

$$U_p = 1,5 \cdot 10^8 T^{-2.3} [\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}]$$

Bu formullarla 300° K üçün hesablanmış yürüklüklərin qiyməti $U_n = 1500$ və $U_p = 480 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -dir. Göründüyü kimi, yük daşıyıcılarının yürüklərinin $T^{-2.3}$ qanunauyğunluqlarına tabe olmaması, silisiumun energetik zona quruluşunun mürəkkəb olduğunu göstərir. Həmçinin elektronların yürüklüyünün həmişə dəşiklərindən çox olması silisiumda Xoll sabitinin və termo-e.h.q. işarəsinin p-tip nümunənin keçiriciliyinə müvafiq gədir.

Cədvəl 3.4-də bir çox qarışıqların ionlaşma enerjisi verilmişdir. Bunu analogi surətdə germaniumla alınan

rəqəmlərlə müqayisə etdikdə görünür ki, silisiumda kənar qarışıqların ionlaşma enerjisi daha böyükdür. Bu da silisium dielektrik nüfuzluğunun germaniumunkuna nisbətən kiçik olması ilə əlaqədardır. Eyni zamanda effektiv kütlənin silisiumda nisbətən böyük (sərbəst elektronun kütləsinə yaxın) olması da qarışıqların ionlaşma enerjisini artırır.

Germaniuma akseptor kimi III qrup elementləri vurduqda, onların aktivləşmə enerjisi 3-Al-Ga-In-Tl sırası boyunca artır.

Bu da qrup daxilində aşağı getdikcə elementlərin metallıq xassəsinin çoxalması, yəni elektron qəbul etməsinin çətinləşməsi ilə izah olunur. Bu hal özünü silisiumda daha kəskin göstərir. Belə ki, silisiuma qarışıq kimi vurulmuş borun ionlaşma enerjisi 0,045 ev olduğu halda, bu rəqəm indium üçün 0,16 ev-dur litiumda isə daha böyük -0,26 ev bərabərdir. Donor qarışıqların da qrup boyu aşağı getdikcə ionlaşma enerjisi azalır. Lakin cədvəldən göründüyü kimi donor bismutun ionlaşma enerjisi stibiumunkundan çoxdur. Bu anormallığın səbəbi izah edilmişdir.

Silisiumda germaniumdan fərqli olaraq akseptorlar donorlara nisbətən sürətlə diffuziya edir, germaniuma nisbətən on dəfələrlə kiçik, aktivləşmə enerjisi isə böyükdür. Ümumiyyətlə eyni temperaturda qarışıqların diffuziya əmsalı silisiumda germaniuma nisbətən on dəfələrlə kiçik, aktivləşmə enerjisi isə böyükdür. Silisiumda və germaniumun diffuziya əmsalı kiçik, lakin mis, litium və I, II, VII qrup elementlərindən bəzilərinin silisiumda diffuziya əmsalı böyükdür. Silisiumu termiki işlədikdə onun elektrik xassələri dəyişir. Lakin bunun səbəbi tam aydınlaşdırılmamışdır.

Tətbiqi. Silisiumun təbiətində çox yayılması və bir çox maraqlı xüsusiyyətləri olması, onun texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiqinə səbəb olmuşdur.

Cədvəl 3.4.

Kənar qarışıqların silisiumun yaratdığı enerqetik səviyyələr

Dövrə sistemin qrupu	Element	Donor və ya akseptor	Aşqar səviyyəsinin keçiricilik zonasının dibindən səviyyəsi	Aşqar səviyyəsinin valent zonasının tavanından məsafəsi
I	Li	D	0.01	0.32; 0.40
I	Cu	A	0.26	0.15
I	Au	A	0.2; 0.04	0.05
II	Zn	D	-	0.029
III	B	A	-	0.0104
III	Al	A	-	0.0102
III	Ga	A	-	0.0108
III	In	A	-	0.0112
III	Tl	A	-	0.014
V	P	A	-	-
V	As	D	0.0120	-
V	Sb	D	0.0127	-
V	Bi	D	0.0097	-
VII	Mn	D	0.012	-
VIII	Fe	A	0.38	0.08
VIII	Co	A	0.27	0.34
VIII	Ni	A	0.31	0.25
VIII	Pt	A	0.30	0.22
		A	0.20	0.004

Silisiumdan bir yarımkəçirici kimi nöqtəvi və müstəvi tranzistorları, güclü düzləndiricilər, günəş batareyaları və s. hazırlanır, həmçinin yüksək temperaturda işləyə bilən yarımkəçirici cihazlar hazırlamaq məqsədilə silisiumlu birləşmələrdən, əsasən silisidlərdən (CrSi_2 , CaSi_2 və s.) istifadə edilir.

SiCl_4 isə bir çox termiki davamlı silisiumlu üzvi birləşmələrin sintezi üçün başlanğıc maddədir. Silisiumun

karbidi SiC öz möhkəmliyinə görə ancaq almazdan geri qalmaqla yanaşı, həm də müəyyən qatışıqlar vurulduqda çətin əriyən (ə.r.t. – 2830⁰ C) yarımkeçirici ($\Delta E=1,5-3,5\text{ev}$) maddədir. Həmçinin Si₃N₄ (ə.r.t. -1900⁰ C) də yüksək işçi temperaturuna malik yarımkeçirici ($\Delta E=3,9\text{ ev}$) material kimi istifadə edilir. Silisium nitrid vurulmuş ərintilər korroziyaya, oda davamlı, çətin əriyən, kimyəvi təsirsiz olmaqla yarımkeçirici olduğundan geniş tətbiq edilir.

Cədvəl 3.5

Kənar qarışıqların silisiumda endegitik səviyyələr

Grup nömrələri	Element- ləri	Donor və ya akseptor	Aşqar səviyyənin keziricilik zonasının dibindən olan məsafəsi, ev	Aşqar səviyyənin valent zonasının yuxarı səviyyəsindən olan məsafəsi
I	Li	D	0.033	-
I	Au	A	-	0.88
I	Au	D	0.85	-
II	Zn	A	-	0.092; 0.30
III	B	A	-	0.045
III	Al	A	-	0.057
III	Ga	A	-	0.065
III	In	A	-	0.16
III	Tl	A	-	0.26
V	P	D	0.045	-
V	As	D	0.049	-
V	Sb	D	0.039	-
V	Bi	D	0.067	-
VIII	Fe	A	-	0.5
VIII	Mn	A	-	0.5

3.5. Karbon

Təbiətdə tapılması: Təbii karbon təbiətdə əksərən 2 izotop şəklində ¹²C-98,89%; ¹³C – 1,11% yayılmış; ¹⁴C radiaktiv izotopu isə çox cüzi miqdarda rast gəlir. Karbon IV qrup elementi olub bordan sonra ən yüngül yarımkeçiricidir. Karbonun 2 modifikasiyası: almaz və qrafit

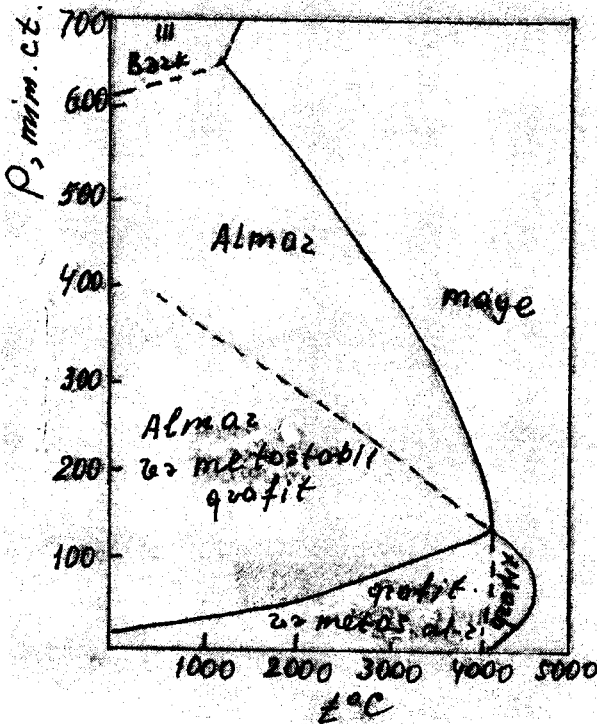
yarımkeçirici xassəyə malikdir. Qrafit xassəcə metallara daha çox meyl etməsinə baxmayaraq müqayisə üçün və eyni zamanda quruluşun xassəyə təsirini izləmək üçün model bir maddə kimi götürməyi lazım bildik.

Karbonun hal diaqramı şəkil 3.11-də verilmişdir. Burada bəzi hissələr haqqında məlumat hələlik olmasa da göründüyü kimi qrafiti almaza bilavasitə 3000°K -də və 125 min atm təzyiqdə çevirmək olar, ancaq çevrilmənin lazım olan sürətdə katalizatorların (Cr, Fe və ya Pt) iştirakı ilə təmin edilə bilər. Diaqramdan görünür ki, adi şəraitdə stabil forma qrafitdir, almaz isə metastabildir. Yuxarı təzyiq və temperatur şəraitində isə almazla yanaşı metalstabil qrafit də yaşaya bilər və bunun sərhəddi qırıq xətlərlə verilmişdir. 150 min atm və 300°K -də qrafit monokristalları qismən başqa yeni karbon formasına çevrilir. Ehtimal edilir ki, onun sıxlığı $2,8\text{ q/sm}^3$ olmaqla kub sistemdə kristallaşır. Lakin karbonun bu yeni formasının yeri hal diaqramından məlum deyildir.

Fiziki-kimyəvi xassələri. Almaz şəffaf, bərk, çətin əriyən, parıltılı kristallik maddədir. Çox qədimdən qiymətli daş-qaş kimi insanlara məlumdur. Təbiətdə bir neçə tip almaza rast gəlinir. Bunlar kristallik quruluşlarının təkmilləşmə dərəcəsilə fərqlənirlər. Bu isə öz növbəsində onların fiziki xassələrinin fərqlənməsinə səbəb olur.

Almaz kub sistemdə kristallaşaraq özü kimi kristallaşan maddələri birləşdirərək böyük bir struktur tipi - (almaz tipi) əmələ gətirir. Elementar şəbəkədəki atomların sayı səkkizə bərabərdir. Atomlar yana mərkəzləşmiş kub şəbəkəsinin bucaqlarında yerləşir, qalan yarısı isə 8 oktanlardan 4-nün mərkəzini tutur. Almazın strukturunda (şəkil 3.12) hər bir atom 4 o biri atomla əhatə olub dörd kovalent əlaqə yaradır. Bu həmin atomların bir valentlik elektronlarının qonşu atoma verilməsi və ikinci elektronun

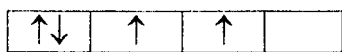
olması hesabına prosesini kvant-kimyası nöqtəyi-n z r den aşağıdaki kimi təsəvvür etmek olar.



Şekil 3.11. Karbonun P-T diaqramı

İzolə edilmiş karbon atomunda baş kvant ədədi 2 olan 4 elektron vardır. Qonşu atomların həyəcanlandırıcı təsiri nəticəsində S orbitalında olan 2 spinləri qapanmış olan cüt elektronlardan biri P orbitalın sahəsinə daxil olur. Bu keçid energetik cəhətdən ona görə əlverişlidir ki, P elektronları əlaqədə olan iştirak edirlər.

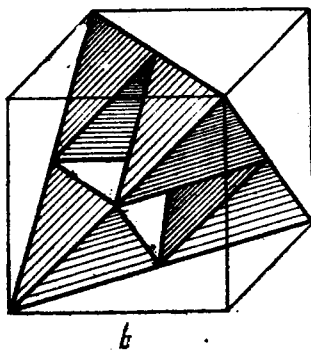
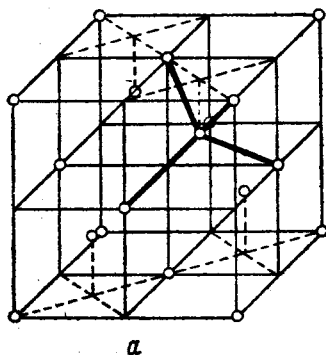
a) izolə edilmiş atom



b) həyəcanlanmış atom



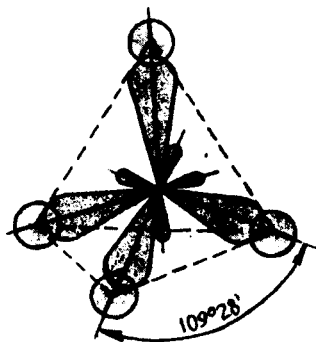
Karbon atomunda elektronların orbital görə yerləşməsi.



Şəkil 3.12. Almazın quruluşu. a-atom mərkəzləri;
b-tetraedrlər hansıki təpəsində karbon atomu yerləşir

Bu zaman əmələ gələn 1s və 3p elektron buludlarının vəziyyətləri eyniləşir və s və p səviyyələri arasında aralıq vəziyyət tutur ki, bu da hibrid halı adlanır. Bu 4 elektronun (şəkil 3.13) hər birinin buludu tetraedrik istiqamətdə qonşu atomun elektron buludu ilə örtülür. Beləliklə, cüt elektronlu

sferik qeyrisimmetrik, doymuş, çox möhkəm rabitə yaranır. Məlum olmuşdur ki, tetraedik istiqamətdə elektron sıxlığı ion birləşmələrdə olduğu kimi sıfıra qədər azalmır və elektron körpüləri yaradır. Buna görə də almaz mineralların hamsından sərtir $H_{100} = 8820 \div 1380 \text{ kq/sm}^2$: hətta Knunun almaz indektoru vasitəsilə almazın sərtliyini təyin etdikdə 7-ci ölçüdən sonra indektor sımmışdır.



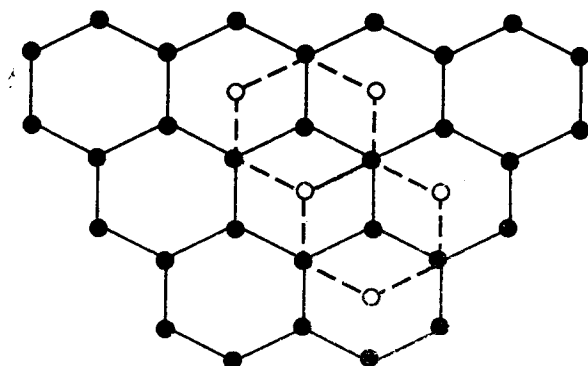
Şəkil 3.13.

Təbiətdə kristalların təkmilləşmə dərəcəsi və fiziki xassələrilə fərqlənən bir neçə cür almaz vardır. Bununla yanaşı süni almaz alınması problemi də artıq həll edilmişdir..

Qrafit. Məlumdur ki, qrafit karbonun heqsaqonal quruluşu modifikasiyası olmaqla qara, yağlıqda hiss etdirən maddədir. Qrafit atomları heqsaqonal şəbəkə əmələ gətirir (şəkil 3.14).

Bu şəbəkəni əmələ gətirən atomlar arasındakı məsafə, laylar arasındakı məsafədən xeyli kiçik olmaqla, laylı quruluşa malikdir. Laylar biri-digərinə o cür düzülmüşlər ki, hər layın altıbucaqlarının boş mərkəzləri qonşu layın

dolu bucaqlarının üzərinə düşür. Qrafitin fəza qrupu C6/mms, kristal qəfəsinin dövrüleyü $a = 2,460$, $c = 6,709$ Å⁰, xüsusi çəkisi 2,22 q/sm³ – dir.



Şəkil 3.14. Qrafitdə karbon atomlarının yerləşməsi (hər bir sonrakı təbəqə (lay) altıbucaqlının diametrinin yarısı qədər sürüşmüşdür)

Qrafitdə laylar daxilində atomlar arasında kimyəvi rabitə kovalent olmaqla əhəmiyyətli dərəcədə metallaşmaya meyl göstərir: halbuki, laylar arasında əlaqə Van-der-Vals qüvvələrilə yaranır. Buna görə də qrafit bəzi maddələri, məsələn flüoru, oksigeni və s. laylar arasındakı boşluqlar hesabına udma qabiliyyətinə malikdir. Qrafit qurumun 2000 – 2500⁰ C-yə kimi qızdırılmasından alınır.

Fiziki kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.6) Kimyəvi xassələrinə görə almaz və qrafit adi şəraitdə inertdirlər. Onlar 800⁰C-dən yuxarıda təmiz oksigendə yanmağa başlayaraq CO₂ əmələ gətirirlər; qələvi və turşulara qarşı davamlıdır.

Yuxarıda dediyimiz kimi qrafitin molekulyar layları arasında flüor udulur; bu zaman 400–800⁰ C-də monoflüorid alınır. Bu prosesə qrafitin flüorlaşdırılması

deyilir. Şəraitdən asılı olaraq $CF_{0.68} + CF_{0.99}$ flüorid turşusu iştirak etdikdə isə $C_{3.6}F$ və C_4F alınır.

Qrafit natrium müstəsna olmaqla qələvi metalların hamısı ilə C_8Me və $C_{16}Me$ (burada, Me – kalium, rubidium və seziumdur) formaya uyğun olduqca havaya və nəmliyə həssas maddələr alınır; havada öz-özünə alışıb yanırırlar. Karbon başqa bir sıra metallarla da birləşərək karbitlər əmələ gətirir. Məsələn, Cu_2C_2 , Ag_2C_2 – ni həmin metalların duzları məhlulundan asetilen buraxmaqla almaq olar. Karbon lantanoidlərlə maraqlı birləşmələr əmələ gətirir onlardan YC_2 , LaC_2 , TbC_2 , YbC_2 , LaC_2 , CeC_3 , Pr_2C_3 , TbC_3 göstərmək olar.

Qrafitin xüsusi keçiriciliyi materialın nədən alınmasından və onun termiki işləməsi şəraitindən asılıdır.

Tətbiqi. Qrafit yarımkeçiricilər texnikasında köməkçi materiallar kimi işlədilir; ondan putalar, qayıqcıqlar, kasetlər hazırlamaqda istifadə edilir. Xüsusi texnologiya ilə hazırlanmış “stekloqrafitdən” cürbəcür məmulatlar – sınaq şüşələri, müxtəlif formalı qablar və s. hazırlanır ki, onlar həm oda davamlı, həm də əksəriyyət maddələrə qarşı inertiirlər.

Elektrik xassələri göstərir ki, qrafitin monokristal boyunca keçiriciliyi ona perpendikulyar istiqamətdəki keçiriciliyinə nisbətən 100 dəfə çoxdur. Ehtimal etmək olar ki, axırncı istiqamətdəki qrafit monokristalların yarımkeçirici xassəyə malikdir.

Almaz isə elektrik xassələrinə görə izolyatorlara uyğun gəlir; onun qadağan olmuş zolağının eni 5,7 ev, otaq temperaturunda elektronların yürüklüyü $\approx 1800 \text{ sm}^2 / \text{v} \cdot \text{san}$ - dir.

Almaz kristallarının nüvə hissəcikləri ilə şüalandırıldıqda elektrik keçiriciliyinin kəskin artması onun elektrotexnikada işlədilməsinə imkan verir. Buna görə almaz kristallik

III fəsil

formada otaq temperaturunda işləyən hesablayıcı cihazlarda da işlədilir.

Beləliklə, yuxarıda deyilənlərdən göründüyü kimi karbonun hər iki forması – qrafit və almaz özlərinin fiziki və kimyəvi xassələrinə görə biri digərindən fərqlənir. Bunun əsas səbəbi fəzada atomların yerləşməsi və onlar arasında rabitənin xarakterinin müxtəlifliyi ilə izah edilir.

Cədvəl 3.6

Karbonun bəzi fiziki-kimyəvi

Xassələri	Almaz	Qrafit
Atom çəkisi	12,01115	
Atom həcmi, $\text{\AA}^0$		
Kovalent radiusu, $\text{\AA}^0$	0,77	
Atom radiusu, $\text{\AA}^0$	0,914	
Valentliyi	$\pm 4,2$	
İon radiusu, $\text{\AA}^0$	2,6(-4),0,15(+4)	
İzotopları stabil		
İzotopları stabil radioaktiv		
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	3,51	2,22
Mikrosərtliliyi, kq/mm^2	8820	
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	>2000	
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$		
İstilik keçiriciliyi, $\text{kal/sm}\cdot\text{sek}$. Dərəcə	>1	
Debay temperaturu, $^{\circ}\text{K}$	2340	
Xüsusi istilik tutumu kal/q dərəcə		
Gizli ərimə istiliyi, kal/q		
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q		
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, $1/\text{dərəcə}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	
Normal elektrod potensialı, sv		
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Kub. $A_4, O_{h7}, Fd3m$	Heksoqonal $C6/mmc$
Kristal qəfəsinin parametrləri,	$3,56683 \pm 0,00001$	$a=2,860, c=6,709$
Sındırma əmsalı	2,42	
Dielektrik göstərici, vahid SQSQ	5,7	
Atom maqnit vahid SQEN	$10^{-6}/\text{q.at}$	

Elementar (bəsit) yanmkeçiricilər

Qadağan edilmiş zolağın eni, ev(°K-də)	5,6	
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti		
Yürüklük, sm/v.sek.: elektronların	1800	
Deşiklərin	1200	
Effektiv kütlələr m^*/m : elektronların	2/3	
Deşiklərin	2/3	

3.6 Qalay

Qalay yer qabığında olduqca az tapılmasına baxmayaraq (cəmi 10^{-3} %), texniki cəhətdən əhəmiyyətli olması ilə əlaqədar olaraq yaxşı öyrənilmiş elementlərdən biridir. Təbii sərvətlərdən qalayı ayırmaq asandır.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.7)

Cədvəl 3.7

Qalayın fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	(almaz)
Atom çəkisi	118,69
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	16,3
Kovalent radiusu	1,41
Atom radiusu, $\text{\AA}$	1,62
Valentliyi	+2:+4
İon radiusu, $\text{\AA}$	1,12(+2) 0,71(+4)
İzotopları stabil	112,114,115,116,117,118,119,120,122,124
Radioaktiv	108,109,110,111,113,121,123,125,126,127,128,129,130,131,132
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	5,765
Mikrosərtliliyi, kq/mm^2	+3.9-4,2 (Brinellə görə)
Ərimə temperaturu, °C	232*
Qaynama temperaturu, °C	2270

III fəsil

İstilik keçiriciliyi, Kal/sm sek. Dərəcə	0,16*(0,157)
Debay temperaturu, °K	230
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	0,054(°C)
Gizli ərimə istiliyi, kal/q atom	1710
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q atom	64700(275°C)
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, I/ dərəcə	$20,9 \cdot 10^{-6}(0-100^{\circ})$
Normal elektrod potensialı, sv	-0,136
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Kub
Kristal qəfəsinin parametrləri,	$6,4912 \pm 0,005$
Sındırma əmsalı	-
Dielektrik göstərici, vahid SQSQ	-
Atom magnet vahid SQEN	-37
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev(0° K-də)	0,08
Optiki keçidlərin xarakteri(K=0) qeyri xətti	-
Yürüklük, sm ² /v-sek. Elektronların	3000
Deşiklərin	-221
Effektiv kütlələr elektronların	1
Deşiklərin	0,5

Qalayın 3 polimorf dəyişməsi məlumdur.

Bulardan α - Sn və ya boz qalay yarımkəçiricidir. Onun 20° C-də sıxlığı (7.31) β - qalayın sıxlığından (5.75) çox fərqlənir, α - Sn $\rightarrow$ β -Sn keçidi zamanı həcm kəskin dəyişdiyindən qalay toz şəklinə çevrilə bilər. Bu hadisə «qalay taunu» adı ilə məlumdur. β - Sn $\rightarrow$ α - Sn çevrilməsi sürəti ifrat soyutma artdıqca artır və -34°C-də maksimuma

çatır. Bu çevrilmə aşqarların, xüsusilə boz qalay tozunun iştirakı ilə daha asan gedir. Alüminium da bu çevrilməni sürətləndirir. Qalayın β və γ formaları metalik təbiətli olmaqla, onlarda metal atomları təhrif edilmiş formada yerləşir.

β - Sn $\rightarrow$ α - Sn çevrilmə sürəti β - Sn-in özünün təmizliyindən də asılıdır. Onda 1% bismut qarışığının olması çevrilməni praktiki olaraq dayandırır. Boz qalayı stabilləşdirmək üçün ona germanium vururlar. Müəyyən edilmişdir ki, əgər boz qalaya 0,75% Ge vurulsa onun β - Sn-a keçməsi zəifləyir və ancaq 60°C - də çevrilmə hiss ediləcək sürətlə çatır.

Silisiyum aşqarı ilə də boz qalayı stabilləşdirmək olur. Bu zaman α - qalayın stabil formada qalmasını onun elektrik xassələrinin öyrənərkən faza dəyişiklərinin olmaması ilə sübut etmək olar.

Boz qalayın kompakt şəklində alınması böyük çətinliklə əlaqədardır. Çünki β - Sn $\rightarrow$ α - Sn çevrilməsi prosesi həcm dəyişilməsi ilə getdiyindən α - Sn adətən xırda kristallik toz şəklində alınır. Ona görə də yaxşı boz qalay nümunələrini şüşə borularda nazik sap şəkilli ağ qalay kristallarını asmaqla alırlar. Boz qalayın monokristallarının ağ qalayla -30°C-də doymuş amalqamadan fasiləsiz kristallaşdırmaqla ayırmaq olar. Kristallaşma -55°C-də bir ay müddətində aparılır. Bu zaman 2 sm-ə kimi uzunluğunda yaxşı inkişaf etmiş kristalloqrafik üzü olan α - Sn-in monokristalları alınır.

Boz qalayın yarımkəçirici olması fikri A. F. İoffeyə məxsusdur. O, belə hesab edirdi ki, struktura və atomlar arasındakı kimyəvi əlaqənin xarakterinə görə boz qalay almaz-silisiyum-germanium sırasında özünə yer tutmalıdır.

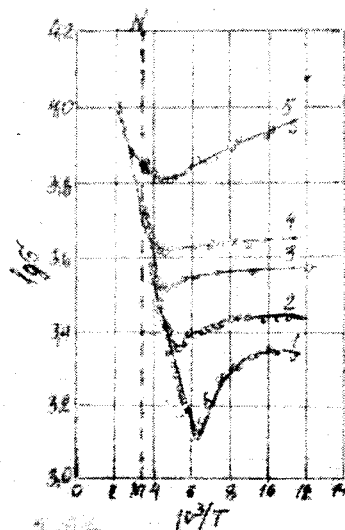
Doğrudan da N. A. Qoryunova və A. İ. Blum birinci olaraq (1952 –ci il) boz qalayın yarımkəçirici olduğunu müəyyən edirlər.

Boz qalayın termiki qadağan edilmiş zolağın eni mütləq sıfırda $0,064 - 0,094$ ev intervalında dəyişir. α - Sn - un qadağan edilmiş zolağın ən çox inanılmış qiyməti $0,08$ ev-dur. Onun temperatur artması azalması

$$\Delta E = 0,08 - 5,10^{-5} T \text{ ev tənliyi müəyyənləşdirilir.}$$

Boz qalayda: Al, Si, Ge, Se, Te, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni şəraitdən asılı olaraq həm donor, həm də akseptor kimi təsir göstərir.

Boz qalay tərkibində $1,6 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ miqdara qədər alüminium özünü donor kimi, bundan çox miqdar alüminium isə akseptor kimi aparır.



Şəkil 3.15. Alüminiumla aşqarlanmış boz qalayın xüsusi elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı

Şəkil 3.15 -da təmiz boz qalayın (I) elektrokeçiriciliyinin temperaturdan asılılığı və buna Al aşqarlarının təsiri

əyriləri verilmişdir. 2-5 əyrilərdə tədricən aşqar Al –un miqdarı getdikcə çoxalması istiqamətindədir. Aşqarın artması ilə elektrokeçiriciliyin qiyməti artır; eyni zamanda məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid temperaturu da daha yüksək temperatur sahələrinə doğru sürüşür. Aşqar alüminium miqdarının artması qarışıq oblastın elektrik keçiriciliyi temperaturdan aşağı düşməsinə nisbətən azaldır; 4-cü nümunədə absis oxuna az meyillik; 5-ci nümunədə isə yenidən kəskin azalma müşahidə olunur. Alüminiumda donor aşqarlarının aktivləşmə enerjisi 0,005 ev bərabərdir.

Sap şəkilli boz qalayın monokristalların xüsusi keçiriciliyi və Xoll effekti öyrənilmişdir. Bu nümunələrdə aşqarların konsentrasiyası $2,5 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-3}$ ($70 \div 270 \text{ K}$ - da) olmuşdur. Bu zaman yürüklüyün temperaturundan asılılığı üçün aşağıdakı asılılıq alınmışdır: $U_n = 3,02 \cdot 10^7 T^{-1,65}$ və $U_p = 2,18 \cdot 10^3 T^{-2,0}$ hansı ki, otaq temperaturunda yürüklük $2500 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ uyğun gəlir. Elektronların 100 K -də yürüklüyü $30000 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ çatır. Fotokeçiriciliyin sərhəddi $\approx 12 \text{ mk}$ müşahidə olunur. Bu isə 0,08 ev qadağan edilmə zolağa uyğun gəlir.

Kiçik qadağan edilmiş zolağın olması və böyük yürüklük nəticəsində boz qalayın elektrik keçiriciliyi yüksəkdir və 0°C -də $2,11103 \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ qiymət tərtibindədir.

Hələlik yarımkəçirici boz qalay texnikada tətbiq sahəsi tapmamışdır. lakin boz qalayın tədqiqinin böyük elmi əhəmiyyəti olmuşdur. Belə ki, birinci dəfə boz qalay üzərində yarımkəçiricilərin elektrik xassələrinin onların kimyəvi təbiətindən – dövrü sistemdəki vəziyyətindən; kristallik quruluşdan və kimyəvi rabitənin tipindən asılı olması nümayiş etdirilmişdir.

3.7 Dövrü sistemin V qrupunun yarımkeçirici elementləri

Mendeleyev cədvəlinin V qrup elementlərindən fosfor, arsen və sürmə müəyyən şəraitdə yarımkeçiricidirlər. Lakin hər üç elementin yarımkeçirici modifikasiyaları çətin əldə edildiyindən onların elementar şəkildə işlədilməsi olduqaca məhduddur. Bu elementlər əsasən yarımkeçirici birləşmələrin alınmasında istifadə edilir. Yarımkeçirici xassəyə malik qara fosforun qadağan olunmuş zolağının eni 0,33 ev olmaqla temperatur artdıqca (digər yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq) böyüyür.

Qara arsenin qadağan edilmiş zolağının eni 1,2 ev olub temperaturdan tərs mütənasib olaraq azalır.

Analoji olaraq yarımkeçirici xassəyə malik qara sürmənin qadağan olunmuş zolağının eni 0,12 ev olub, yalnız 0°C-dən yuxarıda isə artıq o, metaldir, yəni qadağan olunmuş zolaq sıfıra bərabər olur.

Göründüyü kimi fosfor – arsen – sürmə analoji sırasında getdikcə metallik xassə güclənir. V qrupun nümayəndəsi olan və sürmədən aşağıda yerləşən bismut artıq sırf metaldir. Fosfor isə metallarla qarşılıqlı təsirindən valentlik qanununa tabe olub qeyri-metal xassəsi göstərir. Sürmə metallarla qarşılıqlı təsirdə tipik xəlitələr əmələ gətirir.

3.8. Fosfor

Fosfor dövrü sisteminə V qrupunun tipik elementlərindən biridir. O, təbii mütəlif ortofosfat mineralları şəkilində tapılır. Ftorapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Ca (F, C)₂ mineralların əsas tərkib elementlərindən biri də fosfordur.

A alınması və təmizlənməsi. Fosforun tərkibində fosfor olan mineralların koks və silisium 4 – oksidlə elektrik peçlərində reduksiya etməklə alırlar. Bu zaman uçucu olan P_4 molekulaları (8000 C – də bir qədər P_2 əmələ gəlir) su altında kondensləşdirilir.



Fosforu vakkumda qovmaqla təmizləmək üsulu əlverişlidir. Bununla yanaşı onu su ilə birlikdə qovduqda da müsbət nəticələr əldə edilir. Bunun üçün geniş boğazlı 3 litrlik kolbaya 100 q ağ fosfor və 0,5 l su tökülür. Kolbada dəşiklərin ikisi su buxarı və təsirsiz qaz, üçüncüsü isə Libix soyuducusuna birləşdirmək üçün olmalıdır. Kolbanı əvvəlcə təsirsiz qaz və ya karbon qazı ilə təmizləyir, sonra isə ora su buxarını o sürətlə verirlər ki, kolbadakı su qaynasın. Sonradan fasiləsiz olaraq kolbaya kiçik sürətlə təsirsiz qaz buraxmaqla fosfor içərisində təmiz su olan qəbul ediciyə aparılır və orada damcılar şəkilində kondensləşir. Fosforu bu üsulla iki dəfə qovmaqla kənar qarışıqlardan (həmçinin arsendən) yüksək tərtibdə təmizləmək olar.

Fiziki – kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.8) Fosforun əsas etibarilə üç allotropik şəkildəyişməsi olan: ağ qırmızı və qara fosforun hər biri də öz növbəsində polimorf olduğundan 11 modifikasiyası məlumdur. Bunlardan bir neçəsi amorf strukturaya malik, bəziləri isə tam öyrənilmişdir.

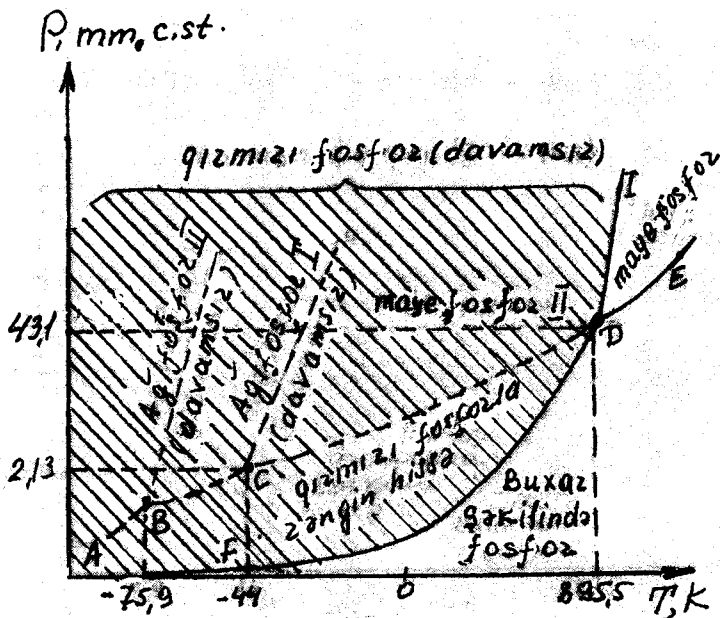
Ağ fosfor yuxarıda göstərdiyimiz reaksiyadan alınır. O, bərk və maye halda tetraedrik şəkildə P_4 molekullarından təşkil olunmuşdur.

P-P arasındakı məsafə $2,21 \text{ \AA}$ –dir. P-P-P bucağı isə 60° olmaqla normal bucaqdan çox kiçikdir (Bayer nəzəriyyəsi), fosforun yüksək reaksiyaya girmək qabiliyyətini, onun quruluşunun yüksək deformasiya enerjisinə ($\approx 2,3 \text{ kkal/mol}$) malik olması ilə izah edilir.

Müəyyən edilmişdir ki, ağ fosforun modifikasiyalarından biri kubik sinqoniyaya malik. Ağ fosfor 44°C –də əriyir və 285°C –də qaynayır. O, çox zəhərli və 0,1 q-mı öldürücü təsirə malikdir. Ağ fosfor sürtünmədən aşağı temperaturalarda

belə alışır. Ona görə də onu su altında (suda demək olar ki, heç həll olmur) saxlamaq və nəm halda kəsmək məsləhət görülür. Ağ fosfor üzvi həlledicilərdir: efir, benzol həll olmur.

Verilən hal diaqramında fosforun modifikasiyalarının bir-birinə keçməsi aydın göstərilir (Şəkil 3.16).



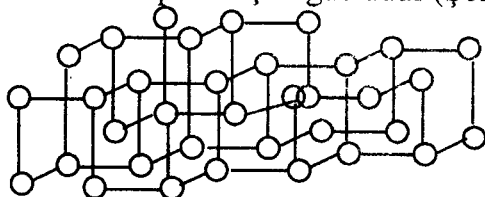
Şəkil 3.16. Fosforun P-T diaqramı

Göründüyü kimi, ağ fosforun enantiotrop olaraq bir-birinə keçən qeyri-davamlı ağ fosfor I və ağ fosfor II modifikasiyaları da vardır. Reaksiyaya girmək qabiliyyəti ağ fosfordan qara fosfora kimi azalır. Qırmızı fosfor aralıq vəziyyəti tutur. Qırmızı fosfor 400° C-də ağ fosforu bir neçə saat bağlı qabda qızdırıldıqda alınır. Bundan başqa ağ fosfor özü adi şəraitdə tədricən qırmızı formaya keçir:

$$P_{\text{ağ}} \rightarrow P_{\text{qır}} + C \text{ kkal.}$$

Bu çevrilməni işıq və yod buxarları sürətləndirir. Həmçinin ağ fosfora rentgen şüaları ilə təsir etdikdə o, qırmızı fosfora çevrilir. Qırmızı fosfor sıxlığı $2,25 \text{ q/sm}^3$ olan qırmızı-boz rəngli tozvari maddədir. Onu qızdırdıqda sublimasiya edir və buxarlarının kondensləşməsilə ağ fosfora çevrilir.

Öz buxarlarının təzyiqi ($43,1 \text{ atm.}$) altında 590° C -yə yaxın temperaturda qırmızı fosforu maye şəklinə salmaq mümkündür. Quruluşu daha dəqiq öyrənilən qara fosfordur. O, laylar şəklində (qrafit kimi) yerləşmiş və laylarda hər bir fosfor atomu digər ucu ilə əlaqədardır. Lay daxilində P-P rabitəsi, laylar arası əlaqədən çox güclüdür (Şəkil 3.17).



Şəkil 3.17. Kristallik qara fosforun dalğavari laylarında P atomlarının yerləşməsi

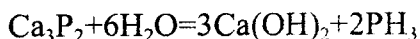
Ağ fosforu 220° C temperaturda səkkiz gün ya yüksək təzyiq (12000 atm.) altında, ya da katalizator kimi civə iştirakında saxladıqda kristallik qara fosfor alınır. Qara fosforun alınması həcmnin kiçilməsi ilə gedir. O, fosforun daha stabil formasıdır.

Fosforun xarici elektrik təbəqəsinin $3s^23p^3$ V qrupun digər elementi azotun xarici elektrik təbəqəsinə oxşamasına baxmayaraq, onlar birləşmələrində bir qədər fərqlənirlər. Fosfor da azot kimi əsasən birləşmələrdə kovalentdir. Fosforun elektromənfilii $2,06$ -dır. Fosforun xarici elektron təbəqəsinin tamamlanması üçün 3 elektron lazımdır. Lakin bu elektronların alınması, yəni p^3 -dən p^0 -a keçilməsi üçün $\approx 350 \text{ kkal/mol}$ enerji lazımdır. Ona görə də fosforun Na_3P tipli ion birləşmələri olduqca azdır. Həmçinin ionlaşma potensialının böyük olması ilə əlaqədar olaraq fosfor öz

elektronlarını verməkdə də çətinlik çəkir. Fosforun +5 valentli ion birləşməsi yoxdur. Zəif ion xarakterli PCl_3 isə ani olaraq $\text{HPO}(\text{OH})_2$ –yə qədər hidroliz edir. Göründüyü kimi fosforun müsbət ion xarakterli birləşmələri çox az və onların əksəriyyəti davamsızdırlar.

Fosfor birləşmələrində 5 halqalı açıq zəncir və ya tsikl əmələ gətirməyə meyllidir. Məs, P_2X_2 tipli birləşməsi (burada $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{I}$ və s.) bu cür molekullar əmələ gətirir.

Hidridlər. Fosfor hidrogenlə PH_3 tərkibli uçucu qaz əmələ gətirir. Fosfini fosfidlərin turşu və ya su ilə işləməklə almaq olar.



Fosfin tilləri arasındakı bucaq $93,7^\circ$ olan piramida tipli birləşmədir. O, təmiz halda davamlı birləşmədir, lakin P_2H_4 və ya P_4 -ün izləri belə olduqda çox zaman alışır. PH_3 havada çox tez oksidləşir. İnsan sümükləri çürüdükdə əmələ gələn PH_3 qəbirin üzərində toplanaraq yanır. Bu hadisədən övvəllər dini məqsədlər üçün istifadə edirdilər. Fosfit olduqca zəhərli qazdır; ammoniyakdan fərqli olaraq maye halda olmur; suda az miqdarda həll olur. Cnün əmələ gətirdiyi məhlul demək olar ki, neytral xarakterə malikdir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, fosforun P_2H_4 –dən tərkibli difosfin adlandırılan hidridi də vardır. Difosfin adətən fosfin olan zaman onunla birlikdə əmələ gəlir ki, sonradan məhlulu kondensləşdirməklə onu sarı, rəngli maye şəkilində ayırırlar. Difosfin N_2H_4 –dən fərqli olaraq əsasi xassə göstərməyən və havada asanlıqla öz – özünə alışaraq parçalanan maddədir. Bu parçalanma zamanı elementar tərkib sarı rəngli polimer maddə alınır.

Fosfordan əsasən yarımqəçirici birləşmələr almaq üçün tərkib elementi kimi istifadə edilir.

Fosforun bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	30,97
Atom həcmi, $\text{\AA}^0$	17,0
Kovalent radius	1,06
Atom radiusu, $\text{\AA}^0$	1,28
Valentliyi	-3; +5
İon radiusu, $\text{\AA}^0$	2,12(-3); 0,34(+5)
Stabil izotopları	31
Radioaktiv	29; 30; 32; 33; 34; 28
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	2,69
Mikrosertliyi, kg/mm^2	0,6* (Brinnelə görə)
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	44,1
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	281
İstilik keçiriciliyi, $\text{kal/sm}\cdot\text{sek.}$ Dərəcə	0,00134* (25°C -də)
Debay temperaturu, $^{\circ}\text{K}$	
Xüsusi istilik tutumu, $\text{kal/q}\cdot\text{dərəcə}$	
Gizli ərimə istiliyi, kkal /mol	0,6*
Gizli buxarlanma istiliyi kkal/mol	13,4*
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, I/dərəcə	$3,76\cdot 10^{-4}$ ($0-44^{\circ}\text{C}$)
Normal elektrod potensialı, ev	
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Rombik
Kristal qəfəsinin parametrləri, $\text{\AA}^0$	$a=3,31$; $b=4,38$; $c=10,50$
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstəricisi (vahid SQSQ)	4,1

III fəsil

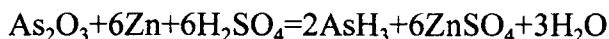
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev (°K-də)	0,33(25°C-də)
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, sm ² /v-san.:elektronların	250
Deşiklərin	Up-350
Effektiv kütlələr m*/m° elektronların	
Deşiklərin	

3.9 Arsen

V qrupun yarımkəçirici elementlərindən biri də arsendir. O, bir çox yarımkəçirici elementlərin alınmasında istifadə edilir.

Arsenin təbiətdə miqdarı $4,10^{-4}\%$ - dir. O çox yayılmış elementlərdən sayılır. Təbiətdə əsasən digər elementlərin sulfidləri ilə birlikdə tapılır. Məsələn, ceromit $\text{As}(\text{SiSe})_2$ arsenotellurit $\text{Te}_2\text{As}_2\text{S}_7$ minerallarının tərkibindən arsen vardır. Gürcüstan SSR-də arsenin ittifaq əhəmiyyətli yatağı kəşf edilmiş və hal- hazırda istifadə edilməkdədir. Az SSR – nin Naxçıvan Muxtar respublikası sularında və sulfid minerallarında arsen vardır.

Alınması və təmizlənməsi. Arseni arsen 3-oksidi hidrogen və ya kömürlə reduksiya etməklə alırlar. Daha təmiz arsen almaq üçün AsH_3 –ün termiki parçalanması reduksiyaadan istifadə etmək olar. Öz növbəsində bu məqsəddə üçün işlədilən AsH_3 almaq üçün arsen 3-oksidi atomar hidrogenlə redusiya edirlər:



Lakin əvvəlcədən As_2O_3 –ü kənar qarışıqlardan təmizləmək lazımdır. Bunun bir neçə dəfə As_2O_3 –ü HCl (1:1) turşusunda uzun müddət qaynatdıqdan (20-24 saat)

sonra Byüxner qığında distillə edilmiş su ilə yumaqla süzülər. Əgər həmin əməliyyat çox dəfələrlə təkrar edilərsə nəticədə alınmış As_2O_3 silisiumdan başqa bütün digər qarışıqlardan spektral analizin dəqiqliyi dərəcədə təmizlənir. Vakkumda distillə etməklə də arseni kənar qarışıqlardan təmizləmək olar.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.9) Adi şəkildə arsen metal parlaqlığı olan kristallik maddədir. Arsenin də fosfor kimi bir neçə modifikasiyası vardır. Onun ən stabil modifikasiyası sıxlığı $5,73 \text{ q/sm}^3$ olan metallik boz arsenidir. Bu modifikasiyanı qızdırdıqda qovulur və öz buxarlarının təzyiqi (36 atm.) altında 814^0 C -də əriyir. Boz arsen laylar şəklində kristallaşaraq, hekzaqonol-romboedrik elementar qəfəs əmələ getirir.

Boz arsenin buxarlarını sürətlə soyutduqda sıxlığı $2,10 \text{ q/sm}^3$ olan sarı arsen əmələ getirir. O, karbon 4-sulfiddə həll olur, havada asan oksidləşir. Zəif qızdırıldıqda və ya işığın təsiri ilə boz arsenə çevrilir; bir çox xassələrinə görə ağ fosfora oxşayır, lakin ondan da davamsızdır.

Əksəriyyət hallarda sarı arsen boz arsenə keçən zaman keçid fazası kimi qara arsen əmələ gəlir. Qara arsen Marş reaksiyası ilə, yəni AsH_3 – ün termiki parçalanması nəticəsində də alınır. Onun alınmasının ən yaxşı üsullarından biri boz arsenin hidrogen axınında qovulmasıdır.

Qara arsen də öz xüsusiyyətləri ilə qara fosfora oxşayır. O da havada davamlı olmaqla oksidləşmir.

Kimyəvi xassələri. Arsenin elektron konfigurasiyasından göründüyü kimi p orbitalında üç elektronun olması, arsenin özünü bəzən +3 valentli kation kimi (məs, AsF_3) aparmasına imkan verir. Lakin arsen əksərən kovalent əlaqə əmələ gətirən elementdir. Onun +5 valentli ionu yoxdur. Arsen $4s^2$ təbəqəsindəki əks spinli 2 inert elektronlarından

III fəsil

birini sərbəst d orbitalına verməklə sp^3d tipli beş valentli əlaqə yaradır.

Yarımkeçirici xassələri. Arsenin modifikasiyalarından yalnız qara arsen yarımkeçiricidir. Onun qadağan edilmiş zolağının eni 1,2 ev-dur və temperaturun artması ilə azalır. Qara arsenin nazik təbəqələri 10^6 Om·sm tərtibində müqavimətə malikdirlər. Onda cərəyan daşıyıcılarının yürüklüyü $60 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ –yə yaxındır.

Qara arsen öz yarımkeçirici xassəsini 290°C -yə kimi saxlayır və bu temperaturda tədricən metallik boz arsenə keçir. Bu keçid müqavimətin kəskin düşməsi ilə baş verir.

Boz arsen metallik xarakterlidir. Onun 0°C -də xüsusi müqaviməti $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ om}\cdot\text{sm}$ –dir. Metallarda olduğu kimi boz arsenin də müqaviməti temperatur artdıqca çoxalır.

Arsenin sarı modifikasiyası izolyatordur. O, elektriki keçirmir.

Yarımkeçirici kimi qara arsenin işlədilmə ehtimalı olduqca azdır. Lakin arsen yarımkeçirici törədici elementdir. Onun birləşmələrindən texnikada geniş istifadə edilir. Məsələn, GaAs yarımkeçirici lazerdir. Sovet alimləri akademik Basov və əməkdaşları GaAs -nin lazer xassələrini birinci kəşf etdiklərindən 1972-ci ildə beynəlxalq Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Cədvəl 3.9

Arsenin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	74,92
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	13,1
Kovalent radius	1,19 – 1,21
Atom radiusu, $\text{\AA}$	1,39
Valentliyi	(-3); +5

Elementar (bəsit) yanmkeçiricilər

İon radiusu, $\text{\AA}$	2,22 (-3); 0,47(+5)
İzotopları: stabil	75
Radioaktiv	68,69,70,71,72,73,74,76,77,78,79,80,81,85
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	5, 72 (20°C-də)
Mikrosərtliyi, kq,mm^2	147(Brinnele gö-rə); 3,5(Moos)
Ərimə temperaturu, C	814
Qaynama temperaturu, °C	610
İstilik keçiriciliyi, $\text{kal/sm} \cdot \text{sek.}$ Dərəcə	
Debay temperaturu, °K	
Xüsusi istilik tutumu, $\text{kal/q} \cdot \text{dərəcə}$	0,82(0 – 100°C)
Gizli ərimə istiliyi, kal/q	88,5
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q	
Sublimasiya istiliyi	102 kal/q
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, 1/ dərəcə	$5,6 \cdot 10^{-6}$ (40°C)
Normal elektrod potensialı, ev	0,3 v
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Romboedrik
Kristal qəfəsinin parametrləri, $\text{\AA}$	$\alpha=4,123$; $\alpha=54^{\circ} 6'$
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstərici, vahid SQSQ	
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev (°K-də)	1,2
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, $\text{sm/v} \cdot \text{san. elektronların}$	
Deşiklərin	
Effektiv kütlələr $\text{m}^*/\text{m}^{\circ}$	

elektronların	
Deşiklərin	

3.10 Stibium

Bir çox yarımkəçirici maddələr və yarımkəçirici birləşmələrə texniki cəhətdən maraqlı xassələr vermək üçün stibiumdan aşqar kimi geniş istifadə olunur. Bundan əlavə stibium xarakterik yarımkəçirici birləşmələr əmələ gətirən elementdir. Stibium təbiətdə arsendən də az yayılmışdır. Belə ki, onun Yer qabığındakı miqdarı $4 \cdot 10^{-5}\%$ -dir. Təbiətdə onun kükürlü birləşmələri digər elementlərin sulfidləri ilə birlikdə tapılır.

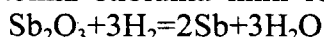
Alınması və təmizlənməsi. Stibiumu sərbəst halda onun oksidlərini hidrogen və ya kömürlə reduksiya etməklə almaq olar. Vakkumda distillə etməklə yüksək təmizliklə sürmə almaq olar.

Vakuumba distillə etməklə yüksək təmizlikli sürmə alırlar. Məsələn, texniki sürmənin iki dəfə vakkum distilləsi nəticəsində tərkibində qurğuşun, dəmir, qalay, alüminium, gümüş və maqneziumun miqdarı spektral təyin edilməyən dərəcədə təmiz sürmə alınır. Distilləni üç dəfə təkrar etməklə çətin təmizlənən arsendən belə azad olmaq olar. Bu yol ilə arsendən təmizlənmiş stibiumu yenidən zolaq əritmə üsulu ilə təmizləyirlər. Texniki stibiumdakı arseni başqa yollarla da təmizləmək olar. Bunun üçün stibium 3 xlorid şəklində qovulur. Sonradan stibium 3-xlorid dəmir-karbon ilə təmiz stibiuma kimi reduksiya edilir. Həmin yolda alınmış stibium sonrakı mərhələdə zolaq yenidən kristallaşdırma üsulu ilə təmizlənir. 10 dəfə təkrar isti zolaqdan keçirməklə tərkibində cəmi $10^{-5}\%$ arsen olan stibium almaq mümkündür.

Stibiumu başqa kimyəvi üsullarla da təmizləmək mümkündür. Bu üsullar əksərən SbCl_3 -ün alınması, qovulması və yenidən metala kimi reduksiya edilməsinə

əsaslanır. Texniki stibium xlorid turşusunda həll edilir. Alınan SbCl_3 fraksiyalı qovulur və sonra kükürlə təsir etməklə Sb_2S_3 -ə çevrilir.

Sb_2S_3 çöküntüsü kimyəvi təmiz xlorid turşusunda həll edilir və alınmış SbCl_3 yenidən qovulduqdan sonra su ammonyak qarışığında hidroliz edilir. Ayrılıqda Sb_2O_3 hidrogen axınında təmiz stibiuma kimi reduksiya edilir.



Bu üsulla alınmış stibiumda ağır materiallar və arsen olmur. Onun təmizlik dərəcəsi (99,999% Sb) yarımkeçiricilik tələblərinə cavab verir.

Fiziki - kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.10) Stibiumun bir neçə allotropik şəkildəyişmələri vardır. Onlardan adi metallik stibiumu çox zaman boz stibium adlandırırlar. Boz stibium parlaq gümüş ağ rəngli, sürtülmədən asan toz əmələ gətirən metal olub, $603,5^\circ\text{C}$ -də əriyir. Onun sıxlığı $6,62\text{ q/sm}^3$ —dur; rombik kristal qəfəsinə malikdir.

Sarı stibium, SbH_3 -ün ərintisindən ozanlaşdırılmış oksigen buraxmaqla (-35°C -də) alınır. Onun molekulları Sb_4 şəklindədir. Sarı stibium davamsızdır və azacıq qızdırıldıqda, yaxud işığın təsiri ilə qara stibiuma çevrilir. Qara stibiumu metallik stibium buxarlarını sürətlə soyutmaqla da almaq olar.

Kimyəvi xassələrinə görə stibium arsenə çox oxşayır. Onun xarici elektron təbəqəsi də $4d^{10}5s^25p^3$ arseninki kimidir. Lakin xarici üç elektronun ionlaşma potensialının cəmi (52,3 ev) arseninkindən (58,0 ev) az olması stibiumun daha çox metallik olmasına səbəb olur. Yəni, stibium arsenə nisbətən öz elektronlarını asan verir.

Stibium sərbəst turşu əmələ gətirir. Onun valentli turşusu hidrat şəkilində $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ təsəvvür edilir. Stibiumun (antimonit) turşusunun mövcud olmasına baxmayaraq bir çox metalların antimonit duzları adi şəraitdə davamlıdır. Stibiat (antimonat) turşusu yalnız

III fəsil

məhlulda mövcuddur. Bu turşu kristalları antimonatlar $K[Sb(OH)_6]$ əmələ gətirirlər. Antimonat duzlarını çox zaman uyğun oksidləri birlikdə əritməklə almaq mümkündür. Bu birləşmələrlə $M^I SbO_2$, $M^{II} SbO_4$, $M_2^{III} Sb_2O_7$ oksidlərin qarışığı kimi baxmaq daha düzgün olardı.

Sulfidləri. Stibiuma kükürdün vakkumda qarşılıqlı təsirindən Sb_2S_3 və Sb_2S_5 tərkibli sulfidlər alınır. Bu sulfidləri həmçinin müvafiq Sb^{III} və Sb^V duzları məhlullarının H_2S -lə qarşılıqlı təsirindən, çöküntü şəklində almaq olar. Bu sulfidlər kükürdün artığına həll olaraq tio-kompleks anionları əmələ gətirirlər. Sb_2S_3 lent şəkilli polimer quruluşa malikdir, belə ki, hər bir stibium və ya kükürd atomu o biri növ 3 atomla əhatədədir.

Antimonidlər. Stibium arsena nisbətən daha az sayda antimonidlər (K_3Sb , Mg_3Sb_2 , $AlSb$, $GaSb$, $YnSb$ və s.) əmələ gətirir ki, bu da metallik xassələrinin daha çox olması ilə əlaqədardır. Bu antimonidlərin əksəriyyəti yarımkəçirici intermetallik birləşmədir. Sonra onların bəzilərinin üzərində geniş dayanacağıq.

Yarımkəçirici xassələri. Stibiumun modifikasiyalarından yalnız qara stibium yarımkəçirici xassəyə malikdir. Metallik stibium xüsusi yarımkəçiriciliyi $4 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ olduğu halda, qara stibiumunkü $10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir.

Qara stibiumun qadağan edilmiş zolağının eni 0,12 ev-dir. Qara stibiumu qızdırdıqca tədricən stibiuma çevrilir artıq 0°C -də bu çevrilmə başa çatır. Yəni, qara stibium ancaq 0°C -yə kimi yarımkəçirici xassəyə malikdir.

Cədvəl 3.10

Stibiumun bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	121,75
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	18,4

Elementar (bəsit) yanmkeçiricilər

Kovalent radius	1,38 -141
Atom radiusu, $\overset{0}{A}$	1,59
Valentliyi	-3;+5
İon radiusu, $\overset{0}{A}$	2,45 (-3); 0,62(+5)
İzotopları stabil	121;123
Radioaktiv	111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,122,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	6,69
Mikrosərtliyi, kq/mm^2	26(Brinnele görə)
Ərimə temperaturu, C	(630,5)
Qaynama temperaturu, $^{\circ}C$	1635 -- 1645
İstilik keçiriciliyi, $kal/sm\ sek.$ Dərəcə	0,045($0^{\circ}C$)
Debay temperaturu, $^{\circ}K$	
Xüsusi istilik tutumu, $kal/q\cdot dərəcə$	0,04987($20^{\circ}C$)
Gizli ərimə istiliyi, $kkal/q\cdot atom$	9,5
Gizli buxarlanma istiliyi, $kkal/q\cdot atom$	49,6
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, $l/dərəcə$	$11,5\cdot 10^{-6}(0-100^{\circ}C)$
Normal elektrod potensialı, ev	
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qrupası	Romboedrik
Kristal qəfəsinin parametrləri $\overset{0}{A}$	$A=4,5064; \alpha=57,1^{\circ}$
Sındırma əmsalı	

III fəsil

Dielektrik göstərici, vahid SQSQ	-
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev (°K-də)	0,12
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, sm/v. San. Elektronların	
Deşiklərin	
Effektiv kütlələr m^*/m^0 elektronların	
Deşiklərin	

3.11. Dövrü sistemin VI qrup elementləri

VI qrupun üç elementi kükürd, selen və tellur yarımkəçirici olmaqla onların həm özləri, həm də birləşmələri praktiki nöqtəyi nəzərdən maraqlıdır.

Qrup daxilində yarımkəçirici xassələrin ümumi qanunauyğunluğu gözlənilir. Məlumdur ki, elektrik keçiriciliyi qiymətinə görə kükürd izolyatordur. Selenin qadağan edilmiş zolağının eni (1,2–1,6 ev) tellurunkundan (0,34 ev) böyükdür.

Qrupun aşağıdakı sonuncu elementi polonium gözləndiyi kimi tipik metaldır. VI qrupun elementlərinin bəzi xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, (cədvəl 3.12) cədvəldə aşağı getdikcə elementlərin elektromənfiliyi tədricən azalır və kation əmələ gətirmək qabiliyyəti yaranır; bu xassə tellurda bir qədər az, poloniumda isə kifayət qədər çoxdur. Belə ki, TeO_2 və PoO_2 ion qəfəsi əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər və hidrogen-halogenid Hh turşuları ilə reaksiyaya girərək müsbət dörd valentli metalın halogenidlərini Teh_4 Poh_4 əmələ gətirir. Hətta PoO_2 fərqli

olaraq $\text{Po}(\text{OH})_4$ tərkibli əsas əmələ gətirir. Tellur və poloniumun zəif öyrənilmiş $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ tipli duzları da məlumdur.

Cədvəl 3.12

VI qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	S	Se	Te
Valent elektronları	$3s^2 2p^4$	$4s^2 3p^4$	$5s^2 5p^4$
Atom kütləsi	32,064	78,96	127,60
Atom radiusu, nm	0,104	0,116	0,135
İon (E^{-2}) radiusu, nm	0,174	0,191	0,211
İonlaşma enerjisi, eV	10,36	9,75	9,01
Elektrona hərislik, eV	2,08	2,02	2,00
Sıxlığı, q/sm ³	2,07 (rombik)	4,82	6,25
Ərimə temperaturu, °C	112,8	220,5	450,0
Qaynama temperaturu, °C	444,6	657,0	990,0

S, Se və Te-da oksigenə olduğu kimi koordinasiya ədədi 4-lə və valentlik 2 ilə məhdudlaşmır. d – orbitalı da əlaqədə iştirak etdiyi üçün kükürd koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olan SF_6 tipli birləşmələr də əmələ gətirə bilər; tellur üçün isə koordinasiya ədədi 6 olan birləşmələr daha xarakterikdir.

3.12 Kükürd

Bəzi xüsusiyyətlərinə (məs; fotokeçiriciliyinə görə) kükürd də elementar yarımkəçiricilər qrupuna daxildir.

Təbiətdə kükürd həm sərbəst, həm də birləşmələr şəklində geniş yayılmışdır. Onun çox yayılmış birləşmələrindən: H_2S , SO_2 -ni; küllü miqdar sulfidli mineralları, müxtəlif sulfatlar: gips, anhidrit CaSO_4 , maqnezium sulfat və s. mövcuddur. Kükürdün yer qabığındakı ümumi miqdarı 0,1% hesab edilir.

Alınması və təmizlənməsi. Kükürd qeyd etdiyimiz kimi təbiətdə sərbəst şəkildə də tapılır. Onu sənaye miqyasında alınma texnologiyası mineralın təbiətindən

asıldır. Çox zaman kükürd kolçedanının yandırılmasından alınır.

Təmiz kükürdü karbon sulfid məhlulunda təkrar kristallaşdırmaqla almaq olar.

Kükürdün əsas təmizləmə üsulu onun vakuum şəraitində fraksiyalı distilləsidir.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.13) Kükürdün hal diaqramından görüldüyü kimi, (şəkil 3.15) bir çox modifikasiyaları mövcuddur.

Cədvəl 3.13

Kükürdün bəzi fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri

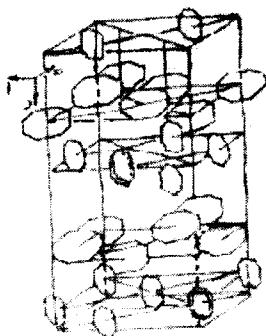
Xassələri	Kükürd
Atom çəkisi	32,06
Atom həcmi, Å ³	15,5
Kovalent radiusu, Å	1,27
Atom radiusu, Å	(-2); +6
Valentliyi	1,84(-2); 0,29(+6)
İon radiusu, Å	32; 33; 34; 36
İzotopları stabil	30; 31; 35; 37; 38
İzotopları stabil radioaktiv	2,06(rombik)
Xüsusi çəkisi, q/sm ³	1,09°C
Mikrosərtliyi, kq/mm ²	444,6
Ərimə temperaturu, C	6,52·10 ⁻⁴ (20°C)
Qaynama temperaturu, °C	0,167 (0°C)
İstilik keçiriciliyi, kal/sm·san dərəcə	11,9 (112,8°C)
Debay temperaturu, °K	68,6 (444,6°C)
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	
Gizli ərimə istiliyi, kal/mol	
Gizli buxarlanma istiliyi,	

kal/mol	
Istidən xətti genişlənmə əmsalı, 1/dərəcə	
Normal elektrod potensialı, ev	
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	
Kristal qəfəsinin parametrləri, $\text{\AA}$	
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	
Atom maqnit, vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev ($^{\circ}\text{K}$ -də)	
Optiki keçidlərin xarakteri ($K=0$) qeyri xətti	
Yürüklüyü, sm/v·san; elektronların dəşiklərin	
Effektiv kütlələr m^*/m ; elektronların dəşiklərin	

Onun rombik modifikasiyası adi şəraitdə davamlıdır. Rombik kükürd qızdırıldıqda tədricən monoklinik formaya keçir. Keçid entalpiyası çox kiçikdir (0,096 kkal/q –atom). Monoklinik modifikasiyası $95,5^{\circ}\text{C}$ –də yuxarı temperaturlarda davamlıdır. Monoklinik kükürdün həqiqi ərimə temperaturu 119°C -dir. Lakin o bir qədər aşağı temperaturlarda əriyir, bunun da səbəbi S_8 molekullarının dağılmasıdır.

Rombik və monoklinik kükürdün məhlulda molekul çəkisinin təyini, onların S_8 molekulları şəklində olmasını göstərir. Bunlar səkkiz atomlu tsiklik molekullardır. Şəkil 3.18 rombik kükürdün strukturası verilmişdir.

Kükürdün üçüncü modifikasiyası S_0 və ya Engel kükürdü adlanır. Onu 0°C -də qatı xlorid turşusuna $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulunu tökməklə və ardıcıl olaraq ekstraksiya etməklə almaq olar.



Şəkil 3.18. Rombik kükürdün quruluşu

Kükürdün heksaqonal kristalları davamsızdır və bir-iki saatin ərzində rombik və amorf kükürdün qarışığına çevrilir. Heksaqonal kristalları S_6 həlqələrində təşkil olmaqla fəzada “kürsü formasını” əmələ gətirir.

Plastik və ya amorf kükürdü 160°C -dən yuxarı qızdırılmış maye kükürdü suya tökməklə kəskin soyutduqda almaq olar. Amorf kükürd zəncirində ona qədər atom olan spiral şəklində olur. O, üzvi həlledicilərdə həll olmur və tədricən kristallik modifikasiya keçir.

Maye kükürd daha geniş öyrənilmişdir. O, ərimə temperaturunda və bir qədər yüksəkdə sarı, şəffaf mütəhərrik mayedir. 159°C -dən yuxarıda palıd rəngini alır. Özlülüyü 200°C -yə kimi artır, bundan sonra isə aşağı düşür; Qaynama temperaturunda ($444,60^\circ \text{C}$) yenidən mühərrik mayeyə çevrilir;

Bu cür dəyişiklik aşağıdakı kimi izah edilir.

Çox ehtimal ki, kristallik kükürdün S_8 həlqələri temperatur yüksəldikcə parçalanaraq S_4 və S_6 həlqələri ilə

tarazlıqda olur və ya da açıq zəncirli radikallar əmələ gətirir. Bu radikallar da öz növbəsində digər qonşu həlqələrə təsir edir, beləliklə də istənilən temperaturda həlqələrlə müxtəlif uzunluqlu radikallar arasında tarazlıq yaranır, 200^0 C -də zəncirində ən çox, yəni $5 \div 8 \cdot 10^5$ kükürd atomu olan radikallar yaranır; ona görə də özlülük ən çox olur. Temperaturun sonrakı artımı uzun zəncirlərin parçalanmasına və, beləliklə, də özlülüynün aşağı düşməsinə səbəb olur.

Buxar şəklində kükürdün S_8 , S_6 , S_4 və S_2 formalarının tarazlıqda olduğu daha çox ehtimal olunur. Temperaturun yüksəldilməsi və təzyiqin aşağı salınması ilə buxar fazasındakı S_2 -nin miqdarı artır.

Daha yüksək temperaturlarda isə S_2 atomar kükürdə dissosasiya edir. Əgər tərkibi əsasən S_2 molekullarından ibarət olan buxar fəzanı kəskin soyutsaq, bərk cütləşmiş iki elektronun hesabına paramaqnit xassəyə malik maddə alırıq. Bu maddə S_2 molekullarından təşkil olunur və yalnız 80^0 C -dən aşağıda davamlıdır.

Kimyəvi xassələri. $3s^23p^4$ elektron konfigurasiyası kükürdün qeyrimetal olduğunu göstərir. Doğrudan da kükürd əksər elementlərdən iki elektron almaqla S^{-2} əmələ gətirir. Bundan başqa kükürd bir çox radikal və elementlərlə elektron cütü əmələ gətirməklə (məs. $(CH_3)_2S$, H_2S , SCl_2 və s.) birləşmələr verir.

Sulfidlər. Əksər metal və metalloidlər kükürdlə sulfidlər əmələ gətirir. Bunlardan bəzilərinin xüsusiyyətlərini qeyd edək. Məsələn, Sb_2S_3 və Bi_2S_3 izomorf maddə almaqla sonsuz lentlərdən təşkil olunmuşdur. Bu sonsuz lentlər bir-birini kristalda zəif paralel qüvvələrlə cəlb edirlər. Bunlar yarımkəçiricidirlər.

Silisiyum 4-sulfid SiS_2 isə təpələri eyni olan SiS_4 tetraedlərinin sonsuz zəncirindən ibarətdir.

Kükürdün azotla əmələ gətirdiyi birləşmələrdən ən maraqlısı və yaxşı öyrəniləni S_4N_4 –dür. Onu qızdırılmış NH_4Cl –in üzərindən S_2Cl_2 buraxmaqla almaq olar.

Kükürdün $Me^{II}S$ tipli birləşmələri almazaoxşar yarımkeçiricilərin bir sırasını təşkil edir. Bunları mürəkkəb yarımkeçiricilər fəslində daha geniş şəkildə verəcəyik.

Yarımkeçirici xassələri. Kükürd elektrik keçiriciliyinin qiymətinə görə izolyatorlara yaxınlaşır. Lakin o güclü fotokeçiriciliyə malikdir. Kükürdün əmələ gətirdiyi sulfidlərin əksəriyyəti (məs, gümüş sulfid, tallium sulfid, qurğuşun sulfid, kadmium sulfid və s.) çox qiymətli yarımkeçirici xassələrə malikdirlər. Həm bu birləşmələrin özləri, həm də bunların əsasında sintez edilən daha mürəkkəb maddələr hal-hazırda texnikanın çox geniş sahələrində tətbiq edilməkdədir.

Məsələn, mis-sulfid diodların hazırlanmasında geniş istifadə edilir. Kadmium-sulfid əsasında isə çox böyük praktiki əhəmiyyətə malik müxtəlif məhsullar alınır.

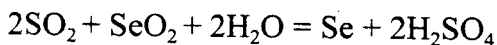
3.13 Selen

Selen nadir elementlərdən biri olub, yer qabığının cəmi $8 \cdot 10^{-5} \%$ -ni təşkil edir; sərbəst şəkildə cüzi miqdarda yalnız vulkan mənşəli tərkibində tapılır. Birləşmələr şəklində isə bir çox az tapılan minerallar mövcuddur: naummanit Ag_2Se , ekvayrit $AgCuSe$, ferroselit $FeSe_2$, qaunaxuratit $Bi_2(SeS)_3$; daha nadir hallarda, yalnız yüksək oksidləşdirici potensial olan şəraitdə isə selenatlar; məs., $PbSeO_4 \cdot 2H_2O$ rast gəlinir.

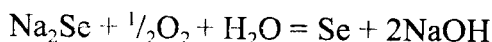
Selen və kükürdün mənfi iki valentli ion radiuslarının (uyğun olaraq 1,19E və 1,74E) yaxın olması selenin kükürlü birləşmələrin kristalları daxilində izomorf qarışıq kimi mövcud olmasına imkan yaradır. Doğrudan, demək olar ki, bütün sulfid minerallarının (FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS və s.) tərkibində selen izomorf qarışıq şəklində olur. Məsələn, kükürd kolçedanının tərkibində 0,08% -ə qədər selen vardır.

Buna görə də selenin istehsalı sulfidlərin emalı sənayesi tullantılarından təşkil edilir.

Alınması və təmizlənməsi. Seleni müxtəlif üsullarla almaq olar. Bu üsullardan biri turş mühitdə selenli birləşmələrin reduksiyasına əsaslanır.

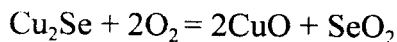


Bundan başqa selenidləri oksidləşdirməklə selen almaq olar.

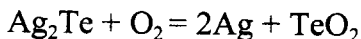


Həmçinin seleni sulfat turşusu istehsalatı və əlvan metallurgiyanın tullantılarından da almaq olar. Belə ki, əlvan metallurgiyada misin elektrorafinə edilməsi zamanı mis anodda çökən şlamın tərkibində qızıl, gümüş, platin qrupu elementləri ilə yanaşı selen, tellur, arsen, stibium, bismut və s. başqa elementlər də olur. Sulfat turşusu istehsalı zamanı isə toz kamerası, yuyucu qüdlərdə və kanallarda toplanan tozların tərkibində selen və tellur olur. Selenin və tellurun anod şlamından təmizlənməsi texnologiyasının özü müxtəlifdir. Bunlardan biri aşağıdakı sxemdə verilmişdir (Şəkil 3.19).

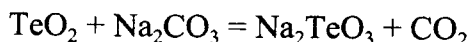
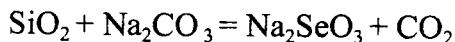
Göründüyü kimi anod şlamını oksigen atmosferasında oks etdirici peçlərdə soda, şora və silisium 4-oksidi iştirakı ilə əridirlər. Bu zaman əvvəlcə selen və tellur 4-oksidi alınır.

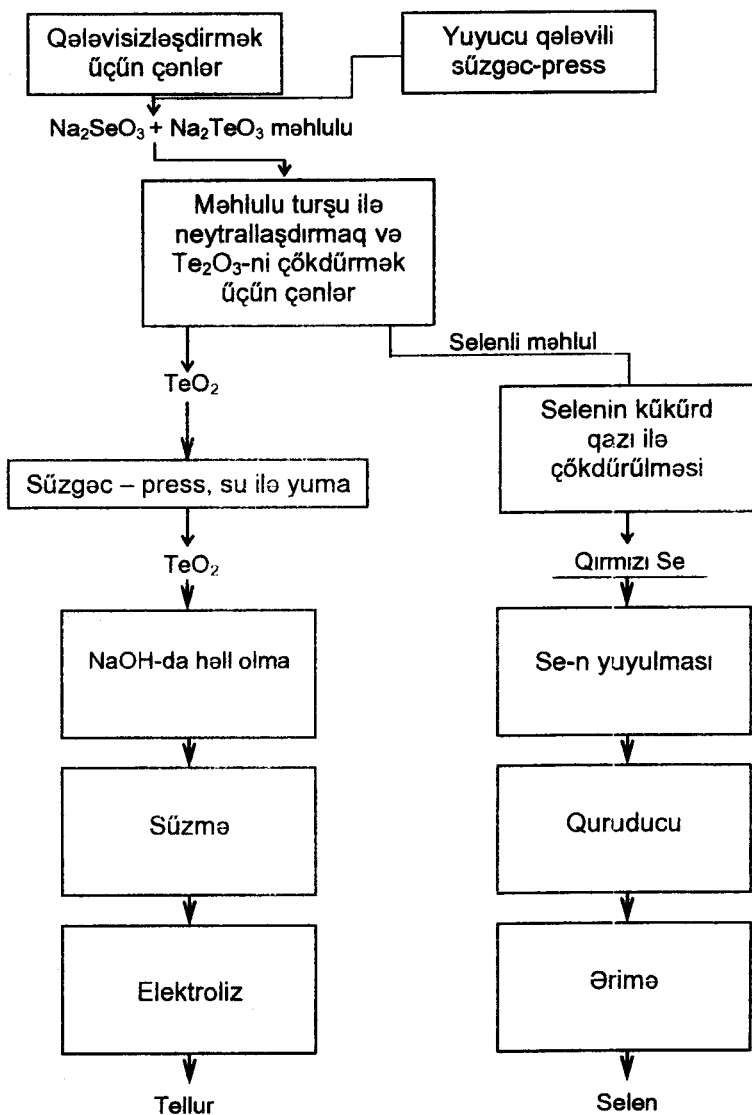


və



Sonra əmələ gələn SiO_2 və TeO_2 soda ilə əridirlər.





Şəkil 3.19. Su ilə bitirilmiş şlamdan selen və tellurun ayrılmasının texnoloji sxemi

Alınan natrium selenit və tellurit qarışığının turşu ilə neytrallaşdırılması zamanı tellur TeO_2 şəklində çökür; selen isə məhlulda qalır. TeO_2 çöküntüsünü su ilə yuyub süzdükdən sonra NaOH ilə yenidən Na_2TeO_3 -ə çevirirlər.

Natrium telluriti Na_2TeO_3 elektroliz etməklə texniki təmiz tellur alınır. Tellurdan təmizlənmiş selenli məhlula kükürd buraxdıqda qırmızı çöküntü şəklində selen alınır. Onu yuyub qurutduqdan sonra əritməklə selen alırlar. Bu cür alınmış texniki selenin təmizlik dərəcəsi çox aşağı olur. Belə ki, I növ texniki selen də – 98,5% Se olur. Daha təmiz selen alınması metodlarını: 1) texniki selenin bir başa təmizlənməsi, 2) təmiz selen oksidinin alınması və SeO_2 – nin selenə kimi reduksiya edilməsi, 3) başqa metodlar kimi 3 qrupa bölmək olar.

Birinci üsuldə çox zaman texniki seleni təsirsiz qaz şəraitində və ya vakuumdə destillə edirlər. Beləliklə seleni asan uçucu (CuAl , Na , Sb və s.) elementlərin qarışığından $220\text{--}260^\circ\text{C}$ -də buxarlandırmaqla təmizləmək olar. Lakin bu zaman cəvə selenid əmələ gəldiyindən cəvədən azad olmaq mümkün olmur. Alınmış təmiz seleni arsen tellurundan təmizləmək üçün onu əvvəlcə oksidləşdirir, sonra yenidən reduksiya edirlər.

İkinci üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, texniki selenin oksidləşməsindən alınan SeO_2 başqa metalların oksidlərinə nisbətən daha uçucudur. Belə ki, 10% aşqarı olan SeO_2 -ni 400°C -də qovduqdan sonra onun tərkibində cəmi $2,10^{-4}\%$ mis, $3,10^{-10}\%$ dəmir, $3,10^{-5}\%$ nikel qalır. İki dəfə qovulmuş SeO_2 – nin reduksiyasından alınan Se - nin təmizliyi 99,99%-ə çatır.

SeO_2 – ni selenə reduksiyasının özü də müxtəlif üsullarla aparılır. Reduksiya edici kimi hidrazin, qarışqa turşusu, ammonium sulfid və $400\text{--}450^\circ\text{C}$ – də ammoniyak götürülə bilər. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, SeO_2 – lə bərabər TeO_2 – də qovulur. Ona görə də

reduksiya reaksiyasını turş mühitdə (məhlulun 27%-də çoxu HCl – olsa tellur seləndən tam ayrılır) kükürd qazının iştirakı ilə aparmaq daha əlverişlidir. Zolaqlı əritmə üsulunu selenin təmizlənməsinə tətbiq etmək böyük çətinliklərlə əlaqədardır; belə ki, maye selen kristallaşdırma sürəti çox azdır və həm də onun ifrat soyma meyli böyükdür. Buna baxmayaraq bu üsulla təmizliyi 99,998%-dək olan təmiz selen almaq mümkündür. Bunun haqqında geniş məlumatı Çijikov D.M., Şçasliviy V.P.-nin yazdığı “Selen və selenidlər” kitabından almaq olar.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.14) Selenin fotomüqavimətə malik olması hələ 100 il bundan əvvəl məlum idi. Sonralar onun yarımkeçiricilik xassələrindən istifadə edərək düzləndiricilər və s. cihazlar hazırlanmasında istifadə edilir. O həmçinin bir çox yarımkeçirici birləşmələrin sintezi üçün başlanğıc maddə kimi istifadə edilir.

Selenin də kükürd kimi bir çox modifikasiyaları mövcuddur. Bunlardan ikisi, yəni rombik və monoklinik kristal quruluşa malik olanları Se_8 həlqələrindən təşkil olunmuşlar.

Selen buxarlarını sürətlə soyutduqda amorf selen alınır. O, kərpici-qırmızı rəngli tozdur; qaranlıqda tədricən qırmızı kristallik formaya çevrilir. Demək olar ki, qara rəngə malik olan şüşəvari seleni onun ərintisini soyuq səth üzərinə tökməklə almaq olar. Bundan başqa selenit turşusunun reduksiyası zamanı kolloid selen əmələ gəlir.

Amorf, şüşəvari və kolloid selenə birlikdə maye selen deyirlər.

Selenin heksaqonal modifikasiyası nisbətən davamlıdır. Onu istənilən modifikasiyanı əridib tədricən soyutmaqla almaq mümkündür.

Monoklinik selen, qırmızı amorf, seleni əks soyuducuda 2 saat müddətində qaynatdıqda və alınan açıq narıncı -

yaşıl çalan mayeni tədriclə buxarlandırdıqda əmələ gəlir. Monoklinik selenin α - forması 110-120°C-də β - formaya çevrilir.

Cədvəl 3.14

Selenin bəzi fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	78,96
Atom həcmi, $\text{\AA}$	16,5
Kovalent radiusu	1,16
Atom radiusu, $\text{\AA}$	1,40
Valentliyi	-2; +6; (+2); +4
İon radiusu, $\text{\AA}$	1,98(-2); 0,42(+6)
İzotopları stabil	74, 76, 77, 78, 80, 82
radioaktiv	70, 71, 72, 73, 75, 79, 81, 83, 84, 85, 87
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	4,8
Mikrosərtliyi, kq/mm^2	60
	$\text{kq/mm}^2(\text{metallik}); 2,0(\text{Moos})$
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	220
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	685
İstilik keçiriciliyi, $\text{kal/sm sek. dərəcə}$	0,00056(28 $^{\circ}\text{C}$)
Debay temperaturu, $^{\circ}\text{K}$	
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	37,0·156(20 $^{\circ}$)
Gizli ərimə istiliyi, kal/q	15,4
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q	21,15
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, l/dərəcə	$4,9 \cdot 10^{-6}(\text{heks}) \cdot (0-100^{\circ}\text{C})$
Normal elektrod potensialı, sv	0,0841(maye)
Kristal qəfəsinin tipi və fəza	1) monokl., 2) heksoqonal

III fəsil

qruppası	
Kristal qəfəsinin parametrləri, ° Å	a=12,74 a=4,34 b=8,04 c=4,95 c=9,25
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	6,0
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev (°K-də)	2,2-2,9(amorf);0,8(heksaq)
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, sm ² /v·san: elektronların	~ 2(pri 30°C)
Deşiklərin	
Efektiv kütlələr m*/m ⁰ : elektronların	
deşiklərin	

120° C-də isə monoklinik selen heksaqonal modifikasiyaya keçir. Belə keçid aşağı temperaturda da (80°C –hətta 65° C –də), lakin uzun vaxt ərzində (15 və 17 gün) baş verə bilər.

Müəyyən edilmişdir ki, selenin kristallaşma sürəti təkcə temperatur və vaxtdan deyil, həm də materialın təmizlik dərəcəsi və ona qatılan aşqardan da asılıdır.

Selen molekulları 500° C-də Se₈ şəklində, yəni 8 selen atomunda təşkil olunmuşdur. Temperaturu 1000° C-yə qədər qaldırsaq o atomar selenə qədər parçalanar. Bundan başqa Se₆, Se₄, Se₂ şəkilli molekullar da mövcuddur.

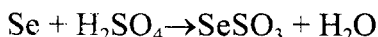
Müasir təsəvvürlərə görə selen polimerdir. Monoklinik selen molekulların halqasından, heksaqonal modifikasiya spiralından, amorf modifikasiya isə molekulların zəncirindən təşkil olunmuşdur. Zəncirin 2 qonşu atomları arasındakı

məsafə $2,36 \text{ Å}$, iki qonşu zəncirlərin ən yaxın atomları arasındakı məsafə isə $3,45 \text{ Å}$ -dir. Zəncir daxilində atomlar arasında kovalent rabitə, qonşu zəncirlər arasında isə Van der-Vals rabitəsi mövcuddur.

Kimyəvi cəhətdən selen aktiv elementdir. Onun xarici elektron təbəqəsindəki s^2p^4 elektronlarının dördü anti paralel spinə malik olduğundan onlar valent əlaqələrində nisbətən zəif iştirak edirlər. Elektronlardan 2-si isə p-orbitalında yerləşir və asan valent əlaqəsinə girə bilərlər. Buna baxmayaraq daha qüvvətli elektromənfə elementlərlə qarşılıqlı təsirdə selen +4 və +6 valentliklər də göstərir.

Göründüyü kimi adi şəraitdə onun xarici elektron təbəqəsinin tamamlanmasına cəmi iki elektron lazımdır. Bu isə selenin hidrogen və metallarla qarşılıqlı təsirdə -2 valentlik göstərməsinə səbəb olur.

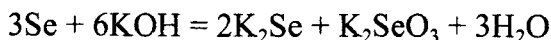
Su və hava adi şəraitdə selenə təsir göstərmir. Qızdırıldıqda havada göy alovla yanaraq selen 4-oksidə çevrilir. Selen oksidləşdirici qabiliyyəti olmayan turşularda həll olmur. Qızdırıldıqda qatı sulfat turşusunda həll olaraq SeSO_3 əmələ gətirir:



Nitrat turşusu seleni selenit turşusuna kimi oksidləşdirir.



Se –nə qələvilərin qatı məhlulları ilə təsir etdikdə selenid və selenitlərin qarışığı alınır:

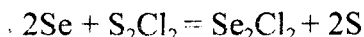
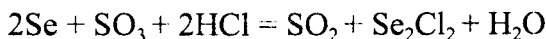
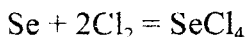
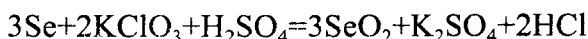
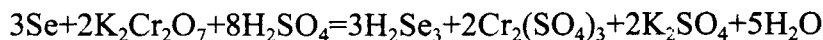


Selen ilə kömür qarışığı közərdildikdə karbon-selenid CSe_2 əmələ gətirir. Selen halogenlər, kükürd, fosfor, azot.

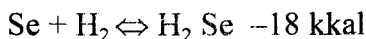
III fəsil

oksigen və bir sıra metallarla (Ag, Bi, Cu, Sb və s.) bilavasitə birləşərək müvafiq birləşmələr əmələ gətirir.

Nitrat, sulfat turşuları, kalium-permanqanat, kalium-bixromat, bertole duzu, xlor və s. oksidləşdiricilər seleni Se^{+4} -ə, bəziləri isə Se^{+6} -ya qədər oksidləşdirir, məsələn,

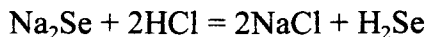
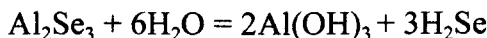


Hidridləri: Selen hidrogendə reaksiyaya girərək çox zəhərli və qoxumuş yumurta iyi verən hidrogen selenid qazı əmələ gətirir.



Reaksiya ($250-280^\circ\text{C}$) intervalında sağa, yüksək temperaturlarda isə sola gedir.

Hidrogen-selenidin alınmasında daha əlverişli üsul selenidlərin su və ya xlorid turşusu ilə parçalanmasıdır:



Mineral turşuların birində (HCl və ya H_2SO_4) selendən suspenziya hazırlayıb oraya sink parçaları atdıqda, ayrılan atomar hidrogen – selenlə birləşərək hidrogen – selenid

əmələ gətirir. Bu prosesin əsasında elektroliz vannalarında seləndən katod kimi istifadə edərək hidrogen selenid almaq olar. Seleni hidrogenlə zəngin üzvü maddələrlə (naftalin, parafin, kanifol və s.) birlikdə qızdırdıqda da H_2Se alınır.

Hidrogen selenidin ərime temperaturu $-65^{\circ}C$, qaynama temperaturu $-42^{\circ}C$ -dir. Onun böhran temperaturu $137-141^{\circ}C$, böhran təzyiqi isə 91 atm-dir. Maye halda xüsusi çəkisi 2,12, bərk halda isə 2,45 –dir. $4^{\circ}C$ -də bir həcm suda 3,77 həcm, $42,5^{\circ}C$ -də isə 2,7 həcm hidrogen – selenid həll olur.

Hidrogen selenidin sulu məhluluna selenid turşusu deyilir. Onun dissosiasiya konstantı $K_1 = 1,10^{-4}$, $K_2 = 1,10^{-11}$ –dir. Bunlar göstərir ki, o zəif, lakin sulfid ($K_1 = 1,10^{-7}$) Sb_2Se_3 havası qovulmuş kvars ampulada elementlərini qarşılıqlı təsirindən almaq olar.

Selen – stibium hal diaqramında Sb_2Se_3 -lə stibiumun maye halında bir-birində həll olması məsələsi tam aydınlaşdırılmamışdır.

Sb – Se sisteminin e.h.q. –nin ölçülməsi sisteminə $SbSe$ davamsız fazasının da olduğunu göstərir. Lakin $SbSe$ fazası hal diaqramında hələlik özünə yer tapmamışdır. Bu maddə başqa əksər selenidlər kimi yarımkəçirici xassəyə malikdir. Onun qadağan edilmiş zolağının eni 1,2 ev-a, elektronlarının yürüklüyü $\mu_e \approx 100 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ – dir.

Selen–tellur (Se–Te) sistemi. Selen tellurla 20 – 100 at% Te intervalında bərk məhlul əmələ gətirir. Bunlar bir – biri ilə sabit tərkibli birləşmə vermirlər. Bu onunla əlaqədardır ki, onlar kristallaşarkən $Te...Te$ və $Se...Se$ hissəciklərindən təşkil olunmuş $Te - Se$ zəncirini əmələ gətirirlər. $Te - Se$ həlqələri kovalent əlaqə ilə bağlanırlar.

Hal diaqramında 0÷20 at% Te intervalında təcrübi nöqtələrin geniş səpilmə verməsi göstərir ki, bu interval uyğun ərintilər ifrat soyumağa meyillidir və bu zaman selenlə zəngin şüşəyə bənzər bərk məhlul əmələ gəlir.

Yarımkeçirici xassələri. Selenin yarımkeçiricilik xassələri geniş öyrənilmişdir. Bu sahədə görkəmli işlər akademik H.B.Abdullayev və onun elmi məktəbi tərəfindən aparılmışdır.

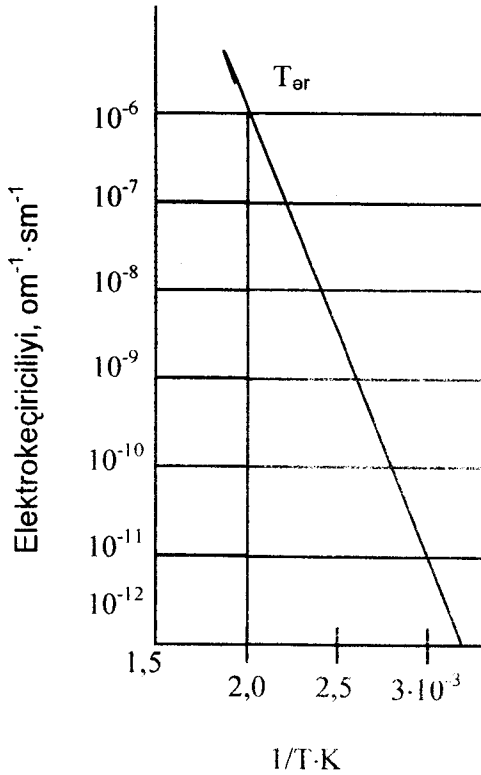
Selenin elektrikkeçiriciliyi onun təmizlik dərəcəsiindən asılıdır. Texniki selenin (98,5% Se) otaq temperaturunda keçiriciliyi $10^{-5} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ tərtibində olur.

Vakuumda dəfələrlə yenidən əridilmiş polikristallik selenin elektrik keçiriciliyi mütləq temperaturun tərs qiyməti ilə xətti asılılıq verir (Şəkil 3.20).

Selenin elektrik xassələri onun kristallokimyəvi xüsusiyyətlərindən də asılıdır. Belə ki, ərintidən alınmış selen monokristalların keçiricilik və yürüklüyü S oxu boyunca, bu oxa perpendikulyar istiqamətindəkindən təqribən 5 dəfə çox olur. Lakin selenin termo e.h.q.-də anizotronluğu müşahidə edilmir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, elektrik keçiriciliyində müşahidə edilən anizotronluğun səbəbi müxtəlif oxlar istiqamətində yük daşıyıcılarının fərqli olmasıdır. Selenin termo e.h.q. otaq temperaturunda böyük 600 mkv/dərəcə olub, temperaturla düz mütənasibdir.

Təzyiqin artması zamanı qarışıqların dissosiasiya enerjisinin azalması, deməli qadağan olunmuş zolağın eninin keçilməsi ilə əlaqədar olaraq monoklinik selenin elektrik keçiriciliyi artır. Belə ki, 5000-30000 atm. təzyiq intervalında xüsusi keçiricilik təzyiqdən eksponensial olaraq artır. Selenin monokristallik və polikristallik nümunələrinin elektrik keçiricilikləri çox az fəqlənir.

Bu da yüksək təzyiqdə ayrı-ayrı kristal hissəciklərinin bir – birinə çox yaxınlaşması və həmin hissəciklər arası keçirici müqavimətin kristalın öz daxili müqavimətinə yaxın olması ilə izah edilir. Selen p – tip yarımkeçiricidir.



Şəkil 3.20. Saf polikristallik selenin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

20°C -də selendə dəşiklərin yürüklüyü $1 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ –dən az olur. Monokristal selendə isə cərəyan daşıyıcılarının yürüklüyü $\sim 2 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ –dir.

Termo e.h.q.-nin və Xoll effektinin ölçülməsi ilə aydınlaşdırılmışdır ki, selenin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılı artması yük daşıyıcılarının qatılığının artması ilə deyil, onların yürüklüklərinin çoxalması ilə əlaqədardır. Bununla göstərmək olar ki, selendə elektrik

keçiriciliyinə qəfəsin rəqsi deyil, əsasən ionlaşmış qarışıqlar (yüklü hissəciklər) mane olur.

Selenin elektrik keçiriciliyinə işığın şiddəti və düşmə müddətinin, rentgen və fəal şüalanmaların böyük təsiri vardır. Belə ki, 0,001 san müddətdə işıqlandırılmış kristallik selenin elektrik keçiriciliyi 10-15 dəfə artır.

Termiki işlənmə temperaturunun artması nəticəsində selenin elektrik keçiriciliyi (qalıq keçiriciliyi) artır.

Monokristallar üzərində aparılan tədqiqatlar göstərir ki, elektrik xassələrinin xarakteri poli kristallarda olduğundan az fərqlənir. Selen monokristallarını yüksək tezlikli işıqlanma impulsarı ilə şüalandırıqda elektrik keçiriciliyi artır.

Selen dəşik keçiriciliyinə malikdir. Onun elektrik keçiriciliyini otaq temperaturunda belə $1-5 \cdot 10^{-4}$ çək.% miqdarında halogen qarışığı (Cl_2 , Br_2 , I_2) artırır. Qarışıqların miqdarı $5 \cdot 10^{-4}$ çək.%-dən çox olarsa dəşiklərin qatılığı və yürüklüyü azalır, yəni elektrik keçiriciliyi azalır.

Tallium və civə aşqarları da selenin keçiriciliyini azaldır. Çox ehtimal ki, bu civə və talliumun aşqarlarının donor kimi özünü göstərməsi və beləliklə də selendəki dəşiklərin kompensasiya olunması ilə əlaqədardır.

Selenin qadağan edilmiş zolağının qiyməti onların təmizliyindən və termiki işləmədən asılı olaraq 1,2 – 1,6 ev intervalında dəyişir. Amorf selen üçün bu qiymət 2,8-2,9 ev, heqsoqonal selen üçün 0,6 ev – a çatır.

Selenin, udma zolaqlarının sərhədlərinin vəziyyətinə əsaslanaraq tapılmış optiki qadağan edilmiş zolağının eni 1,7-1,9 ev intervalındadır.

Fotokeçiricilik cəhətdən selen böyük ətalətliliyə malik olması ilə fərqlənir. Belə ki, selənə işıqla təsir etdikdən sonra onun keçiriciliyinin tarazlıq hala uyğun qiymətə çatması üçün müəyyən vaxt lazımdır.

Amorf və kristallik selenin xassələri 0,4÷25 mk dalğa uzunluğunda tədqiq edilmişdir. Məlum olumuşdur ki, udma

və buraxma spektrləri həmin oblastda kəskin zolaqlara malikdirlər.

Göründüyü kimi heksaqonal selenin monokristalında udmanın məxsusi kənarı optiki oxa perpendikulyar istiqamətdə polyarizə edilmiş işıqda uzun dalğaya tərəf sürüşür. 0,6 mk – daki maksimum qonşu atomlarla zəncirlər arasında qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir.

Amorf maye və bərk selenin 0,6-2,0 mk oblastında işıq buraxmanı temperatur asılılığı şəkil 3.19-da verilmişdir.

Selenin metallarla əmələ gətirdiyi selenidlərin bir çox maraqlı yarımkeçirici xassələri vardır. Bunlar haqqında kitabın müvafiq mürəkkəb yarımkeçiricilər bölmələrində geniş məlumat veriləcəkdir.

Tətbiqi. Selenin əsas işlənmə sahəsi yarımkeçiricilər texnikası, kimya və metallurgiya sənayesidir.

Yarımkeçiricilər texnikasını selensiz təsəvvür etmək çətindir. Ayrılıqda seləndən düzləndirici, detektor, lyuminofor, rezonas boşaldıcılar və s. cihazlar düzəldilir. Selenin işığa qarşı həssaslığından istifadə edərək ondan effektiv fotoelementlər, fototranzistorlar hazırlanır. Selenoqrafiyada hazırda selen geniş tətbiq edilir.

Selenin üzvi kimyada bir katalizator kimi də böyük əhəmiyyəti vardır. Rezin sənayesində vulkanlaşdırmada kükürdlə yanaşı az miqdar selenin işlədilməsi yeyilməyə qarşı çox davamlı olan şinlərin istehsalına imkan verir.

Şüşə istehsalında az miqdar selenin işlədilməsi, şüşəni rəngsizləşdirir. Bir qədər çox selen vurduqda isə şüşə rənginin çəhrayıdan - parlaq qırmızıya kimi dəyişir.

Metallurgiyada seləndən xüsusi növ poladların alınmasında istifadə edilir. Onun əmələ gətirdiyi ikili, üçlü və daha çox komponentli birləşmələr və bu birləşmələrin əsasında yüzlərlə bərk məhlullar texnikanın müxtəlif sahələrində müvəffəqiyyətlə tətbiq edilə bilər.

3.14 Tellur

1783-cü ildə Reyxşteyn yeni bir element kəşf etmiş, 1798-ci ildə Klapart onun varlığını təsdiq etmişdir. Həmin elementə tellur (Yer) adı verilmişdir.

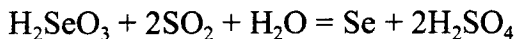
Tellur yer qabığının $1,10^{-6}$ %-ni təşkil etməklə sulfidlərlə birlikdə səpələnmiş halda və fərdi minerallar şəklində tapılır.

Tellur müxtəlif metalların telluridləri; qessit Ag_2Te , altait PbTe , koloradit HgTe , silvanit AgAuTe_4 , naqiaqit $[\text{Au}(\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Te})_8 (\text{Te}, \text{S})]$; nadir hallarda tellur oxrası TeO_2 və hətta kükürd birlikdə sərbəst şəkildə təbiətdə tapılır. Məsələn, Yaponiyada təsadüf olunan vulkanik kükürdün tərkibində 0,17% Te, 0,06% Se olduğu aşkar edilmişdir.

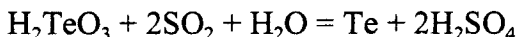
Alınması və təmizlənməsi. Tellur da selen kimi əsasən misin elektroliz üsulu ilə alınması və təmizlənməsi sənayesində anod şlamında, sulfat turşusu istehsalı zamanı əmələ gələn toz və lillərdən alınır. Bu alınma üsulunun biri selen bəhsində verilmişdir. Tellur və selen almaq üçün işlənmiş texnologiyalardan daha birinin üzərində dayanaq (Şəkil 3.21).

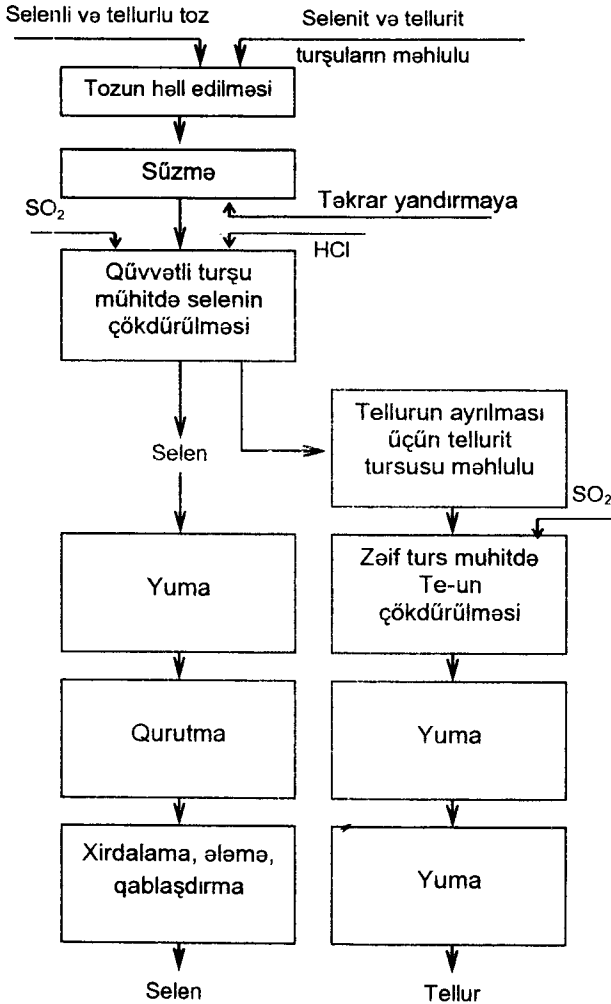
Sxemdən göründüyü kimi şlam oksidləşdiricilərin iştirakı ilə yandırılır. Bu zaman əmələ gəlmiş TeO_2 və SeO_2 isti hava axını ilə qovularaq toz tutanlarda və skrubberlərdə toplanır. Sonrakı mərhələdə oksid qarışığı həll ola bilən (selenit və tellurit turşusu) şəklə salırlar.

Alınmış məhluldan (27% -li HCl mühitində) əvvəlcə kükürd qazının iştirakı ilə elementlər selen çökdürülür:



Belə turş mühitdə tellur çökmür. Onu çökdürmək üçün məhlulu süzür və filtrat özü həcmində su ilə durulaşdırılır; Belə məhlula yenidən SO_2 ilə təsir etdikdə tellur çökür:





Şəkil 3.21. Şlamin oksidləşdirilməsi yandırılmasından sonra skrubber və toztutucuların tozundan selen və tellurun ayrılmasının texnoloji sxemi

Alınmış tellurun tərkibində 1% -ə kimi kənar qarışıqlar olur. Daha təmiz tellur almaq üçün texniki telluru yenidən işləmək lazımdır. Təmizlənmə müxtəlif üsullarla aparılır.

Məlum üsullardan biri texniki tellurun xırdalanmış hissəciklərini azot turşusunda ($d = 1,25$) həll edib tellur nitrat şəklində çökdürülməsidir. Çətin həll olan TeO_2 əmələ gəlməsi üçün bu prosesi 70°C -dən aşağı temperaturda aparmaq lazımdır.

Məhlulda əmələ gəlmiş tellur-nitratı bir neçə dəfə yenidən kristallaşdırıb və qurutduqdan sonra fosfor həvənglərdə TeO_2 əmələ gələnə kimi döyürlər. Bu tozu xüsusi çəkisi 1,12 olan xlorid turşusunda həll edir və məhluldan hidrozinlə reduksiya etməklə telluru çökdürürlər. Çöküntünü süzür, su və spirtdə yuduqdan sonra vakuum-eksikatorda qurudulur. Bu üsulun mənfi cəhəti çıxımın az olması və çoxlu miqdar xüsusi təmiz azan turşusunun işlədilməsidir.

Nisbətən təmiz telluru texniki telluru TeO_2 -yə çevirməklə də almaq olar. Bunun üçün texniki telluru qatı nitrat turşusunda TeO_2 şəklində çökdürürlər. Bu zaman tellur 4-oksidlə bərabər bir çox ağır metalların oksidləri (o cümlədən dəmir oksidi) məhlula keçir. Süzülmüş TeO_2 – ni yenidən nitrat turşusunda işləməklə demək olar ki, Cu, Pb, Al, Mg, As, Sb, Bi qarışıqlarında tamamilə təmizləmək olur.

TeO_2 -dən tellur almaq məqsədilə onu qələvidə və ya xlorid turşusunda həll edirlər. Birinci halda alınmış Na_2TeO_3 -dən tellur elektroliz üsulu ilə ayrılır. İkinci halda isə xlorid turşulu məhluldan SO_2 buraxmaqla metallik tellura kimi reduksiya edilir; qələvi üsulu ilə alınmış tellur daha təmiz olur.

Telluru fiziki üsullarla: zonalı əritmə, qovmaq və distillə etməklə də təmizləmək olar. Zonalı ərimə üsulu ilə texniki tellurda olan Fe, Cu, Pb, Ag və s. metal qarışıqlarından azad olmaq olar. Lakin bu zaman bir sıra qarışıqlar, o cümlədən Mg, Se çətin təmizlənir.

Son zamanlar yüksək dərəcədə təmiz telluru onu vakkumda və ya hidrogen altında qovmaqla alırlar. Belə ki, vakuumda bir dəfə qovmaqla tellurdakı bütün qarışıqların birlikdə miqdarını $1,10^{-2} \%$ -ə qədər endirmək olar. Vakuumda üç dəfə qovmaqla spektral-təmiz almaq mümkündür. Texniki telluru distillə etdikdə selen də onunla bərabər qovulur. Ona görə də təmizləmə zamanı selenin ayrılmasına (fiziki və kimyəvi üsulların köməyi ilə) xüsusi diqqət yetirmək lazımdır.

Fiziki-kimyəvi xassələri (cədvəl 3.15). Tellur ağ rəngdə, metal parıltılı maddədir. Tellur üçün 2 forma: kristallik və amorf tellur xarakterikdir. Kristallik tellur onun buxarlarının soyudulması ilə alınır. Amorf formanı isə tellurit və tellurat turşularına hidrazin, kükürd qazı, ümumiyyətlə istənilən reduksiya edici ilə təsir etməklə qara rəngli çöküntü şəklində almaq olar. Lakin 1941 –ci ildə bu çöküntünün rentgenoqrafik analizi onun amorf deyil, heksaqonal modifikasiyaya malik olduqca xırda tellur kristallarından ibarət olduğunu göstərdi.

Kristallik tellurun xüsusi çəkisi $6,24$ və ya $6,25 \text{ q/sm}^3$ amorf tellurunku isə $5,85, 6,15 \text{ q/sm}^3$ –dur. Tellurun ərimə temperaturu 452°C , qaynama temperaturu isə 990°C -dir. Onun ərimə istiliyi 417 kkal/q-a bərabərdir. tellurun bir çox xassələri cədvəl 3.15 –də verilmişdir.

Cədvəl 3.15

Tellurun fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	127,60
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	20,5
Kovalent radiusu, $\text{\AA}$	1,35
Atom radiusu, $\text{\AA}$	1,60
Valentliyi	-2;+6(+2);(+4)

III fəsil

İon radiusu, $\text{\AA}$	2,21 (-2); a56(+6); 0,89 (+4)
İzotoları stabil radioaktiv	120,122,124,125,126,128,130 114,115,116,117,118,119,121,123,127,129,131,132,133,134,135
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	6,25
Mikrosərtliyi, kq/mm^2	2,5
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	452 $^{\circ}\text{C}$
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	1390
İstilik keçiriciliyi,	0,0143
Kal/sm sek. Dərəcə	
Debay temperaturu, $^{\circ}\text{K}$	128,8 $^{\circ}\text{K}$
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	17,32.10 $^{-6}$ (0-100)
Gizli ərimə istiliyi, kkal/q	7,4
Gizli buxarlanma istiliyi, kal/q	18-22 kkal/mol
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, l/dərəcə	16,75.10 $^{-6}$ (0-100 $^{\circ}\text{C}$)
Normal elektrod potensialı, ev	0,047(amorf)
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Heksaqonal($\text{D}_4^3(\text{P}3,21)$)
Kristal qəfəsinin parametrləri, $\text{\AA}$	$a=4,457; c=5,929$ $c/a=1,3301=1,3301 a$
Sındırma əmsalı	sm^{-1} (oblast: 6-11MK)
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	11 opt. Ox 5,0, Iopt 2,2
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın	0,33

Elementar (bəsit) yanmkeçiricilər

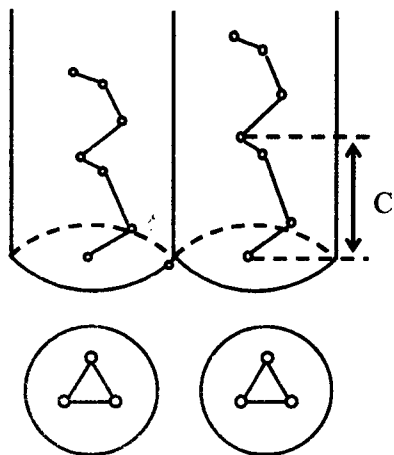
eni, ev (°K-də)	
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, sm ² /v·san. Elektronların	1700
Deşiklərin	1200(300°K)
Effektiv kütlələr m [*] /m ^o elektronların	0,14 m ^o (konu: 2.10 ⁻¹¹⁷ sm ⁻³)
Deşiklərin	0,24 m ^o (konu: 1,5.10 ¹⁹ sm ⁻³)

Buxar halında tellur molekulu 2 atomdan ibarətdir. 1800^o C-də atomlarına dissosasiya edir.

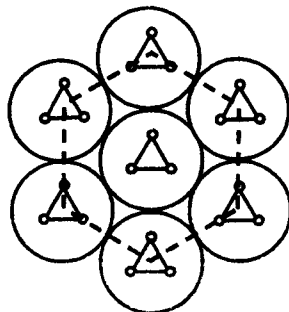
Selendə olduğu kimi tellurun heksaqaonal modifikasiyasında da atomlar spiralvari zəncirin düyünlərində yerləşmişlər. Burada hər bir atom zəncir boyunca yerləşmiş 2 ən yaxın atomla kovalent əlaqədədir; C oxu boyunca uzanan sonsuz spiraldakı hər üç ardıcıl atom zəncirvari pillə əmələ gətirir. Bu zaman hər üçüncü atom birinci atomun tam üzərində yerləşir. Əgər bu zəncirin C oxuna perpendikulyar müstəviyə proyeksiyasını çəksək o zaman bərabəryanlı üçbucaq alırıq.

Bu spiralvari zəncirlər bir-birinə paralel və elə bil ki, düzgün altıbucaqlı prizmanın tipləri və mərkəzi boyunca yerləşirlər. Bununla da onlar heksaqaonal kristal əmələ gətirirlər (Şəkil 3.22, 3.23).

Tellur və selenin asan ərیمəsi (452^o C və 217^o C) iki yaxın zəncirdəki eyni tip atomlar arasındakı Van-der-Vals qüvvəsinin çox kiçik olması ilə izah olunur. Tellurda atomlar arasındakı ən yaxın məsafə zəncir boyunca 2,86A^o, iki yaxın zəncirdə isə 3,74 A^o –dir.



Şəkil 3.22. Selen və tellurun elementar qəfəsi



Şəkil 3.23. Heksaqonal selen və tellurun quruluşu

Yarımkəçirici xassələri. Tellur bir çox elektro fiziki xassələrə görə selenə oxşayır, lakin tellurda metallik xassələri daha güclüdür. Bu da onun xarici orbitalındakı elektronların selenə nisbətən uzaqda yerləşdiyi üçün nüvə tərəfindən zəif cəzb olunması ilə əlaqədardır. Maye tellurun elektrikkeçiriciliyi təqribən ərimmiş metallarınkı kimidir.

Tellurda qadağan edilmiş zolağın eni 0,34 ev olması, onun yarımkəçirici olduğunu göstərir.

Tellurun qadağan olunmuş zolağı temperaturundan aşağıdakı kimi aslıdır:

$$\Delta E = 0,34 + 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot \text{ev}$$

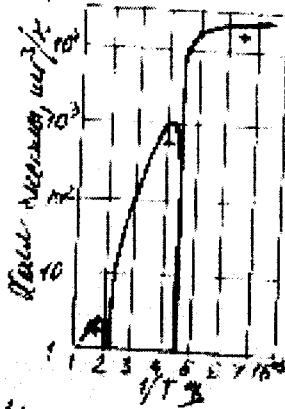
Tellur otaq temperaturunda belə məxsusi keçiriciliyə malikdir; qarışıqların təsiri oblastında isə həmişə P – tip yarımkəçiricidir. Xüsusi keçiricilik oblastında elektronların yürüklüyü $U_n = 6,1 \cdot 10^6 \text{ T}^{-3/2}$; deşiklərin yürüklüyü isə $U_p = 2,9 \cdot 10^6 \text{ T}^{-3/2}$

Selendə olduğu kimi tellurun da elektrik xassələri anizotropdur. Onun 20°C -də C oxu boyunca xüsusi keçiriciliyi, bu oxa perpendikulyar istiqamətindəkinə nisbətən 2 dəfə çoxdur.

Təzyiqin artırılması tellurun qadağan edilmiş yolağının qiymətini azaldır və təqribən 30000 atm. təzyiqdə o metala çevrilir, 45000 atm. təzyiqdən yuxarıda isə qadağan edilmiş zolaq tamamilə yox olur.

Tellur üçün maraqlı xüsusiyyətlərdən biri Xoll sabitinin temperaturadan asılı olaraq öz işarəsini növbə ilə dəyişməsidir (Şəkil 3.23).

Göründüyü kimi otaq temperaturunda Xoll sabitinin qiyməti keçiricilik intervalında mənfidir. Bu həmin intervalda tellurda elektronların yürüklüyünün dəşiklərinə nisbətən böyük olması ilə izah edilir. Bu intervaldan aşağı və yuxarıda isə Xoll sabiti müsbət qiymətə malikdir. Otaq temperaturundan aşağı Xoll sabitinin qiymətinin hesabına keçiricilik yaratması ilə əlaqədardır.

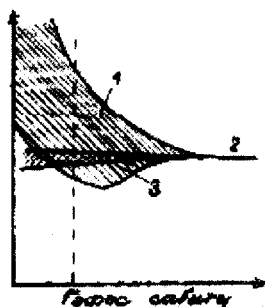


Şəkil 3.24. Təmiz tellurun Xoll əmsalının temperatur asılılığı

520°K -dən yuxarıda Xoll sabitinin yenidən müsbət qiymət alması isə tellurun təmizliyindən asılı deyildir. Bu

ərimə nöqtəsindən yuxarıda tellurun zəncirvari molekullarının parçalanması və bunun hesabına yük daşıyıcılarının sayının çoxalması ilə əlaqədardır. Tellur əridikdən sonra müəyyən müddət yarımkeçirici təbiətini saxlayır və təqribən 748°K -dən başlayaraq elektriki metallara kimi keçirməyə başlayır.

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz Xoll sabitinin anomal dəyişməsi tellurun keçiricilik zonasının mürəkkəb olması ilə əlaqədardır. Belə ki, onun bir-birini örtən geniş və dar keçiricilik zonaları vardır (şəkil 3.25).



Şəkil 3.25. Tellurun dalğa quruluşu: 1-enli zolaq, kiçik effektiv kütlə; 2-keçiricilik zolağı; 3-ensiz zolaq, böyük effektiv kütlə

Belə güman edirlər ki, elektronların effektiv kütləsi dar zonada geniş zonadakına nisbətən çoxdur; geniş zonada elektronların dar zonadakına nisbətən daha mütəhərrik olmasının səbəbini də bunula izah edirlər.

Tellurun məxsusi keçiricilik oblastında elektronlar əsasən geniş zonada olurlar. Temperaturanın yüksəldilməsi ilə elektronlar yürlükləri az olan sahəyə - dar zonaya keçirlər. Xoll sabiti işarəsini ikinci dəfə mənfiyə mənfiyə dəyişdirməsi temperaturunda, yəni 500°K yürlüklüyü az və çox olan elektronların orta qiyməti dəyişlərin yürlüklüyündən az olur. Məhz dəyişlərin yürlüklüyünün elektronlarınkına

nisbətən çox olması Xoll effektinin işarəsinin mənfi dələn müsbətə keçməsinə səbəb olur.

Tətbiqi. Tellurun və onun birləşmələrinin tətbiq olunduğı əsas sahə elektrotexnika, şüşə istehsalı, qismən rezin sənayesi və radiotexnikadır. Metallurgiyada çuquna, polada, o cümlədən paslanmayan poladlara, qurğuşuna, qalaya və onların ərintilərinə aşqar kimi qatılır. Bunun sayəsində metallar və ərintilərin quruluşu yaxşılaşır, emal edilmə prosesi asanlaşır, korroziyaya qarşı davamlılığı artır və əməli cəhətdən bir sıra başqa əhəmiyyətli keyfiyyətlər əmələ gəlir. Tellurun tətbiqi sahələrindən biri də rezin sənayesidir. Rezine az miqdarda tellur qatmaqla onun fiziki-mexaniki xassələri xeyli yaxşılaşdırılır, dielektrik xassəsi və yüksək gərginliyə davamlılıq qabiliyyəti çoxalır. Tellurun işləndiyi və ya işlənəcəyi gözlənilən bütün sahələr içərisində ən perspektivli olanı yarımqeçiricilər sənayesidir. Tellur, selen və bismut əsasında hazırlanan yarımqeçiricilər soyuducular istehsalında işlədilir. Belə soyuducuların ömrü uzun olur və başqa tip soyuduculara nisbətən bir neçə dəfə az enerji sərf edir.

Radio cihazlarında temperaturu azaltmaq və sabitləşdirmək məsələsi ilə əlaqədar olaraq, tərkibinə tellur daxil olan soyuducu cihazların gələcəkdə böyük əhəmiyyət qazanacağı indidən aydındır. Tellurun əsasında dəmiryol vaqonlarının soyudulması üçün müəyyən qurğular yaradılmışdır.

3.15. Bor

Bor elementlərin dövri sistemi cədvəlinin III qrupunda yerləşən yeganə elementar yarımqeçiricidir. Onun orta atom çəkisi 10,811 a.ç.v. olmaqla təbiətdə iki izotopun: B(18,83%) və B(81,17%) şəkilində mövcuddur. Onun yer qabığına miqdarı çəki faizi qədərdir. Əsasən təbiətdə bora – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, kernit – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$, sassolin – H_3BO_3 mineralları

yayılmışdır. Bundan başqa fəaliyyətdə olan vulkanların buxar püskürtülərində də müəyyən qədər bor turşularına rast gəlmək olur ki, buradan da onu ayırmaq mümkündür.

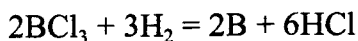
Alınması və təmizlənməsi. Borun ərimə temperaturunun çox böyük olması və maye borun korroziyaya uğraması ilə əlaqədar olaraq onu yüksək təmizlikdə almaq mümkün olmur. Çox da təmiz olmayan boru (95-98%) amorf şəkildə almaq üçün bor oksidi maqneziumla reduksiya edilir.



Alınan məhsul ardıcıl olaraq qələvi, xlorid və flüorid turşusu ilə yuyulur.

Kristallik boru almaq isə daha çətin əməliyyatdır. Son zamanlar işlənib-hazırlanmış təmiz monokristallik bor almaq üsullarından bir neçəsi aşağıda verilmişdir. Bu üsullar əsas etibarilə borun halogenli birləşmələrinin reduksiya və ya termiki parçalanmasına, həmçinin bor hidridlərinin pirolizinə əsaslanmışdır. Ən çox yayılmış üsullardan biri qızdırılmış titan naqıl üzərində 8 həcm H_2 və 12 həcm BCl_3 -ün qarşılıqlı təsiridir. Bu zaman 99,6% B, 0,3% Ti, 0,07% Fe və s. olan bor alınır. Bu üsulun mənfi cəhəti reaksiyada iştirak edən metal naqılın bir hissəsinin alınan borun tərkibinə keçməsidir. Lakin bu cür alınmış bor iri monokristal şəklində olduğundan müəyyən üstünlüklərə malik olur.

Daha təmiz 99,9% -li bor elektrik sahəsində BCl_3 -ün hidrogenlə reduksiyasından alınır:



Bu zaman hidrogen BCl_3 -ə nisbətən 1,5 dəfə artıq yox, 5 dəfə artıq götürmək və qaz qarışığında 150 mm, civə sütunu təzyiq saxlamaq daha əlverişli nəticə verir. Bu

üsulün mənfi cəhəti alınan borun mikrokristallik və yüksək dispersliyə malik olmasıdır.

Çox yüksək vakuumba və ya hidrogen şəraitində 1300-1500° C qızdırılmış tantal naqıl üzərində BBr_3 -ün termiki parçalanmasından alına bilər. Alınmış bor tetraqonal quruluşa malik olur.

Təmiz bor almaq üçün perspektivli üsullardan biri də BI_3 -ün qızdırılmış çətinəriyən metallar səthində termiki dissosasiya üsuludur. Bu zaman metal lövhələrin temperaturunu aşağı salmaqla daha təmiz β - romboedrik bor alınır.

Bor hidridlərinin (əksərən B_2H_6) asan termiki parçalanması və bu zaman daha kamil bor kristallarının alınması bu üsuldən də istifadə etməyə təhrik edir. Lakin bu üsulun müəyyən çatışmayan cəhətləri vardır. Bunlardan biri bor hidridlərinin su və ya su buxarı şəraitində asan hidroliz etməsidir. Ona görə də bor hidridlərlə susuz şəraitində işləmək lazım gəlir. İkincisi bor hidridlərin öz tərkibində çətin təmizlənən silisiumun hidrogen birləşmələrini saxlayır. β - romboedrik bor almaq lazım gələrsə boru əridib onu yenidən kristallaşdırmaq lazımdır.

Lakin bütün göstərilən üsullarla 10^{-2} tərkibində təmizliyə malik bor almaq mümkün olmur. Bu isə borun xassələrinin öyrənilməsində bir çox çətinliklər yaradır.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.16) Borun ərimə temperaturu tam dəqiqliyi ilə öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə görə bor $2075 \pm 50^\circ$ C intervalında əriyir və 2550° C-də qaynayır.

Borun dörd modifikasiyası məlumdur: amorf, β -romboedrik, β -romboedrik, tetraqonal. Bunlardan başqa borun bir allotropik şəkil dəyişməsi də mövcuddur, lakin onun strukturası hələ açılmamışdır. Nəzəri cəhətdən borun digər allotropik şəkil dəyişmələrinin olmasını ehtimal etsələr də

III fəsil

bu hələ tam təsdiq olunmamışdır. Amorf bor boz-tutqun rəngli tozvari olmaqla; tərkibində az miqdar mikrokristallik bor və həmçinin müəyyən qədər boridlər, bor oksidi də olur.

β -romboedrik bor struktur quruluşu tamamilə ikosaedrlərdən B_{12} təşkil olunmuş ən sıx quruluşa malikdir.

β – romboedrik bor daha mürəkkəb formada sıx yerləşmiş və bir-biri ilə B-B əlaqələri ilə bağlanan ikosaedrlərdən təşkil olunmuşdur. Bu modifikasiyanın 1500°C –dən yuxarıda termodinamiki davamlı olması güman edilir.

Tetraqonal bor ən əvvəl məlum olan və geniş öyrənilmiş modifikasiyadır. Onun çox mürəkkəb fəza quruluşu vardır. Belə ki, tetraqonal bor ikosaedr B_{12} təbəqələrindən təşkil olunmuşdur. Bu təbəqələr bir-biri ilə bor atomlarından təşkil olunmuş qatlarla bağlanır. Tetraqonal bor elementar qəfəsdə 52 atom saxlayır və onun qəfəs parametrləri; $a = 8,73$, $c = 50,3 \text{ \AA}$ –dir. Amorf çəkisi $2,3 \text{ q/sm}^3$; kristallikinki isə $2,33 \text{ q/sm}^3$ -dur. $20-750^{\circ}\text{C}$ intervalda temperaturdan genişlənmə əmsalı $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ dərəcə}^{-1}$, xüsusi maqnit nüfuzluğu 18°C -də $0,63 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{q}$ -dır. Borun istilik tutumunu $25-925^{\circ}\text{C}$ intervalında $C = 0,142 + 0,40 \cdot 10^{-3} T$ kal/q-dərəcə empirik düsturu ilə hesablamaq olar.

Optiki xassələrinin öyrənilməsi göstərir ki, bor qeyri-şəffafdır. Lakin borun çox nazik təbəqələrinin şəfaf olması haqqında ədəbiyyatda məlumat vardır.

Borun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^1$ şəklindədir. Onun xarici elektron təbəqəsinin $2s^2 2p^1$ olması borun bir valentli birləşmə verə bilməsini göstərir. Lakin bor heç vaxt bir valentli olmur, əksinə həmişə 3 valentlik göstərir. Borda üç valentlilik $2s^2$ –dəki elektronlardan birini boş olan $2p$ orbitalını keçə bilməsi ilə əlaqədardır. Bu zaman bir müstəvi üzərində bir-biri ilə 120° -lik bucaq əmələ gətirən

orbitalar əmələ gəlir. Bor atomunun həyəcanlandırılması (yəni sp keçidi) üçün çox enerji lazım olduğundan, o adi şəraitdə qeyri-aktiv elementdir. O, dövrü sistemdə metallarla qeyri-metalların arasında yerləşir və kimyəvi cəhətdən qeyri-metallıq xassələri özünü daha güclü göstərir. Bor öz xassələrinə görə qrup daxilində yaxın analoqu olan alüminiuma deyil onun horizontal sıra qonşusu silisiuma daha çox oxşayır.

Cədvəl 3.16

Borun fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	10,811
Atom həcmi, $\text{\AA}^3$	4,6
Kovalent radiusu	0,82
Atom radiusu, $\text{\AA}$	0,98
Valentliyi	+3
İon radiusu, $\text{\AA}$	0,20(+3)
İzotopları stabil	10;11
radioaktiv	8,12,13
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	2,30 - 2,34
Mikrosörtliyi, kq/mm^2	3.500
Ərimə temperaturu, C	$\alpha 2200 \pm 100(2075 \pm 50)$
Qaynama temperaturu, °C	+2500°C
İstilik keçiriciliyi, kal/sm san.dərəcə	0,003 (20 – 80°C)
Debay temperaturu, °K	
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	0,24
Gizli ərimə istiliyi, kal/q	
Gizli buxarlanma istiliyi, kcal/q- atom	90(25°C)

III fəsil

İstidən xətti genişlənmə əmsalı, 1/ dərəcə	$8,3 \cdot 10^{-6+}$
Normal elektrod potensialı, sv	
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Tetraqonal
Kristal qəfəsinin parametrləri, Å	$a=8,93; c=5,06$
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	$\sim 12,0$
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev (°K.-də)	1,55
Optiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, $\text{sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ elektronların	1
deşiklərin.	>1
Effektiv kütlələr elektronların	
deşiklərin	

Otaq temperaturunda havaya və suya qarşı çox davamlıdır. Lakin yüksək temperaturlarda bor bir çox maddələrlə, o cümlədən oksigenlə, azotla, kükürdlə, xlorla reaksiyaya girir.

Hidridləri. Bor hidrogenlə çoxlu miqdar birləşmələr əmələ gətirir. Bunlardan B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{10} və $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 1912-1936 illərdə Alfred Ştok və onun əməkdaşları tərəfindən tapılmış və xassələri öyrənilmişdir. Onlar B_2H_6 diborandan başqa qalan hidrogenli birləşmələri MgB_2 -ni hidrogenlə reduksiya etməklə almışlar. B_2H_6 -nı isə yüksək boranların termiki parçalanmasından alırdılar.

Son zamanlar bir çox yeni boranlar; B_6H_{12} , B_8H_{12} , B_8H_{18} , B_9H_{15} , $B_{10}H_{16}$, $B_{18}H_{22}$, izo - $B_{18}H_{22}$ və $B_{20}H_{12}$ alınıdır.

Hal-hazırda boranları Ştok üsulu ilə deyil, əsasən diboranı B_2H_6 qızdırmaqla alırlar (şəkil 3.25). Bu zaman diboran çox ehtimal ki, BH_3 hissələrinə parçalanır və onlar da müxtəlif kombinasiyalarda birləşirlər.

Bəzi boranları almaq üçün isə xüsusi reaksiyalardan istifadə edirlər:

Yarımkeçirici xassələri. Bor çox böyük gələcəyi olan yarımkeçirici elementdir. Onun işçi temperaturunun yüksək, qadağan olunmuş zolağının böyük olması, həmçinin təbiətdə germaniuma nisbətən 10 dəfələrlə çox tapılması ilə nəzər-diqqəti özünə cəlb edir. Onun yalnız bir mənfi cəhəti vardır ki, onu çox təmiz şəkildə indiyə kimi almaq mümkün olmamışdır. Bu isə onun bir yarımkeçirici kimi tam öyrənilməsinə mane olur.

BI_3 -ün termiki dissosiasiyasından borun xüsusi keçiriciliyi $10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir. Bor dəyişkən tipli yarımkeçiricidir. Axırncının qadağan edilmiş zolağının eni geniş temperatur intervalında ($100-1000^\circ K$) 1,58 ev-a bərabərdir.

Borda dəşiklərin yürüklüyü $0,2-50 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ intervalında dəyişir.

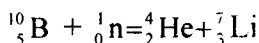
Otaq temperaturunda bor yüksək müqavimətə malikdir, ancaq $500-600^\circ C$ -yə kimi qızdırıldıqda onun müqaviməti 10^5 dəfəyə kimi azalır.

Yüksək omlu R-tip keçiriciliyə malik boru termiki işləməklə, kiçik omlu p-tip bor almaq olar. Bu zaman alınan p-tip borun xüsusi müqaviməti cəmi bir neçə $\text{om} \cdot \text{sm}$ olur. Kiçik omlu borun $20^\circ C$ -yə termo e.h.q. 300 mkv/dər -dir. Temperaturu $250^\circ C$ -yə kimi qaldırıqda termo e.h.q.-si öz işarəsini dəyişir R tip olur. Buna yarımkeçiricilər fizikasında keçiriciliyin işarəsinin inversiyası deyirlər; qiymətcə isə o $500^\circ C$ -də təqribən 600 mkv/dər-yə

çatır. Bütün bunlar göstərir ki, temperaturun qaldırılması ilə elementar borda dəşiklərin yürüklüyü elektronların yürüklüyündən üstün olur.

Tətbiqi. Bor sərtliyinə görə almazdan sonra elementlər arasında birinci yeri tutur. BN –in kubik modifikasiyası borazan da sərtliyi ilə almazdan geri qalmır. Bundan başqa borazanın kimyəvi çox yüksək temperaturlara qədər kimyəvi təsirsiz qalması, ondan bir-chox yarımkeçirici maddələrin sintezi üçün istifadə etməyə imkan verir. Bundan başqa bor-nitrid yüksək temperaturda yaxşı izolyatordur.

Borun özü eləcə də onun bir çox birləşmələri neytrona qarşı həssasdır.



məhz bu xüsusiyyətindən istifadə edərək, ondan atom reaktorlarında nüvə reaksiyasını yavaşıtmaq məqsədi ilə istifadə edirlər.

Bor əsasında qeyri-üzvi polimerlər geniş öyrənilir. Bunlardan yarımkeçiricilər texnologiyasında küveytlər, putalar, stakanlar və s. hazırlanması kimi köməkçi məqsədlərlə istifadə edilmə perspektivi böyükdür.

3.16. Yod

Yod dövrü sistemin yeddinci qrupunda yerləşən yeganə yarımkeçiricidir.

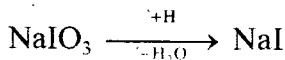
Onun metasferada ümumi miqdarı $3 \cdot 10^{-5}\%$ hesab edilir. Yer kürəsində əsas 13 mineralı tapılmışdır ki, bunlar da yodidlər və kalsium, natrium yodatları şəklindədir. Bir litr dəniz suyunun tərkibində anion şəklində 0,002 q yod vardır.

Alınması və təmizlənməsi. Yodun bəzi zəngin minerallardan və dəniz bitkilərinin külündən dünya miqyasında illik istehsalı 2000 tondur.

Yodu sənaye miqyasında minerallarını (yodidləri) oksidləşdirməklə alırlar:



Kalsium və natrium yodatlardan yod almaq üçün isə əvvəlcə onları yodidlərə qədər reduksiya edir və alınan məhsul ikinci mərhələdə yoda qədər oksidləşdirilir.



Xammalın növündən asılı olaraq yodun sənayedə texnologiyası da müxtəlifdir.

Yod ərimədə buxarlandığı (sublimə) üçün asan təmizlənir. Kifayət qədər təmiz yodu vakuumda və ya təsirsiz qaz şəraitində texniki yodu bir neçə dəfə yenidən kristallaşdırmaqla almaq mümkündür.

Fiziki-kimyəvi xassələri. (cədvəl 3.17) yod zəif metal parıltısına malik bərk maddədir. Atmosfer təzyiqində bənövşəyi buxar əmələ gətirməklə sublimə edir.

Cədvəl 3.17

Yodun fiziki-kimyəvi xassələri

Xassələri	
Atom çəkisi	126,90
Atom həcmi, Å ⁰	✓
Atom radiusu, Å ⁰	1,36
Valentliyi	-1, +5, +7, +1
İon radiusu, Å ⁰	82,2 (I ⁻)
İzotopları stabil	127
radioaktiv	117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139,

III fəsil

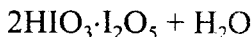
Xüsusi çəkisi, q/sm^3	4,94(bərk), 3,96(maye)
Mikrosərtliyi, kq/mm^2	.
Ərimə temperaturu, C	113,5
Qaynama temperaturu, $^{\circ}C$	184,35
İstilik keçiriciliyi,	
kal/sm sek.dərəcə	
Debay temperaturu, $^{\circ}K$	
Xüsusi istilik tutumu, kal/q dərəcə	$10^{-5} \cdot 4,688 + 0,05058$ (25-113,6 $^{\circ}C$)
Gizli ərimə istiliyi, kal/q	14,85
Gizli buxarlanma istiliyi kal/q	39,28
İstidən xətti genişlənmə əmsalı, l/dərəcə	
Normal elektrod potensialı,sv	
Kristal qəfəsinin tipi və fəza qruppası	Rombik
Kristal qəfəsinin parametrləri, $\overset{0}{A}$	A= 7,250; b=9,772; c=4,774
Sındırma əmsalı	
Dielektrik göstəricisi, vahid SQSQ	
Atom maqnit vahid SQEN	
Qadağan edilmiş zolağın eni, ev ($^{\circ}K$ -də)	
Ortiki keçidlərin xarakteri (K=0) qeyri xətti	
Yürüklük, sm/v-san. Elektronların	
Deşiklərin	
Effektiv kütlələr m^*/m° elektronların	
Deşiklərin	

Yod suda pis (cəmi 25°C -də $0,33\%$), qeyri-polyar həlledicilərdə isə (məs: CS_2 , CCl_4) bənövşəyi məhlul əmələ gətirməklə yaxşı həll olur.

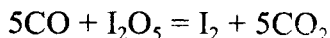
O, spirtdə doymamış karbohidrogenlərdə maye SO_2 -də və ketonlarda palıdı benzolda isə çəhrayı-palıdı məhlul əmələ gətirməklə həll olur.

Yod $113,5^{\circ}\text{C}$ -də əriyir və $184,35^{\circ}\text{C}$ -də isə qaynayır. Təbiətdə yod ^{127}I izotopu şəklində yayılmışdır. Onun süni surətdə 19 radioaktiv izotopu alınmışdır.

Kimyəvi xassələri. Yodun xarici elektron layı $5s^25p^5$ olduğundan əksərən I^- yodidlər şəklində olur. Yod güclü reaksiyaya girmə qabiliyyəti ilə əlaqədar olaraq təbiətdə sərbəst halda rast gəlmir. Yod atomları birləşərək I_2 molekullarını əmələ gətirir. I_2 molekulları simmetrik və qeyri polyardır. Yodun yüksək valentli IO_3^- yodatları məhdud miqdarda olmaqla yanaşı asanlıqla yodidlərə kimi reduksiya olunurlar.



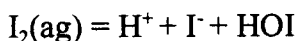
I_2O_5 300°C -yə kimi davamlıdır, bundan yüksək temperaturalarda isə yoda və oksigenə parçalanır. Bu xassəni nəzərə alaraq çox zaman ondan dəm qazını (CO) təyin etmək üçün istifadə edirlər.



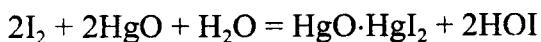
Yodun digər oksidləri nisbətən az öyrənilmişdir. Onlar $\sim 100^{\circ}\text{C}$ -yə kimi qızdırdıqda parçalanır. I_2O_4 ($\text{IO})_2\text{SO}_4$ -ün qismən hidrolizindən alınır. I_4O_9 -u isə yodun azonlaşdırılmış oksigenlə qarşılıqlı təsirindən almaq olar. Bu oksidə $\text{I}(\text{IO}_3)_3$ şəklində də baxmaq olar.

Turşuları. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi HI -un suda məhlulu turşudur. Bundan başqa HIO , HIO_3 , HIO_4 , H_5IO_6 , $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ kimi oksigenli tuşuları vardır.

Bütün halogenlər kimi yod suda həll olur. Bu zaman solvatlar əmələ gəlməklə yanaşı məhlulda HOI tərkibli hipo yodid əmələ gəlir.



HOI zəif turşudur ($K = 1,10^{-11}$); suspensləşdirilmiş HgO -ə yodla təsir etməklə alınır.

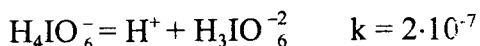
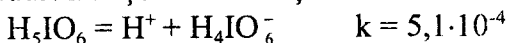


HOI yaxşı oksidləşdirici olmaqla yanaşı çox davamsız birləşmədir. Onu təmiz halda almaq mümkün olmur.

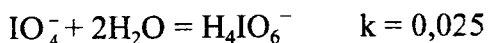
Yodat turşusunu HIO_3 yodun qatı azot turşusu, hidrogen peroksid, ozon və digər güclü oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirindən alırlar.

Yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik yodat turşusu tetraedik IO_4^- ionu və müxtəlif hidratlaşmış $\text{IO}_4(\text{OH}_2)^-$, $\text{IO}_4(\text{OH}_2)_2^-$ və ya uyğun olaraq H_2IO_5^- , H_4IO_6^- formalarda olur.

Güclü turş məhlullarda H_5IO_6 tərkibli paraperyodat turşusu mövcuddur. Bu çox zəif turşudur.



Bu zaman məhluldakı H_4IO_6^- ionları həmçinin metaperyodat ionları ilə tarazlıqda olur.

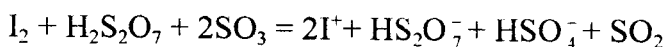


Bu turşuların hamısı güclü oksidləşdirici xassəyə malikdirlər.

Onların bir çox duzları mövcuddur. Bunlardan $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ və $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ -nı başqa cür duzlarından $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -nu göstərmək olar.

Ümumiyyətlə yodun müsbət ionlarından I^{+1} , I^{+3} və I^{+5} yaxşı məlumdur. Bu ionlar yüksək elektrofil xassəyə malikdirlər, ona görə də onlar yalnız zəif nukleofil xassəli (məsələn, H_2SO_4 və ya I_5^-) maddələrin mühitində yaşayırlar. Bu ionlar bir qədər güclü donor məhlullarda ya kimyəvi birləşmələr, ya da solvatlaşmış hissəciklər əmələ gətirir.

I^{+1} -in alınma üsullarından biri 60% - li olenumda I_2 -nin həll edilməsidir.



Müsbət üç valentli yod I^{+3} ionunun əmələ gəlməsini tam təsdiq edən heç bir məlumat olmamasına baxmayaraq, bir çox birləşmələr vardır ki, onlarda yodun valentliyi hesablamalardan +3 alınır.

Tüstülənən azot turşusu sirkə anhidridi ilə birlikdə yodu oksidləşdirir. Bu zaman $I(OCOCH_3)_3$ tərkibli birləşmə əmələ gəlir. Burada yodun müsbət üç valentli olması bir başa təsdiq edilmir. Lakin elektrokimyəvi ölçmələr müsbət üç valentli ionun olduğunu ehtimal etməyə imkan verir.

Hidridi. Yod hidrogenlə reaksiyaya girərək HI tərkibli $-36^{\circ}C$ -də qaynayan qaz əmələ gətirir. HI -un suda məhlulu turş xassəyə malikdir.

Halogenidləri. Yodun halogenlər qrupunda yerləşməsinə baxmayaraq o bir çox stexiometrik tərkibli halogenidlər əmələ gətirir. Bu $F < Cl < Br < I$ sıra ardıcılığı ilə metalik xassələrinin çoxalması ilə əlaqədardır. Göründüyü kimi yod flüorda daha davamlı birləşmə verməlidir. Yodun birli və üçlü halogenidlərindən başqa IF_5 və IF_7 -də mövcuddur. Yod brom və xlorla ICl , ICl_3 , IBr əmələ gətirir.

IF_5 -i otaq temperaturunda 1:5 nisbətində yodla flüorun qarşılıqlı təsirindən almaq olar.

Flüorun artıq miqdarının yodla $250-270^{\circ}C$ -də qarşılıqlı təsirindən isə IF_7 əmələ gəlir.

Oksidləri. Yodun oksigenli birləşmələrindən I_2O_4 , I_4O_9 , I_2O_5 , I_2O_7 məlumdur. Bunlardan I_2O_5 daha çox öyrənilmiş ağ kristallik maddədir. Ona yodat anhidridi deyilir və yodat turşusunu $240^{\circ}C$ -dən yuxarıda qızdırdıqda almaq olar.

Metallara münasibəti. Yod demək olar ki, bütün metallarla, bilavasitə birləşərək yodidlər əmələ gətirir. Bundan başqa yodid turşusuna metallarla təsir etdikdə də metal yodidləri almaq mümkündür. Yod elektromənfiliyi özünükindən daha kəskin fərqlənən metallarla (qələvi və qələvi-torpaq) ion xarakterli birləşmələr əmələ gətirir. Yod əksər elementlərlə isə kovalent əlaqədə olur.

Yarımkeçirici xassələri: Bərk yodun otaq temperaturunda xüsusi elektrik keçiriciliyi $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir. Təzyiqin artırılması ilə onun elektrik keçiriciliyi tədricən çoxalır və məlum olmuşdur ki, artıq 1000 km torpaq qatının ağırlığı altında o metallar kimi elektrik keçirir.

Yod monokristallarında valent zonasından keçiricilik zonasına elektron keçirmək üçün 235-240 min atm. təzyiq altında $\sim 28 \text{ kkal}$ enerji lazım gəlir. Bu qədər enerji isə 1,2 ev-a bərabərdir. Monokristallik yodun qadağan olunmuş zolağının eni 1,2 ev -dur.

IV FƏSİL

MÜRƏKKƏB YARIMKEÇİRİCİLƏR

Bəsit yarımkeçiricilər fəslindən məlum oldu ki, elementar yarımkeçiricilərdən ancaq germanium və silisium yarımkeçiricilər texnikasında özünə tətbiq sahəsi tapmış, qalanları hələlik bu və ya digər səbəbə görə elm və texnikanın bugünkü səviyyəsində işlədilə bilməyirlər. Buna görə də yeni yarımkeçirici maddələrə ehtiyac getdikcə daha geniş şəkildə duyulmağa başladı; daha geniş temperatur və təzyiq intervalında işləyə biləcək kimyəvi davamlı müxtəlif xarakteristikaları özündə cəmləşdirə bilən mürəkkəb yarımkeçirici maddələrin sintezi və tədqiqi qarşıya çıxır. Yarımkeçirici xassəli birləşmələrin olması haqqında məlumat birinci dəfə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin üzərində alınmışdır. Bu birləşmələrin ilk nümayəndəsi InP hələ 1910-cu ildə Hil və Kels təərəfindən sintez edilmişdir. 1926-cı il Xalqins göstərmişdir ki, bu birləşmələr almaz quruluşuna yaxın quruluşda kristallaşırlar; bir az sonra (1929-cu ildə) Qoldşmit təcrübi sübut etmişdir ki, $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr əsas etibarilə almaza oxşar quruluşda və ZnS (sfolerit) tipində kristallaşırlar $A^{III}B^V$ -tip birləşmələrin ilk nümayəndəsinin sintez edildiyindən 40 il sonra, yeni 1950-ci ildə Blyum, Mokrovskiy və Reqel, eyni zamanda Qoryunova və Obuxov tapdılar ki, bu birləşmələrdən biri, yəni InSb yarımkeçiricidir. Lakin birinci olaraq Velker yeni sinif yarımkeçirici birləşmələr ($A^{III}B^V$ tip) olduğunu başa düşmüş və bunlarda müşahidə edilən bir sıra yarımkeçirici xassələrə, o cümlədən kiçik qadağan edilmiş zolağa, yüksək yürüklüyə və s. diqqəti cəlb etmişdir.

Daha sonralar məlum oldu ki, $A^{III}B^V$ tip birləşmələrin bəzi nümayəndələri, məsələn, CrAs, PrN və s. yeni V qrupun lantanoidlərlə əmələ gətirdikləri nümayəndələr ion birləşmələr olmaqla NaCl tipdə kristallaşırlar. Daha sonra həm tetraedrik koordinasiyaya malik olan və ZnS tipdə kristallaşan

başqa sinif yarımkəçiri birləşmələrlə $A^{II}-B^{VI}$ və $A^I B^{VII}$ yanaşı, həm də oktaedrik koordinasiya $NaCl$ quruluşda kristallaşan duz tipli ion kristallar – izolyatorlar da sintez edildi.

Beləliklə 10-15 il ərzində yüz və minlərlə yarımkəçirici xassəli maddələr sintez edilib öyrədildi. Aparılan ümumiləşdirmələr imkan verdi ki, yarımkəçiriciliyin mürəkkəb tərkibli maddələrdə meydana çıxması üçün də meyar müəyyənləşdirilsin.

Bunun üçün aşağıdakı şərtlərin ödənilməsi tələb olunur.

1. Mürəkkəb yarımkəçiricilərdə kovalent əlaqə hesabına heç olmazsa birləşmənin tərkibinə daxil olan atomlardan birinin bütün kvant səviyyələri dolsun.

2. Mürəkkəb yarımkəçirici birləşmələrdə oktet (səkkizlik) qaydasının dəyişilmiş forması tətbiq edilə bilsin.

Yuxarıda qoyduğumuz hər iki şərtin birləşmə tərəfindən ödənilməsini elementlərin dövrü sistemindəki yerinə görə qabaqcadan demək olarmı? Əlbəttə olar. Məsələn, birləşmənin tərkibinə daxil olan atomlardan heç olmazsa birinin s və p yarımsəviyyəsinin dolması o zaman energetik cəhətdən əlverişlidir ki, nə zaman ki, o IV – VII qrupların əsas yarımqrupu elementi olsun. Çünki həmin elementlərin s yarımsəviyyəsi tam dolmuş və p-də 2 və daha çox elektron vardır ki, bunları doldurmaq üçün 2-dən 4-ə kimi elektronla əlaqə yaratmaq lazımdır. Buradan da Mouzer və Pirsonun qaydasının bir şərti, yəni yarımkəçirici birləşmələrdə mütləq IV – VII qrup elementi olmalıdır, tələbin səbəbi aydınlaşır.

Lakin 4-cu qrupdan uzaqlaşdıqca bu birləşmələr tetraedrik koordinasiya oktaedrik koordinasiyaya keçərək duz tipdə birləşmələr əmələ gətirirlər. $A^I B^{VII}$ tipli birləşmələr ilə əsasən yarımkəçiricilərdə (tetraedrik) izolyatorlar (duzvari oktaedrik birləşmələr) arasında keçid təşkil edirlər. Beləliklə, dövrü sistemdə iki əsas ox keçirmək olar. Birincisi IV qrupdan keçir və bunun ətrafında yerləşən elementlərin əmələ gətirdikləri birləşmələrdir ki, burada hər atoma 4 elektron qatılığı düşür.

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

Bu tip birləşmələr yarımkəçiricilərdir və öz xassələri etibarilə bir-birinin analoqlarıdır; bunlar da kimyəvi əlaqənin təbiəti əsasən kovalent və ya müəyyən ionluq dərəcəsi olan kovalentdir. İkinci ox, VIII qrupun əsas yarımqrupundan, yəni təsirsiz qazlardan keçən oxdur ki, bunun ətrafında əmələ gələn izoelektron birləşmələr düz xassəli olmaqla əsasən ion təbiətli kimyəvi əlaqə əmələ gətirirlər. Bu iki ox arasında yerləşən elementlərdən əmələ gələn birləşmələr, tədricən xassələri yarımkəçiricidən duzlara, yəni kovalent xarakterli birləşmələrdən ion birləşmələrə keçirlər.

İon və kovalent birləşmələrin energetik spektrlərinin zolaqlı quruluşunda prinsipial fərqi olması da bunlar arasında kəsilməz keçidin mövcud olduğunu göstərir.

Lakin hal-hazırda məlum olan birləşmələrin analizi göstərir ki, dövrü sistemdə belə oxların sayı çox olmaqla elektron konsentrasiyası eyni olan və bir-birinə oxşar birləşmələr qrupları da çoxdur.

Bu birləşmənin analoqları dövrü sistem cədvəlində əsaslanaraq $A^{III}B^V$ tip altında ümumiləşdirilmişdir: onlarda hər atoma 4,5 elektron düşən birləşmələr verilmişdir.

Cədvəl 4.1

Hər atoma 4,5 elektron düşən birləşmələr

$A^{II}B^V$	$A^{III}B^{VI}$	$A^{IV}B^V$
HgF	BO(S)	CN
HgCl	AlS	SiP (As)
HgBr	GaS (Se, Te)	GeP (As)
HgI	ZnS (Se, Te)	SnP (As)
	TlS (Se, Te)	

Cədvəldən göründüyü kimi hər atomuna 4,5 elektron düşən digər birləşmələr sinfi düzəli ki, bunlar da kimyəvi və fiziki xassələrilə bir-birinin analoqları olmaqla yarımkəçiricilərlər.

Dövrü sistem cədvəlində bu cür oxları sonsuz miqdarda keçirmək olar. Beləliklə, sonsuz miqdar birləşmələr tipi müəyyənləşdirilir və bunların analoqları da mövcud olmalıdır.

Atomun elektron örtüyünün periodik quruluşu və stabil elektron konfigurasiyasının yaranması ilə əlaqədar olaraq maddələrin xassələrində kimyəvi oxşarlığa tez-tez təsadüf edilir. Sovet alimi Şukorev buna diqqəti cəlb edir. Belə kimyəvi oxşarlıq izoelektron sıralarda müşahidə edildiyi kimi dövri sistemdə üfüqi və horizontal istiqamətdə elementi müəyyən elementlə əvəz etdikdə (elektron qatılığının sabit qalması şərtlə) alınan yeni birləşmələrdə qrup daxilindəki kimyəvi rabitə etibarilə bir-birinin analoqlarıdır.

Nəhayət, ikili birləşmələrdə bir və ya hər iki komponenti dövri sistemdə horizontal və ya vertikal istiqamətdə yerləşən qonşu elementlərlə əvəz etməklə hər izoelektron sinif birləşmələri üçlü (yəni tərkibində 3 müxtəlif atom olan) və daha çox müxtəlif atomlardan təşkil olunmuş mürəkkəb tərkibli kimyəvi birləşmələr almaq mümkündür. Məsələn, $A^{III}B^{VI}$ və $A^{II}B^{VII}$ tip birləşmələrin $A^{II}B^{IV}C_2^{VI}$ və $A^{I}B^{III}C_2^{VII}$ tərkibli analoqları birincilərdə atomları horizontal yerləşən elementlərlə əvəz etməklə almaq olar. $A^{II}B^{IV}C_2^{VI}$ tip birləşməyə iki molekula $A^{III}B^V$ birləşmədə iki 3 qrup element atomunu bir ikinci qrup elementi A^{II} və bir IV qrup elementi B^{IV} əvəz etməklə alınmışdır. Bunların hər birini həmin qrupun vertikal yerləşən elementləri ilə əvəz etməklə digər sıra analoqlarını sintez etmək mümkündür.

4.1. Almazaoxşar yarımkeçiricilər

Təsnifatdan göründüyü kimi almazaoxşar yarımkeçiricilər tipik elementlərin əsasında əmələ gəlmiş mürəkkəb yarımkeçiricilər sinfinə daxil olmaqla, yarımkeçirici maddələrin əsas çoxluğunu əhatə edir. Bunlar daha geniş öyrənilmişdir. Almazaoxşar yarımkeçiricilər hər bir atoma düşən elektronun qatılığına və birləşmələri əmələ gətirən elementlərin dövri sistemindəki tutduğu mövqeyə görə bir sıra yarımkeçiricilər qrupları əmələ gətirirlər. 1. Normal

almazaoxşar yarımkəçiricilər 2. Defekt quruluşlu almazaoxşar yarımkəçiricilər. 3. Artıq doymuş almazaoxşar yarımkəçiricilər.

1. Normal almazaoxşar yarımkəçirici birləşmələr. Buraya III və V, II və VI, I və VII əsas yarımqrup elementlərinin əsasında yaranmış və hər bir atoma düşən elektron qatılığı 4-ə bərabər olan birləşmələr daxildir. Bu birləşmələrin kristallik quruluşu və elektron xassələri IV qrupun elementar yarımkəçiricilərinin strukturasına və xassələrinə olduqca oxşardır. Bununla yanaşı $A^{III}B^V$ tipli birləşmələri IV qrup yarımkəçiricilərindən fərqləndirən cəhətlər də vardır. Bu fərq onunla əlaqədardır ki, birləşmələrin simmetriyası daha aşağı olmaqla kristal qəfəsinin düyünlərində müsbət və mənfi ionlar yerləşir. Halbuki, IV qrupun elementar yarımkəçiricilərində şəbəkə kovalent əlaqədə olan neytral atomlardan qurulmuşdur.

III qrupun əsas yarımqrup elementləri azotla MeN vyursit quruluşunda kristallaşan möhkəm və sabit birləşmələr verir. Bunlardan ancaq AlN birbaşa elementlərindən alınır. GaN, Ga və yə Ga_2O_3 –ə $600-1000^{\circ}C$ -də NH_3 -la təsir etdikdə almaq olar. InN-ı isə $(NH_4)_3InF_6$ -nı pirolitik parçalamaqla alırlar.

Ekviatom nitrid və fosfidlərdə yarımkəçiricilik xassələri müşahidə edilmişdir. Arsenid, antimonid və bismutidlər isə öyrənilmişdir. Bunlar haqqında ümumi məlumat kitabın başqa fəsillərində veriləcəkdir.

III qrupun elementlərinin V qrupun əlavə yarımqrup elementləri vanadium, tantal və niobiumla da birləşmələr məlumdur... Burada daha geniş şəkildə əsas yarımqrupun $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrinin xassələri üzərində dayanacağıq. Həmin tip birləşmələrin kristal quruluşu və fəza qrupu haqqında məlumat cədvəl 4.2-də verilmişdir.

Göründüyü kimi bunların hamısı üçün sfalerit tipli üçlü quruluş xarakterikdir. Lakin nitridlərdə heqsagenit və vyursit tipli quruluş daha əlverişli olduğu müşahidə edilir.

Bütün almazaoxşar tetraedrik birləşmələr yarımkəçirici olmaqla hal diaqramlarında atomların 1:1 nisbətində uyğun

IV fəsil

ancaq bir birləşmə əmələ gətirirlər. Birləşməni əmələ gətirən elementlərin atom çəkirlərinin artması diaqramların görünüşünü dəyişir, yeni elementlər arasında qarşılıqlı təsirin xarakteri dəyişilir; Belə ki, bu zaman 1:1 nisbətində tetraedrik quruluşlu birləşmələr alınmayır və yarımkəçiricilik xassələri də yox olur.

Cədvəl 4.2

A^{III}B^V tipli birləşmələrin kristallik quruluşları

Birləşmə	Kristal quruluşunun tipi	Fəza qrupu	Qəfəs sabitləri Å ⁰	
			a	b
BN	Heksaqonal Kub, sfalerit	Cbm2(D ₃ ¹²) F 4 m	2,304 3,615	6,661
BP	Kub, sfalerit	—	4,537	
Bas	—	—	4,777	
BSb	—	—	—	
AlN	Vyursit	—	3,110	4,975
AlP	Sfalerit	F43mT _d ²	5,43	
AlAs	—	—	5,63	
AlSb	—	—	6,1361	
GaN	Vyursit	P6smcC ₆ ⁰	3,186	5,176
GaP	Sfalerit	F 4 3 mT _d ²	5,447	
GaAs	—	—	5,65815	
GaSb	—	—	6,0912	
InN	Vyursit	P66mcC ₆ ⁴⁰	3,54	
InP	Sfalerit	F 4 3 mT _d ²	5,873	5,704
InAs	Sfalerit		6,05838	
InSb	—		6,47962	

Göründüyü kimi, tam öyrənilmiş hal diaqramları hələlik ancaq sürmə və arsenid iştirak edən sistemlər üçün məlumdur. Al→Ga→Zn sırasını nəzərdən keçirsək atom çəkisinin artması

ilə $A^{III}B^V$ tipli birləşmənin daha çox dissosiasiya meylı olur ki, bu da diaqramda həmin birləşməyə uyğun maksimum yastılaşmasından aydın görünür. Getdikcə sürmə tərəfdən evtektika sıralama halından (Al-Sb sistemində) daha açıq evtektikaya çevrilir (In-Sb sistemində) III qrup metalı tərəfdən isə evtektika cırılmış şəkildə qalır. Həmin qanuna uyğunluq arsen sistemlərində də müşahidə olunur: yəni $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$ istiqamətində arsen tərəfində evtektika zəif də olsa cırılma halından çıxmağa meyl göstərir.

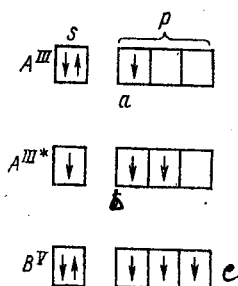
III qrupun əlavə yarımqrupuna daxil olan elementlər də $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr əmələ gətirirlər. Bunlar VIII qrup elementlərinin prototipi olub oktaedrik quruluşu atom çəkisi daha ağır elementlərə qədər saxlayırlar. Belə ki, $A^{III}B^V$ tipli həm antimonidlər, həm də bismutidlər $NaCl$ tipində kristallaşırlar. Lakin bu sistemlərdə eyni zamanda $A_4^{III}B_3^V$ tipli anti – ThP_3 tipdə kristallaşan birləşmə də alınır ki, bununla onlar öz əsas analoqlarından fərqlənirlər. $A_4^{III}B_3^V$ tipli birləşmələrdə beşinci qrup elementinin hər bir atomu 8 metal atomu ilə, hər metal atomu isə altı stibium və ya bismut atomu ilə əhatə olunur. $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə kimyəvi əlaqənin yaranması ilə təbiəti olduqca böyük maraq kəsb edir. Əvvələn III və V qrup elementlərinin valent halını nəzərdən keçirək. İzolə edilmiş III qrup elementlərində (şək. 4.1 a) s^2p^1 elektron, beşinci qrup elementlər isə s^2 və p^3 (b) (p^3 -elektronlar təkdilər). A^{III} atomlarının həyəcanlanmış halında s- dən p-yə keçid baş verir və bərabər enerjili 3 elektronlu tək hal yaranır (şək. 4.1 b) bu atomlar görüşəndə ya A^{III} atomu 3 tək elektronunu B^V atomuna verə bilər və fikrən ehtimal edilə bilən ion birləşməsi $A^{3+}B^{3-}$ alına bilər, və ya da oyanmış halındakı A^{III} üç tək elektronu ilə normal halda B^V atomlarının üç tək elektronu ilə 3 kovalent əmələ gətirə bilər. Beləliklə hər iki halda A^{III} və B^V atomlarının valentliyi 3-ə bərabər olur. Lakin məlumdur ki, $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin quruluşunda hər bir A^{III} atomu dörd B^V -lə əhatə olunmuşdur və əksinə. Deməli $A^{III}B^V$ tipli

birleşmələrdəki kristallokimyəvi xüsusiyyətləri nəzərə alsaq koordinasiya ədədinə uyğun olaraq mütləq dörd valentlik göstərməlidir. Eyni zamanda bu əlaqələr ZnS qəfəsindən olduğu kimi fəzada istiqamətlənmiş olduqları üçün kovalent olmalıdır.

Muzer və Pirsonun fikrincə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə kimyəvi əlaqə 4-cu qrupun elementar yarımkəçiricilərindəki kimi olmalıdır. Lakin fərq ondadır ki, ehtimal edilir ki, B^V atomundan bir elektron A^{III} atomuna keçir. Nəticədə B^V atomunda bir boş hüceyrə əmələ gəldiyindən ondakı s^2 elektronları aralanaraq $s \rightarrow p$ keçidi baş verir. Nəticədə həm A^{III} həm də B^V atomların hər birində 4 tək elektron olduğundan hibridləşmə üçün tam şərait yaranır. Sonra sp^3 hibridləşmiş elektronlarla onların tetraedrik istiqamətlənmiş elektron buludları ilə dörd kovalent əlaqə yaradır ki, bu da sink parlıtısı quruluşu üçün xarakterikdir.

Beləliklə, Muzer və Pirsona görə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə dörd kovalent və bir elektrovalent rabitə yaranır. Bundan başqa A^{III} və B^V elementlərinin elektromənfililiyi qiymətləri və ionlaşma potensialı B^V atomundan A^{III} atomuna elektron keçməsinə qəbul etməyə imkan vermir. Əksinə elektron A^{III} atomundan B^V -ə keçməsi daha əlverişli olardı. Bu çatışmazlığı aradan qaldırmaq üçün başqa rabitə sxeması təklif edilmişdir.

AlSb misalı üzərində şəkil 4.2-də $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə tetraedrik kovalent rabitənin sxemi verilmişdir. Göründüyü kimi qırıq xətlərlə əhatə edilən sahədə yerləşən hər bir atom səkkiz elektronlu örtüklə əhatə edilir. Bu oktaedi əmələ gətirən elektronlardan üç cütü A^{III} (oyanmış halda) B^V (adi halda) atomlarındakı tək elektronların hesabına yaranır. Dördüncü elektron cütü isə B^V atomdakı cüt, yəni təklənməmiş s^2 elektronun kovalent rabitə yaranması hesabınadır. Şəkildə bu elektron cütləri daha iri nöqtələrdə verilmişdir.

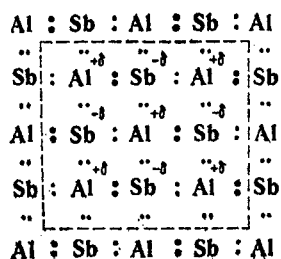


Şəkil 4.1. A^{III} və B^V valentlik halı:

a - A^{III} normal halı

b - A^{III} həyəcanlanmış halı

c - B^V normal halı



Şəkil 4.2. $AlSb$ misalında $A^{III}B^V$ birləşmələrində kimyəvi əlaqə

Buradan aydın görünür ki, A^{III} ilə B^V arasındakı 4 kovalent rabitədən, biri donor-akseptor mənşəlidir və koordinativ xarakterlidir.

Məlumdur ki, $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr koordinasiya şəbəkəyə malikdirlər; buna görə də bu 4 rabitədən birinin koordinativ olması təbiidir. Eyni zamanda nəzərə almaq lazımdır ki, donor-akseptor rabitəsi adi kovalent rabitəsi kimi elektron cütlərinin hesabına yaranır. Fərq orasındadır ki, donor akseptor rabitəsini yaradan elektron cütü orada iştirak edən atomların birinə məxsus spinləri qapanmış elektron cütü hesabına əmələ gəlir. Beləliklə, donor akseptor kovalent rabitəsilə eyni tiplidir.

V qrup elementlərinin elektromənfililiyi və ionlaşma potensialı III qrup metallarındakından qiymətçə artıq olduqlarından $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə polyarlaşma olmalıdır, yəni elektron buludları şəbəkənin V qrup elementləri atomları yaxşı yerləşən hissəsinə doğru daha çox meyl edəcək: Beləliklə, effektiv yük yaranır və $\delta \ll 1$ olacaqdır.

Folbert $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin polyarlaşma dərəcəsini təyin etmək üçün $P = \frac{E_{ion}}{E_{kov}} (Z^{III} + Z^V)^{3/2}$ tənliyini təklif edir;

burada E_{ion} -ion rabitəsi enerji; E_{kov} – kovalent rabitə enerjisi; Z^{III} və Z^V -müvafiq olaraq III və V qrup elementin sıra nömrəsidir.

Birləşmənin molekul çəkisi artdıqca onun əmələ gətirdiyi «metallaşma» gedir; kovalent «körpüçüklər» daxilində elektronların rabitəsi zəifləyir, belə ki, atom həcmnin böyüməsi bu körpüçükləri yuyur. Beləliklə, metallaşmanın artması nəhayət ən böyük molekularda (In ilə Bi; Tl ilə Sb və s.) yarımkeçiriciliyinin aradan çıxmasına səbəb olur.

Cədvəldə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri verilmişdir. Göründüyü kimi birləşməyə daxil olan elementlərin baş kvant ədədləri artdıqca eyni kationlu və ya eyni anionlu birləşmələrin rəngi tündləşir və metallaşır və,

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

ərimə temperaturaları, mikrosərtlilikləri azalır, xüsusi çəkiliyi isə əsasən artır.

Cədvəldə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin yarımkəçiricilik xassələri anionların baş kvant ədədlərinin artması istiqamətində düzülmüşdür: bu zaman şəbəkədə atomlar arasında məsafə çoxalır, müvafiq konfigurasiyanın sabitliyi azalır və buna görə də zəif əlaqəli elektronların sayı çoxalır və nəticədə qadağan edilmiş zolağın eni azalır. Məsələn, AlN üçün $\Delta E = 3,8$ ev olduğu halda bu sıranın ən ağır üzvü AlSb-ya $\Delta E = 1,6$ ev yəni iki dəfədən çox azalır. Qudmen bu tip birləşmələrdə qadağan edilmiş zolağın enini atomlar arasında məsafədən asılılığını $\Delta E = 1/d^2$ ilə ifadə etməyi təklif etmiş. Burada d – atomlar arasındakı məsafədir.

Cədvəl 4.3

$A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Rəngi	Ərimə temperaturu, °C	Sıxlığı, q/sm ³	Mikrosərtliliyi, kq/mm ²
BN	ağ	3000	3,45	10 (m)
BP	qırmızımtıl	2500	2,89	3700
BAs		2000	–	1900
AlN	mavi-ağ	2200	3,05	2
AlP	sarı-boz	1800	2,42	5,5
AlAs	boz metal parlaqlı	1700	3,80	500
AlSb	tutqun-boz metal parlaqlı	1070	4,25	400
GaN	ağ və ya açıq sarı	-1500	6,1	–
GaP	çəhrayı şəffaf kristal	1467	4,10	945
GaAs	açıq-boz mteal parlaqlı	1287	5,4	750
GaSb	qara	712	5,65	448
InN	tutqun-boz	1200	6,88	–
InP	tutqun-boz metal parlaqlı	1058	–	410
InAs	boz metal	942	5,68	330

IV fəsil

	parlaqlı			
InSb		586	5,78	220

Bor nitrid. Bor nitridin iki modifikasiyası vardır. Qrafitə oxşar heksaqonal və almazaoxşar. Elementlərin qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn bor nitrid qrafitə oxşar şəkildə kristallaşır. Bu birləşmələri heksaqonal modifikasiyasında sp^2 hibridləşməsinin nəticəsində əmələ gələn müstəvi laylar qrafit

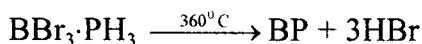
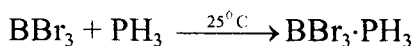
laylarına ($3,40 \text{ \AA}$) nisbətən bir-birinə yaxın ($3,34 \text{ \AA}$) yerləşdiyindən bor nitridin xassələri bir qədər qrafitdən fərqlidir. Belə ki, qrafit elektrik cərəyanını yaxşı keçirdiyi halda bor-nitridin müəyyən qadağan olunmuş zolağı vardır. $\Delta E \approx 4 \text{ ev}$. Bor nitridin bu modifikasiyasının rəngi ağ olduğundan ona bəzən ağ qrafit də deyirlər. Bu modifikasiya oda qarşı davamlıdır. Onun ərime temperaturu 3000°C -yə yaxındır. Qızdırdıqda su və turşularla təsirdə olur.

Bor-nitridin ikinci modifikasiyasına borazan deyilir. O, sp^3 hibridləşməsi nəticəsində almaz tipində kristallaşır. Borazanın kristalları sarıdan qara kimi bütün rənglərdə və bəzən isə rəngsiz olur. Borazan bərkliyinə və termiki davamlılığına görə almazdan üstündür. Onu vakuumda 2700°C -yə kimi qızdırdıqda belə formasını dəyişmir havada isə 2000°C qızdırdıqda səthi azacıq oksidləşir, halbuki, almaz 900°C artıq yanır. Almaz kimi borazan da qeyri-metaldır. Bu isə borazanda sp^3 hibridləşməsi hesabına bütün valentlik elektronlarının lokalizə edilməsinin nəticəsidir.

Borazanı da almaz kimi onun heksaqonal modifikasiyasından yüksək təzyiq ($60000\text{-}80000 \text{ at}$) və temperatur (1800°C) şəraitində alırlar. Bundan əlavə bor-fosfidin azotlaşdırmaqla da bordan almaq mümkündür. Borazan kimyəvi cəhətdən olduqca qeyri-fəal maddələrdən biridir. Məhz bu xüsusiyyətini nəzərə alaraq, ondan yüksək temperaturda sintez aparmaq üçün istifadə edilən küvetlər hazırlanır.

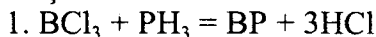
Bor fosfidin. Bor və fosforun dövrü sistemdə tutduqları mövqeyinə görə bor fosfidin bor nitrid, silisium karbid birləşmələrinə yaxın xassələrə malik olacağını qabaqcadan güman etmək olar. Doğrudan da bor fosfidin almazaoxşar modifikasiyası silisium karbiddən möhkəmdir: o şüşəni asanlıqla kəsir. Gözlənildiyi kimi bor fosfidin ərimə temperaturu da çox yüksəkdir.

Bor fosfidin qırmızımtıl rəngli şəffaf kristallik maddədir. Ümumiyyətlə alınma üsulundan asılı olaraq bor fosfidin amorf və kristallik ola bilər. Onun amorf modifikasiyası 25°C-də fosfidlə bor-bromidin qarşılıqlı təsirindən alınan kütlənin sonradan 300°C-də parçalanmasından əmələ gəlir:

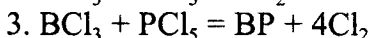
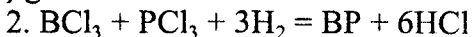


Borun birbaşa fosforla yüksək temperatur şəraitində qarşılıqlı təsirindən bərk şəkildə bor fosfid alınır. Lakin bu yolla alınan bor fosfidin kristalları mikroskopik ölçülərdə olmaqla yanaşı, təmiz olmaması ilə əlaqədar olaraq bilavasitə yarımkeçiricilər texnikasında istifadə edilə bilmir.

Aşağıda bor fosfidin alınması bəzi alınma üsulları verilmişdir:



Bu üsulla fosfin əvəzinə qırmızı fosfor və hidrogen qarışığından da istifadə etmək olar



Üçüncü üsulun üstünlüyü ondadır ki, reaksiya 300°C-də gedir və ayrılan xlor qazı əmələ gələn əsas məhsuldan asanlıqla ayrılır.

Bu üsullarla alınan bor fosfid parlaq qara rəngli olur. Əgər reaksiyaya girməsindən əvvəl ilkin qazvari maddələr təmizlənersə bir qədər tutqun qırmızı rəngli təbəqələr də

almaq mümkündür. Bu cür təbəqələr isə optiki udmanı ölçmək üçün istifadə edilir.

4. Ərintilərdən kristallaşdırmaqla



Dörd və beşinci üsullarla alınan bor fosfid kristalları təmiz olur. Belə ki, bu yolla alınmış nisbətən böyük monokristallar üzərində bor fosfidin elektrik keçiriciliyini və digər fiziki xassələrini ölçmək olar. Məsələ burasındadır ki, bor fosfidin ərimə temperaturu (3000°C -dən yuxarı) çox yüksəkdir. Eyni zamanda nisbətən aşağı temperaturda bor fosfid bor ayrılmaqla parçalanır. Belə ki, 1550°C -də bor-fosfid üzərində fosforun parsial təzyiqi təqribən 1 atm. olur. Bütün bunlar adi üsullarla (zonası ərimə, ərintisindən çökməklə) bor fosfiddən elektrik xassələrini ölçməyə yararlı irilikdə monokristal yetişdirməyə imkan vermir.

6. Metal üzvi birləşmələrin pirolizi:

Bu üsuldən adətən nazik bor fosfid təbəqələri almaq üçün istifadə edirlər.

7. Fosforun B_2O_2 ilə qarşılıqlı təsirindən:

Bor 1-oksidi uçucu olduğundan reaksiyanı buxar fazasında aparmaq daha əlverişlidir. Bunun üçün yüksək temperaturda qızdırılmış bor və bor anhidridi qarışığının üzərindən fosfor buxarları keçirirlər. Reaksiya nəticəsində uzunluğu 1-2 mm-ə kimi çatan şəffaf bor-fosfid kristalları əmələ gəlir. Bu cür alınan kristallar çox təmiz olmaqla, «n» tip keçiriciliyə malik olur.

Bor fosfidin alınma üsullarından biri də hər iki komponentin müəyyən metallarda birgə həll olmasına əsaslanır. Bu cür metallar yüksək temperaturda əvvəlcə borla, sonra isə fosforla doyudurulur. Əgər metalı kəskin soyutsaq həll olmuş bor və fosfor ayrılır. Tədricən soyutduqda isə BP kristalları alınır. Bu məqsədlə praktikada ən çox nikeldən istifadə edirlər. Çünki nikel boru və fosforu özündə yaxşı həll etməklə yanaşı həll olma zamanı əmələ gələn aralıq birləşmə

NiP nisbətən aşağı temperaturlarda (təqribən 1110°C) əriyir. Bütün prosesi bağlı kvarts ampulalarda aparırlar. Bu zaman ampulanın bir ucunda borla doyurulmuş nikel (burada temperatur $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ olur), digər ucunda isə fosfor yerləşdirilir. Ampulanın fosfor olan tərəfi o qədər qızdırılır ki, onun buxar təzyiqinin qiyməti lazımı kəmiyyətə çatsın. Bu şəraitdə fosfor da nikeldə həll olur. Sonra kütlə tədricən bor fosfatın kristallaşma temperaturasına qədər soyudulur. Prosesin sonunda bor fosfiddən nikeli mineral turşularda həll etməklə ayırırlar (Bor fosfid kristalları qaynar mineral turşularla belə həll olmur).

Ümumiyyətlə bor fosfid mineral turşulara qarşı çox davamlıdır. Hətta onu uzun müddət saxladıqda və öz çəkisinin çox cüzi miqdarda itirir.

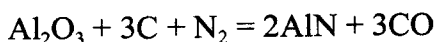
Bor fosfidə qələvi məhlulları da təsir etmir. Lakin qızdırılmış NaOH ərintisi bor fosfidi həll edir. Bor fosfid havada $1800-1000^{\circ}\text{C}$ -yə kimi oksidləşir.

Bor fosfidin xüsusi çəkisi $2,94 \text{ q}^3/\text{sm}^3$; sındırma əmsalı 3,0-3,5-dir. Onun möhkəmliyi Knupp şkalasına görə 3200-dir.

Bor fosfid qadağan olunmuş zolağı çox böyük 5,8 ev olan yüksək temperaturlu yarımkeçiricidir. Yuxarıda göstərdiyimiz kimi, qaz fazasından alınan təmiz bor fosfid kristalları «n» tip keçiriciliyə malikdir. Onu ərinti məhlullardan aldıqda isə «p» tip keçiriciliyə malik olur. Bu cür alınmış bor fosfid kristallarını təmizlədikdən sonra onda dəşiklərin yürlüklüyü otaq temperaturunda $70 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}\cdot\text{y}^{\circ}$ ə yaxın olur. Onun termo e.h.q.-si 300 mkv/dərəcə tərtibindədir. Bor fosfidin elektriki düzləndirmə xüsusiyyətini nəzərə alaraq, ondan yüksək temperaturlarda işləyə bilən düzləndirici cihazlar hazırlamaq mümkündür.

4.2. Alüminium əsasında A^{III}B^V tip birləşmələr

Alüminium nitrid. Bir çox müəlliflər tərəfindən alınmış və onun alınma üsullarından biri azot qazı şəraitində Al₂O₃-ün kömürlə birgə qızdırılmasına əsaslanır.



Birbaşa bu reaksiya ilə alınmış AlN olduqca çirkli olur və asan hidroliz edir. Hidroliz nəticəsində alınan Al(OH)₃-dən daha təmiz AlN almaq üçün istifadə edilir. Alınmış AlN-i yüksək temperaturaya qədər qızdırmaqla, onun qələvi və turşulara qarşı davamlılığını çoxaltmaq olar.

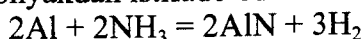
Alüminium-nitridin sadə alınma üsullarından biri də alüminiumun azot şəraitində tədricən 1800°C-yə qədər qızdırılmasıdır.



Bu reaksiya 800°C-dən başlayaraq çox sürətlə gedir və bunun nəticəsində alüminiumun bir hissəsi reaksiyada iştirak etməyə imkan tapmır. Artıq qalmış metallik alüminiumu reaksiya məhsulundan quru hidrogen-xlorid qazı ilə AlCl₃-ə çevirməklə təmizləyirlər; bu məqsədlə tozvari alüminium götürmək daha əlverişlidir.

Alüminium-nitridi elektirk qövs peçlərində də almaq mümkündür. Bu məqsəd üçün elektrod kimi təmiz alüminium götürülür və reaksiya mühiti azotla doydurulur. Lakin mühitdə qalan hava nəminin və s. hesabına 94%-dən təmiz AlN almaq mümkün olmamışdır.

Alüminium azotla təqribən 580°C-də reaksiyaya girməyə başlayır, lakin səthində əmələ gələn nazik AlN təbəqəsi reaksiyanın sonrakı gedişinə mane olur. Bu vəziyyət 1500°C-yə davam edir. Ona görə də çox zaman AlN almaq üçün təmiz azotdan deyil, ammoniyakdan istifadə edirlər.



Bu zaman yenə də alüminium üzərində nazik təbəqə əmələ gəlir; lakin təqribən 960°C -də təbəqə dağıldığından reaksiya daha sürətlə gedir. Bu reaksiyanı adətən 1500°C -dək aparırlar; beləliklə təqribən 99%-dən çox AlN olan açıq-boz rəngli tozvari maddə alınır.

Göründüyü kimi göstərilən üsulların hamısında AlN toz şəklində alınır. Belə tozvari nümunələri azot şəraitində yüksək temperatūra qədər qızdırdıqda kristallik AlN əmələ gəlir. Təmiz AlN kristalları rəngsiz olmalıdır. Bəzən onun göy rəngli olması, kristalın tərkibində kənar qarışıq kimi karbon oksidinin olması ilə izah olunur. Knippenberq azot şəraitində alüminium-nitridi 2300°C -də buxarlandırıb, yenidən kristallaşdırmaqla rəngsiz kristallar almışdır. Bu məqsəd üçün o, təmizliyi 99,999% (çek) olan alüminium nitriddən istifadə etmişdir.

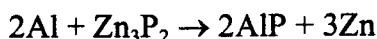
Alüminium-nitrid monokristallarının qaz daşıyıcı reaksiya ilə alınması barədə ədəbiyyatda məlumat yoxdur. Lakin yəqin ki, müəyyən şəraitdə bu üsuldən istifadə edərək AlN monokristalları almaq mümkündür. Alüminium nitridin ərimə temperaturu 2200°C -dir. Onun sıxlığı $3,26 \text{ q/sm}^3$ -dür. AlN vyürsit tipində kristallaşır, qəfəs sabitləri $a = 3,04$ və $s. c = 4,965 \text{ Å}$ -dir.

Alüminium-nitrid havada tədricən ammoniyak ayrılmaqla parçalanır. O, qələvilərin təsirindən də ammoniyak əmələ gətirir. 1200°C -yə kimi oksigenə qarşı davamlıdır; bundan sonra isə oksidləşməyə başlayır.

Alüminium-nitridin spektral üsulla təyin edilən qadağan olunmuş zolağının eni 5 ev-dan böyükdür. Onun elektrik keçiriciliyinin temperaturadan asılılığı yarımkeçirici xarakterlidir. Alüminium nitridin termiki aktivləşmə enerjisi 3,8 ev-dur.

Alüminium fosfid. $\text{A}^{\text{III}}\text{P}$ tipli fosfid birləşmələrini sintez etmək çətin olduğundan, onlar arsenid və stibidlərə nisbətən zəif öyrənilmişdir. Alüminium fosfid AlP 2000°C -dən yuxarıda

əridiyindən bir başa elementlərdən almaq çox çətindir. Ona görə də onu aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə alırlar:



Əvvəlcə Zn_3P_2 havası sorulmuş bağlı ampula stexiometrik miqdar komponentləri tədricən qızdırılmaqla alınır. Burada ampulanın yavaş qızdırılması fosforun yüksək temperaturda çox uçucu olması ilə əlaqədardır; belə ki, temperaturun kəskin qaldırılması nəticəsində ifrat təzyiq yaranır ki, bu da partlayışla nəticələnir. Alınmış Zn_3P_2 -ni sonradan 1:1 nisbətində tozvari alüminiumla qarışdırır və kvarts qayıqcıqda bir neçə saat $700\text{--}800^\circ$ temperatur və zəif arqon axını mühitində saxlayırlar. Bu zaman çox təmiz olmasa da kifayət qədər alüminium fosfid əmələ gəlir.

Alüminium fosfid asan ovxalanıb tökülən sarı-boz rəngli kütlədir. Lakin onun ayrı-ayrı kiçik kristalları çox möhkəmdir.

Kristalın qəfəs sabiti $5,4 \text{ \AA}$ -dir.

Alüminium fosfid kimyəvi cəhətdən o qədər də davamlı deyil, belə ki, o havada parçalanır. Turşuların və qələvilərin təsiri ilə asanlıqla PH_3 əmələ gəlir.

Alüminium fosfidin qadağan olunmuş zolağının eni 0° -də $3,0 \text{ ev}$ -dur. Temperaturun yüksəldilməsi ilə o kiçilir və otaq temperaturunda artıq $2,42 \text{ ev}$ -a bərabər olur. Alüminium fosfidə elektro- və fotolüminisensiya, düzləndirmə qabiliyyətləri aşkar edilmişdir.

Alüminium arsenid. Alüminium arsenid müvafiq indium, qalium arsenidlərinə, eləcə də digər $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ tipli yarımkeçiricilərə nisbətən az öyrənilmişdir. Onun az öyrənilməsinin bir neçə səbəbi vardır: belə ki, alüminium arsenid AlAs yüksək temperaturda $1700 \pm 20^\circ\text{C}$ əriyir, həmçinin ərimə nöqtəsinə yaxın onun uçuculuğu (parsial buxar təzyiqi) çox böyükdür. Bunlardan başqa indiyə kimi məlum olan materiallardan düzəldilmiş küvetlərdə təmiz alüminium arsenid almaq mümkün olmamışdır. Bütün bunlara baxmayaraq

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

alüminium arsenidin bir neçə alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır:

Volf və onun əməkdaşları alüminium-arsenidi alüminiumun artığı olan elementlərin qeyri-stexiometrik ərinti qarışığını tədricən soyutmaqla almışlar. Bu zaman ərinti üzərində arsen buxarlarının təzyiqi 1 atmosferdən az olmuşdur. Adətən bu üsulla əsas həlledicinin kütləsində yayılmış şəkildə çox kiçik kristallar alınır.

Stambo və əməkdaşları tərəfindən işlənmiş digər üsulun mahiyyəti belədir: əvvəlcə qeyri-stexiometrik tərkibdə alüminium arsen ərintiləri götürülür və onun üzərində iki atmosfərə qədər arsen buxarlarının təzyiqini saxlamaqla istiqamətli kristallaşdırılır.

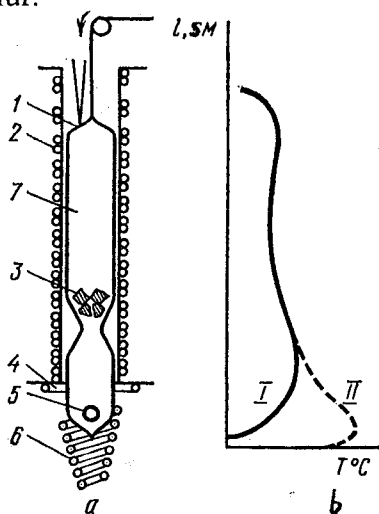
Alüminium arsenidin başqa metodlarla: stexiometrik tərkibdə götürülmüş elementlərindən müxtəlif temperaturlarda sintez edirlər. Adətən alüminium-arsenid almaq üçün bor-nitrid küvetlərindən istifadə edirlər. Lakin saydığımız bütün metodlarla alüminium-arsenid çox miqdar kənar qarışıqlar saxlamaqla yanaşı, həm də kiçik kristallik şəkildə alınır.

Aşağıda alüminium-fosfid, eləcə də çətin əriyən digər yarımkəçirici birləşmələri sintez etmək üçün yararlı olan üsulun təsviri verilmişdir. Ərintinin doydurulması adlanan bu üsulun əsas üstünlüyü birləşmənin onun ərimə temperaturundan aşağıda alınmasıdır. Beləliklə alınan birləşmənin küvet və sintez qablarının hesabına çirklənməsinin qarşısını alırlar. Bu isə təbiidir. Aşağı temperaturada ərintinin fəallığı, həmçinin ərinti üzərində buxar təzyiqi az olur.

Prosesin sxemi şəkil 4.3-də verilmişdir. Göründüyü kimi prosesi aparmamışdan əvvəl müvafiq ikili sistemin tərkib-xassə diaqrammasını bilmək lazımdır.

Şəkilin aşağı hissəsində içərisi vakuumlaşdırılmış ampulaya yerləşdirilmiş küvetin təsviri verilmişdir. Küvetin hər iki ucu arasında T_b və T_e temperaturlar fərqi yaradılır. Əvvəlcədən küvetin içərisində yerləşdirilmiş başlanğıc

elementlərin temperaturasının tədricən qaldırılması ilə sistemdə tarazlıq öz yerini b nöqtəsindən e-yə qədər dəyişir. Sadə şəkildə verilmiş tərkib xəssə diaqramından görüldüyü kimi, artıq b nöqtəsində $A^{III}B^V$ birləşməsinin ilk kristalları əmələ gəlir. Temperaturun sonrakı artımı ərintinin tərkibində $A^{III}B^V$ birləşməsinin miqdarını daha da çoxaldır. Nəhayət likvidus xəttinə müvafiq gələn T_e temperaturda (e nöqtəsi) ərintinin kristallaşması qurtarır və çöküntünün hamısı AB maddəsindən ibarət olur.



Şəkil 4.3. AIP konteynersiz sintez qurğusunun sxemi (a) və ampulada temperaturun paylanması (b)

- 1 – termocüt; 2 – soba; 3 – fosfor; 4 – bağlı halqa;
5 – alüminium; 6 – induktor; 7 – kvarts şüşə; I – elektromaqnit sahəsinə qədər; II – elektromaqnit sahəsində

Temperatur üzərində nəzarətin təcrübi cəhətdən çox çətin olmasına baxmayaraq, bu üsulla alüminium-arsenid kristallarını almaq olur. Tərkib-xəssə diaqramması haqqında daha geniş məlumatın olması və üsulun optimal şəraitdə aparılması nəticəsində hətta monokristallar almaq da mümkündür.

Alüminium-arsenid metal parlaqlığa malik boz rəngli maddədir. Onun rentgenoqrafik sıxlığı $3,81 \text{ q/sm}^3$; qəfəs sabiti $5,64 \text{ \AA}$; mikrobərkliyi $500\text{-}550 \text{ kq/mm}^2$ intervalındadır.

Alüminium arsenid havada davamlı deyil, belə ki, bu zaman onun səthində palıd rəngli təbəqə əmələ gəlir. Sonra o, toz şəklində tökülür və AlH_3 ayrılır. Alüminium-arsenidin bu cür havada davamsızlığını kənar qarışıqların olması və stexiometriyadan kənara çıxma ilə izah edirlər.

Alüminium-arsenid dəşik keçiriciliyinə malikdir. Kənar qarışıqların (10^{19} sm^{-3} tərtibində) onun keçiriciliyinin tipinə təsiri hələ tam öyrənilməmişdir. Onun məxsusi keçiriciliyi qiyməti metallarındakına yaxındır. Bu da nümunədə kənar qarışıqların çox olması ilə izah olunur. Alüminium-arsenidin optiki qadağan olunmuş zolağının eni $2,16 \text{ ev}$ -dur. İstilik keçirmə əmsalı $10^{-3} \text{ kal/dər.sm.san}$; termo e.h.q. isə $60\text{-}70 \text{ mkv/dər}$ tərtibindədir.

Alüminium-arsenid düzləndirici xassəyə malik olsa da, onda tranzistor effekti müəyyən edilməmişdir. O, radioelektronikada geniş istifadə edilə bilər.

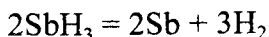
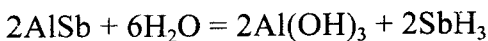
Alüminium antimonid AlSb. Alüminium V qrupun əsas yarımqrupu elementləri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrin içərisində yarımkeçirici xassələri nisbətən geniş öyrənilən AlSb-dir.

Alüminium-antimonidin birbaşa elementlərindən sintez etmək olar. Sintezi vakuumlaşdırılmış və ya inert qazla doldurulmuş bağlı ampulada aparırlar. 1200°C -də reaksiya nisbətən sürətlə gedir. Lakin yüksək temperatur şəraitində alüminium kvars ilə reaksiyaya girdiyindən və həmçinin qrafit küvetlə və Al_4C_3 tərkibli karbid əmələ gətirdiyindən, stexiometrik tərkibdə AlSb almaq üçün korund və ya birləşdirilmiş gil küvetlərdən istifadə edilir. Alüminium-antimonid alınması reaksiyasını sürətlə və qarışdırmaqla aparıldıqda daha keyfiyyətli kristallar alınır. Alınmış məhsulu

gil qablarda yenidən zolaqlı əritməklə dəmir, mis, silisium, maqnezium, kalsium kimi əsas qarışıqlardan təmizləyirlər.

Alüminium-antimonid kristalları tutqun-boz rənglidir, təzə qırılmış hissələri isə metal parlaqlığına malikdir. Onun mikrosərtliliyi 400 kq/mm^2 , sıxlığı $4,25 \text{ q/sm}^3$, qəfəs sabiti $6,136 \text{ Å}$, ərimə temperaturu 1070°C -dir.

AlSb-nin davamlılığını onun təmizlik dərəcəsiindən asılıdır. Belə ki, texniki təmiz markalı başlanğıc elementlərindən alınmış alüminium-antimonid havanın buxarlarına qarşı çox böyük həssaslıq göstərir. Hətta onun böyük polikristalları belə nəm şəraitdə alüminium hidroksid və stibium əmələ gətirməklə toz şəklinə çevrilir:



Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, alüminium-antimonidin bu cür parçalanmasına səbəb kənar qarışıqlardır. Doğrudanda, çox təmiz başlanğıc elementlərindən alınan alüminium antimonid uzun müddət havanın nəminə qarşı dəyişilməz qalır.

Alüminium-antimonid elektrik xassələri silisiumunkuna oxşayır və hələ tam öyrənilməmişdir. Onun kənar qarışıqlar vurulmamış poli- və mono-kristalları dəşik keçiriciliyinə malikdir. Bu da, AlSb-in fəza qəfəsində bəzi yerlərdə stibiuma aid yerlərinin boş qalması və beləliklə də alüminiumun stexiometrik nisbətən çox olması ilə izah olunur. Valent elektronları alüminiuma nisbətən daha az olan mis, sink və kadmium elementləri alüminium-antimoniddə akseptor səviyyələr yaradır və bununla da onun dəşik keçiriciliyini daha da gücləndirirlər. Bu cəhətdən mis daha əlverişlidir. «p» tip keçiriciyə malik alüminium antimonidə arsen, selen və tellur vurmaqla, onun keçiriciliyini «n» tipinə çevirmək olar.

Mürəkkəb yarımkeçiricilər

Alüminium-antimonidin, ümumiyyətlə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin orta valentliyi dörd hesab edilir. Ona görə də valent elektronları dördədən az olan elementlər AlSb-də akseptor, çox olanlar isə donor səviyyələr yaradır. Lakin, bu zaman bir şeyə fikir vermək lazımdır ki, vurulan kənar qarışıq alüminium-antimonidin kristal qəfəsində özünə necə yer tuta bilir, məsələn, eyni qrupda yerləşən arsenin vurulması ilə donor mərkəzlər yarandığı halda, stibiumun kənar qarışıq kimi stexiometriyadan artıq vurulması alüminium-antimonidin dəşik keçiriciliyini elektron keçiriciliyinə çevirə bilmir.

Kənar qarışıqların miqdarı minimum 10^{14}sm^{-3} olan nümunənin otaq temperaturunda müqaviməti 200 om·sm-dir. Alüminium-antimoniddə dəşiklərin və elektronların yürükləri bir-birinə yaxındır; onların nisbətinin təqribən vahidə bərabər olması Xoll sabitinin işarəsinin məxsusi keçiricilik oblastına qədər sabit qalmasına səbəb olur. Şəkildə müxtəlif təmizlik alüminium-antimoniddə Xoll sabitinin və keçiriciliyin temperatur asılılığı verilmişdir.

Alüminium-antimonid kristallarının kamilliyindən asılı olaraq, onda dəşiklərin yürüklüyü $200-400 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ intervalında dəyişir. Kənar qarışıqların miqdarı 10^{16} sm^{-3} -dən az olan AlSb nümunəsində yürüklük $T^{-3/2}$ qanunu ilə temperatordan asılı olur.

Alüminium-antimonidin optiki qadağan olunmuş zolağının eni mütləq sıfırda 1,6 ev-dur. Termiki qadağan edilmiş zolağın eni isə 1,56 ev olub, $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ ev/dərəcə}$ sürəti ilə azalır. Onun qadağan olunmuş zolağında kənar qarışıqların yaratdığı donor və ya akseptor energetik səviyyələr haqqında məlumat azdır.

Alüminium-antimonid bir yarımkeçirici kimi düzləndiricilərdə və günəş batareyalarında işlədilə biləcək perspektiv maddədir. Onun kiçik omlu nümunələrinin düzləndirmə əmsalı 10000-dir. Yüksək omlu nümunələri isə yüksək əks gərginliyə (300 v-a qədər) malikdir. Günəş

batareyalarında əsasən qadağan olunmuş zolağı 1,5-1,6 ev intervalında olan yarımkeçiricilər istifadə olunur.

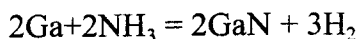
Məhz AlSb-un da qadağan edilmiş zolağı bu intervalda düşür. Həm də, qadağan edilmiş zolağının böyüklüyünə nisbətən ərime temperaturunun aşağı olması, ona daha da üstünlük verir.

Bu yarımkeçirici maddənin bir iqtisadi üstünlüyü də odur ki, onun istehsalı üçün işlədilən elementlər, yəni stibium və alüminiumu nisbətən ucuz qiymətə başa gətirir. Alüminium-antimonidin mənfi cəhəti, onda cərəyan daşıyıcıların yürüklüyünün nisbətən az olmasıdır; eyni zamanda onu tam təmizləmək çox çətindir və korroziyaya uğrayır.

Qalium-nitridin – GaN, alüminium nitriddən fərqli olaraq hal-hazırda cəmi iki yararlı alınma üsulu məlumdur.

Başlanğıc elementlərinin qarşılıqlı təsirindən alınan GaN maye qalliumun səthini təbəqə şəklində örtür, bu isə reaksiyanın axıra qədər getməsinə mane olur. Nəzəri cəhətdən temperaturu yuxarı qaldırmaqla bu maneənin qarşısını almaq olardı. Lakin vakuumba artıq 600°C-də birləşmə termiki parçalanır. Azot şəraitində bu parçalanma 100°C-də gedir. Göründüyü kimi yüksək temperaturda sintez aparmaq üçün çox yüksək təzyiq tələb olunur ki, bu da adi laboratoriya şəraitində mümkün deyildir.

İlk dəfə GaN-i Conson qalliumla ammoniyakın qarşılıqlı təsirindən almışdır:



Bu reaksiya 1050°C-dən yuxarıda gedir. Alınan məhsulun xırdalanıb 1100°C-də ammoniyak axınında iki saata qədər saxlanması nəticəsində daha təmiz GaN almaq olur. GaN-in qadağan olunmuş zolağının böyük (3,25 ev) olması, onun kristallarının nəzəri cəhətdən ağ rəngli olacağını göstərir.

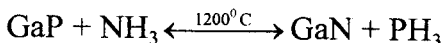
Mürəkkəb yarımkəçiricilər

Lakin alınan GaN-i çox zaman açıq-sarı rəngli olması, onun azotun stexiometrik tərkibdən az olması ilə izah olunur.

Qalium nitridin digər alınma üsulu quru və təmiz NH_3 qazı axınında $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ -nın 900°C -də termiki parçalanmasına əsaslanır:

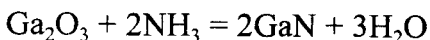


Qallium-fosfidin və ya qallium-arsenidin ammonyak şəraitində 1000°C -yə kimi qızdırılması nəticəsində də qallium-nitrid almaq olar.



1100°C -də düzünə və əksinə gedən reaksiyaların tarazlıq əmsalları bərabərləşir.

Son zamanlar təmiz Ga_2O_3 və NH_3 -ün qarşılıqlı təsirindən də qallium-nitrid alınmışdır.



Reaksiya 600 - 1100°C temperatur intervalında aparılır. Bu cür alınmış GaN-in sarı rəngli olması onun tərkibində bir qədər oksigenin qaldığını göstərir.

Qallium-nitrid vyürsit tipində kristallaşır, onun qəfəs parametrləri $a = 3,160$ və $c = 5,125 \text{ \AA}$ -dir. Onun rentgenoqrafik sıxlığı $6,10 \text{ q/sm}^3$ -dur. Qallium nitrid havada davamlıdır. 800°C -dən başlayaraq güclü sublimasiya edir. O, qaynar qatı sulfat turşusunda və qızdırılmış qatı məhlulunda çox yavaş həll olur. Qallium-nitrid qatı xlorid və azot turşularında, həmçinin zəhərdə həll olmur.

Qallium-nitrid yarımkəçiricidir. Onun qadağan olunmuş zolağının eni otaq temperaturunda $3,125 \text{ ev}$, mütləq sıfırda isə $-3,34 \text{ ev}$ -dür. Müxtəlif aktivatorlar vurulmuş GaN nümunəsi lüminisensiya etmək qabiliyyətinə malikdir.

Qallium fosfid-GaP. Qallium fosfid cəhrayı rəngli metal parlaqlığına malik olan kristallik maddədir. Qallium fosfid

kristalları bütün $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrdə olduğu kimi kovalent əlaqəli birləşmədir. Lakin kristallar iki daha müxtəlif elektromənfiliyə malik atomlardan ibarət olduqlarından müəyyən dərəcədə ion əlaqələrinin də meydana çıxmasına səbəb olur. Ərintinin koordinasiya ədədinin digər $A^{III}B^V$ tipli birləşmələri çox olması ilə əlaqədar olaraq, bərkimə zamanı qallium fosfidin həcmi anomal olaraq böyüyür. Ga-P sistemi tam öyrənilmişdir, bu sistemdə yalnız bir birləşmənin qallium fosfidin GaP olduğu aydınlaşdırılmışdır, o da qalliumla cırlaşmış evtektika yaradır.

Qalium fosfidin çətin əriməsi ($1467 \pm 3^\circ\text{C}$) həmçinin yuxarı temperaturda qalliumun reaksiyaya girmək qabiliyyətinin çox olması ilə yüksək təzyiqin yaranması ilə əlaqədar olaraq, onun böyük monokristallarını almaq hələlik mümkün olmamışdır. Bundan başqa qallium fosfidin kristallarının böyümə sürətini artırmaq üçün peçdə 1500°C temperatur, 20-35 at təzyiq yaratmaq lazım gəlir. Bu işə alınan materialın çirkəlməsinə səbəb olur. Son zamanlar qelium fosfidin kristallarını almaq üçün bir çox metodlar işlənib hazırlanmışdır. Bunlardan biri də qallium fosfidin metallik maye qallium məhlulundan istiqamətlənmiş kristallaşdırma yoludur. Bu zaman 40 q-a qədər kristallik qallium fosfid alınmışdır. Bu metodun mahiyyəti belədir: içərisində 30 q qallium olan bor-nitriddən hazırlanmış küvet vakuum yaradılmış kvarts ampulaya yerləşdirilmişdir. Ampulanın aşağı hissəsinə isə Ca-P sisteminə 0,45 atm. hissə fosfora uyğun miqdarda qırmızı fosfor yerləşdirilir. Sonra ampula şaquli istiqamətdə yüksək tezlikli induktordan və müqavilələrdən ibarət olan peçə ilə yerləşdirilir ki, qallium olan küvet induktorun zonasına düşsün. Bu zaman küvet 1500°C , fosforun təzyiqi 10 atm. və kristallaşma sürəti 1 sm/saat götürməklə optimal şərait yaratmaq olar. Bu yolla alınmış kristallik kütlədən $6.3 \cdot 1 \text{ mm}^3$ ölçülərində monokristal ayırmaq mümkün olmuşdur. Bu monokristallar sarı şəffaf olmaqla, tərkibində $1 \cdot 10^{-3}$ çək. bor

saxlayır. Bu cür alınmış qallium fosfid kristalları həmişə dəşik keçiriciliyinə malik olur. Otaq temperaturunda daşıyıcıların qatılığı 10^{17} sm^{-3} , yürüklüyü isə $115 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -dir. Əgər bor-nitrid küvetin əvə-zinə qrafit küvet götürsək uzunluğu 10 sm, diametri isə 1 sm olan qallium fosfid kristalı alınır.

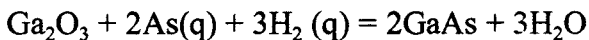
Qallium fosfid yüksək kimyəvi davamlılığa malikdir. O, praktiki olaraq suda üzvi turşularda və qələvidə həll olmur. Hətta 750°C -yə qədər temperaturda hava oksigenin təsirindən oksidləşmir. Lakin məlum olmuşdur ki, qallium fosfid nəm havada müəyyən dərəcədə hidroliz edir.

Alınma üsulundan asılı olmayaraq qallium fosfid həmişə (dəşik) p-tip keçiriciliyə, lakin ona bir qədər kükürd vurduqda “n”-tip keçiriciliyə malik olur. Qallium fosfidin optiki qadağan olunmuş zolağının eni 2,24 ev olub, temperaturun artması ilə $5,5 \cdot 10^{-4} T_{\text{ev}}$ sürəti ilə azalır. GaP-in qadağan olunmuş zolağının çox böyük olması ilə əlaqədar olaraq, onun məxsusi keçiricilik oblastı, hətta 1000°K -nə qədər təyin olunmur. Qallium fosfid monokristalları fotolüminisensiya qabiliyyətinə malikdir, belə ki, onlara cərəyanla təsir etdikdə cəhrayı işıq buraxırlar. Buraxılan işığın intensivliyi sahənin gərginliyindən ekspotensial olaraq artır. Müəyyən edilmişdir ki, qallium fosfiddə fotolüminisensiyanın səbəbi, valent zonasına yaxın yerləşmiş mərkəzdə elektronlarla dəşiklərin rekonbinasiyasıdır. Əgər qallium fosfid monokristallarını sinklə «çirkəndirsek» o, boz-qırmızı şüalar lüminisensiya etdirir

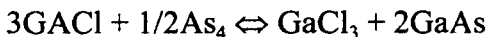
Qallium fosfid kristallarının çətin alınması və zəif öyrənilməsinə baxmayaraq, qadağan olunmuş zolağın böyük, ərime temperaturunun yüksək olması ilə əlaqədar işçi temperaturunun çox böyük olması onun yüksək temperaturlu düzləndiricilər istehsalında böyük gələcəyi olduğunu göstərir.

Qallium arsenid GaAs. $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr içərisində praktiki işlədilmə imkanı həyata keçirilən ən əhəmiyyətli yarımkeçiricidir.

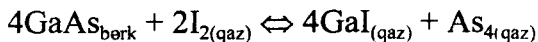
İlk dəfə qallium arsenid, Ga_2O_3 üzərindən hidrogen və arsen buxarları qarışığının axıdılması ilə alınmışdır.



GaAs monokristallarını almaq məqsədilə qallium 1-xloroid və ya qallium bir-yodidin arsenlə buxar fəzasında qarşılıqlı təsirindən istifadə edilir.



Bu məqsədlə 600-800°C temperatur fərqi yaradılmış kvarts ampuladan (3:1) nisbətində GaCl və As buxarları keçirilir: daşıyıcı kimi quru azot götürülür. Son zamanlar qallium-arseniddən qaz köçürmə reaksiyası vasitəsilə də kiçik ölçülü monokristallar yetişdirmək mümkün olmuşdur.



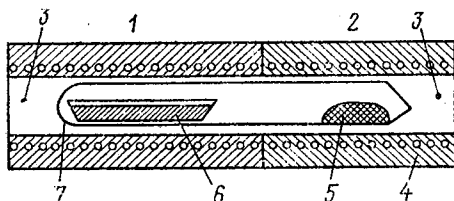
Nəticədə asan alınmış uçucu və tez parçalanan qaz məhsullar görüşərək monokristallik GaAs əmələ gətirir.

Çox miqdar qallium-arsenid almaq üçün əsasən içərisi vakuumlaşdırılmış bağlı kvarts ampuladan istifadə edirlər, bunun üçün elementlərindən birbaşa sintez aparırlar. Bu zaman reaksiya mühitinin temperaturunu tədricən artırmaq lazımdır; əks təqdirdə reaksiyaya girməyə imkan tapmayan arsen buxarları hesabına partlayış baş verə bilər. Ümumiyyətlə, kovalent rabitəli birləşmələrin əmələ gəlmə reaksiyasının sürəti kiçik olur; adətən yarımkeçirici birləşmələrdə bu rabitə növü üstünlük təşkil edir və buna görə də onların əmələ gəlməsi sürəti kiçik olur.

Arsenin yüksək uçuculuq xassəsi ilə əlaqədar olaraq birləşmənin sintezinin iki temperaturlu peçdə (şəkil 4.4) aparmaq daha məqsəddə uyğundur. Bu zaman arsen stexiometrik tərkibdən artıq götürülür. Arsenin artıq miqdarı ampulanın həcminə görə hesablanır. Peçə yerləşdirilmiş ampulanın arsen olan hissəsində temperatur 610°C, qallium olan hissədə isə

Mürəkkəb yarımkeçiricilər

əvvəlcə 1050°C sonra isə qallium-arsenidin ərimə temperaturundan (1238C) bir qədər çox götürülür.



Şəkil 4.4. GaAs iki temperaturlu sintez qurğusunun sxemi: 1 və 2-temperatur zolağı; 3-termocüt; 4-soba; 5-arsen; 6-gallium olan küveyit; 7-kvars ampula

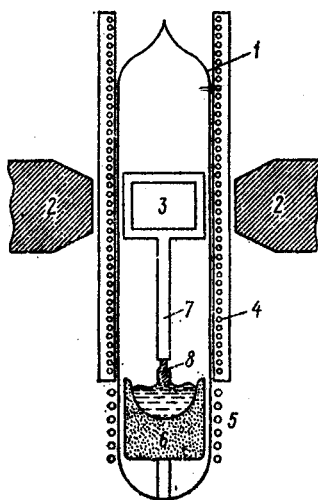
Bu cür alınmış qallium-arsenid nümunəsində kənar qarışıqlar bərabər paylanmır: bunun qarşısını almaq üçün sonradan onu zolaqlı əritməklə nizamlayırlar.

Göründüyü kimi, sintezin yüksək temperaturda aparılması və birləşmədə uçucu komponentin olması və s. hallar sintez aparılan qablar hesabına nümunənin çirklənməsinə səbəb olur. Sintez qrafit qablarda aparıldıqda birləşmənin tərkibində $\sim 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ miqdarında kənar qarışıq kimi karbon olur. Nümunənin çirklənməsinin qarşısını almaq məqsədi ilə alund, volfram, molibden nitridən və s. hazırlanmış qablardan istifadə etmək məsələsi təcrübi yoxlanılmışdır. Lakin bunların heç biri yaxşı nəticə verməmişdir. Ən yaxşı nəticə yüksək təmizlikli kvars ampulada alınmışdır. Bu məqsədlə kvars ampula içəridən abraziv tozlarla şlifləndikdən sonra, təmiz turşulardan hazırlanmış zəhərle işlənilib və deionlaşdırılmış su ilə yuyulmuşdur. Qallium-arseniddə kənar qarışıq kimi əksər silisium mis, gümüş, dəmir, kalsium, maqnezium, sink, alüminium, fosfor, oksigen, kükürd və xlor olur.

Sintezdən alınmış qallium-arsenidin çirkliliyini azaltmaq məqsədi ilə onu zolaqlı yenidən kristallaşmaya məruz edirlər.

Bu zaman qapalı qabdan istifadə etməklə yanaşı mühitə müəyyən miqdar uçucu komponenti (arseni) əlavə edirlər.

Qelium-arsenidi təmizləmək və monokristalını almaq üçün bəzən «putasız» zolaqlı ərimə üsulundan istifadə edilir. Bu məqsəd üçün istifadə edilən cihaz (şəkil 4.5) yüksək kipliyə malik olmalıdır. Eyni zamanda cihazda arsen buxarlarının kondensləşməsinin qarşısını almaq məqsədilə mühitdə temperatur $590-610^{\circ}\text{C}$ intervalında saxlanılır. Bu üsulun üstünlüyü yüksək temperatur şəraitində nümunənin bilvasitə sintez aparılmış qabla təmasda olmaması və kənar faktorların hesabına çirklənmənin qarşısının alınmasıdır.

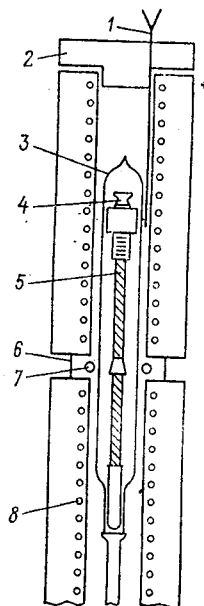


Şəkil 4.5. Davansız birləşmələrin monokristallarının çəkilməsi üçün qurğunun sxemi

Qallium-arsenidin ərintisindən Çoxralski üsulu ilə də monokristal alınır; lakin bu zaman vakuum şəraitində birləşmənin artıq 300°C -də termiki dissosiasiya (elementlərinə

parçalanmasını) etməsini nəzərə almaq lazımdır. Çoxralski üsulu ilə GaAs monokristalları yetişdirilərkən aşağıdakı şərtləri nəzərə almaq tələb olunur:

1. Monokristalın çəkilməsi bağlı qabda aparılmalıdır;
2. Cihazın arsen buxarları ilə təmasda olan bütün hissələrinin temperaturu, arsenin kondensləşmə temperaturundan ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) aşağı olmamalıdır;
3. $700-1300^{\circ}\text{C}$ -də arsen buxarlarının reaksiyaya daxil olma meylinin yüksək olduğuna görə cihazın əsas daxili hissələri kvarsdan hazırlanmışdır.



Şəkil 4.6. Davamsız birləşmələrin şaquli vəziyyətdə zolaqlı əridilməsi üçün qurğunun sxemi: 1-termocüt; 2-tıxac; 3-kvars ampula; 4-nümunəni saxlayan detal; 5-nümunə; 6-kvars pəncərə; 7-induktor; 8-soba

Bütün bu tələbatı ödəyən cihazın sxemi şəkil 4.6-da verilmişdir. Bu cihazın köməyilə uzunluğu 12 sm, diametri 2 sm olan qallium-arsenid monokristalları almaq mümkün olmuşdur.

Qallium-arsenid bənövşəyi çalan tutqun-boz rəngli maddədir. Onun rentgenoqrafik sıxlığı $5,40 \text{ q/sm}^3$, mikrobərkliyi 750 kq/mm^2 , şüasındırma əmsalı 3,2-dir. GaAs-in qəfəs sabiti $5,65 \text{ Å}$, xətti genişlənmə əmsalı $4,97 \cdot 10^{-6}$ -dir.

Qallium-arsenid havanın oksigeninə və nəminə qarşı davamlı birləşmədir. O, ancaq 600°C -dən yuxarı temperaturda oksidləşməyə başlayır.

Qallium-arsenidin geniş praktiki əhəmiyyətli olması ilə əlaqədar olaraq, onda olan kənar qarışıqların təbiəti geniş öyrənilmişdir. Güman edirlər ki, qallium-arseniddə izolə edilmiş donor atomların ionlaşma enerjilərinin son hədudu vardır; lakin aşqarların qatılığı $5 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-3}$ -dən artıq olan halda, donorların nəzərdə tutulan qarşılıqlı təsiri keçiricilik zolağı ilə örtülür. n-tip qallium-arsenid üçün elektronların qatılığı $8 \cdot 10^{16} \text{ sm}^{-3}$ olan halda Xoll sabitinin 70°K -də maksimumdan keçməsi, 10°K -dən aşağıda isə Xoll sabitinin və müqavimətinin temperaturdan asılı olmaması, belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, həmin nümunələrdə qarışıq zolağı ilə keçiricilik zolaq arasında çox geniş enerji ($0,003 \text{ ev}$) fərqi vardır. Elektronların qatılığı bir qədər çox $5 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-3}$ olan n-tip GaAs-də isə Xoll sabiti və müqavimət $300^\circ\text{K} \div 1,5^\circ\text{K}$ intervalında sabit qalır, yeni keçiricilik zolağı ilə donor səviyyələr bir-birini örtür.

Sink, kadmium, mis və dəmir GaAs-də akseptor səviyyələr yaradır. Bunlardan sink daha çox maraqlıdır; o, qallium arseniddə 10^{20} sm^{-3} kimi həll olur. Sinkin akseptor səviyyəsi qallium arsenidin valent zolağından $0,08 \text{ ev}$ yuxarıda yerləşir. Mis isə valent zolağına yaxın yerləşmiş üç akseptor səviyyə yaradır. Dəmir də özünü GaAs-də aktivləşmə enerjisi $0,037 \text{ ev}$ olan akseptor qarışıqlar kimi aparır.

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

Qallium-arseniddə kükürd, oksigen, selen, tellur donor səviyyələr yaradır. Bu donor qarışıqlardan tellur qallium arseniddə maksimum 10^{19} sm^{-3} donor mərkəzlər yaradır.

Maqnezium qallium-arseniddə özünü həm akseptor, həm də donor kimi aparır. Onun qatılığı $5 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ -dən az olduqda donor, çox olduqda isə akseptor səviyyələr əmələ gətirir. Maqneziumun özünü donor kimi aparmasını maqnezium atomlarının GaAs-nin qəfəsinin düyün nöqtələri arasında yerləşməsi ilə izah edirlər və ya çox ehtimal etmək olar ki, qallium arsenidin sintezi zamanı ampulada nümunəyə keçən silisiumun maqneziumla qarşılıqlı təsiri nəticəsində donor səviyyə yaransın. Maqneziumun sonrakı əlavəsi ilə o, birləşmədə qalliumu əvəz edir və beləliklə də dəşik keçiricilik yaradır.

IV qrup elementləri – Si, Ge, Sn və Pb-qallium arsenidə donor kimi təsir etməklə yanaşı, energetik cəhətdən neytral şəkildə də həll ola bilirlər.

Müxtəlif üsullarla alınmış p və n-tip GaAs-in məxsusi keçiricilik 10^{-6} -dan $10^3 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -ə kimi dəyişir.

Otaq temperaturunda qallium-arsenidin termiki qadağan olunmuş zolağının eni 1,4 ev, yüksək omlu nümunələr üçün isə 1,58 ev-dur. Yüksək omlu nümunənin qadağan olunmuş zolağının nisbətən böyük olması akseptor səviyyələrin çox dərinə yerləşməsi ilə əlaqədardır.

Optiki qadağan olunmuş zolağın eni 1,58 ev – olub temperaturdan aşağıdakı kimi asılıdır.

$$\Delta E = 1,53 + 4,9 \cdot 10^{-4} T [\text{ev}]$$

Qadağan olunmuş zolağın eni böyük olduğundan qallium arseniddə elektrik daşıyıcılarının yürüklüyü yüksək temperaturada ölçülür. 700°C -də GaAs-də elektronların yürüklüyü $1100 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ -dır. Bu kəmiyyəti $T^{3/2}$ qanunauyğunluğu ilə otaq temperaturuna kimi ekstrapolyasiya etdikdə $7000 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ alınır.

Təcrübi olaraq az miqdar (10^{17} sm^{-3} -dən az) donor aşqarı vurulmuş qallium arsenid nümunəsində elektronların yürüklüyü otaq temperaturunda $8500 \text{ sm}^2/\text{v}$ -san tapılmışdır.

1000°C -yə kimi qızdırılmış n-tip qallium-arseniddə elektronların qatılığı, germaniumda olduğu kimi, azalır və nümunə uzun müddət qızdırıldıqda p-tipə keçir.

Qallium-arseniddə sinkin və kadmium diffuziya parametrləri Huk və Kennel tərəfindən geniş öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu qarışıqlar fəza qəfəsində boş qalan Ga-un yerini tutur. Sinkin maksimal diffuziyası nəticəsində qallium arsenidin tərkibində Zn_3As_2 birləşməsi əmələ gəlir. Yəqin ki, sink diffuziya edərkən qallium atomlarının müəyyən hissəsini birləşmədən sıxışdırıb çıxarır.

Qallium-arseniddən müstəvi düzləndiricilər və tunnel diodlar hazırlamaq olar. Ondan hazırlanan fotoelementlərin faydalı iş əmsalı 7%-dir. Bundan başqa rentgen şüaları ilə p-n keçidində yaradılan fotoeffekt, GaAs-dən rentgen kvantlarını ölçmək üçün istifadə etməyə imkan verir.

Hal-hazırda bir çox yarımkeçiricilərin işçi temperaturu ilə tezlik sərhədləri arasında əlaqə tapılmışdır. Triod hazırlamaq üçün ən yararlı material GaAs-dir. Belə ki, o tezlik sərhəddinə görə germaniumdan üstün olmaqla yanaşı, işçi temperaturuna görə də silisiumdan üstündür. GaAs-nin maksimum işçi temperaturu 450°C -dir. Qallium arseniddən sonra, işçi temperaturu 400°C olan, indium fosfid gəlir. Göstərmək lazımdır ki, mikroelektronikada işlədilən yarımkeçirici GaAs-dir. GaAs yarımkeçirici lazer kimi də istifadə edilir.

Qallium-antimonid. GaSb metal parlaqlığına malik açıq boz rəngli maddədir. O birbaşa başlanğıc elementlərindən havasız şəraitdə və ya inert qaz atmosferində kvars ampulda və ya qrafit küvetdə sintez edilir. Bu cür alınmış qallium antimonid sonrakı mərhələdə zolaqlı əridilmə üsulu ilə təmizlənir və yenidən hidrogen şəraitində onun monokristalları yetişdirilir. Onun monokristallarını adətən Çoxralski və ya

istiqamətli kristallaşdırma üsulu ilə alırlar. Bu cür alınmış GaSb monokristalları dəşik keçiriciliyinə malik olur. Hidrogen şəraitində alınmış qallium-antimonid monokristallarında yük daşıyıcılarının qatılığı $7,5 \cdot 10^{16} \text{ sm}^{-3}$ -ə qədər çatır.

Qallium-antimonid AlSb-dan ağır, 712°C -də əriyən mikrosərtliyi 420 kq/mm^2 -a yaxın bərk maddədir; qəfəs sabiti

$0,609 \text{ Å}$; 0°C -də əmələ gəlmə istiliyi $4,97 \text{ kkal/q}\cdot\text{mol}$; şüa sındırma əmsalı 3,7-yə bərabərdir.

Qallium-antimonid 400°C -yə kimi havada oksidləşmir. Onun mikrostrukturunu aşkara çıxarmaq üçün səthini qatı azot turşusu və ya da dəmir 3-xloridin xlorid turşusunda 5%-li məhlulu ilə zəhərləyirlər.

Kənar qarışıq vurulmamış poli və monokristallik qallium-antimonid nümunələri dəşik keçiriciliyinə malikdir. Onda elektron keçiriciliyi yaratmaq üçün kənar qarışıq kimi tellur və selendən istifadə edilir. Bu cür tellur vurulmuş nümunənin fiziki-kimyəvi analizi nəticəsində məlum olmuşdur ki, kristal qəfəsdə tellur stibiumu əvəz edir və nəticədə GaTe-Sb tarazlığı yaranır. Qallium antimonid elektrik xassələri cəhətdən germaniuma daha çox oxşayır. Onun otaq temperaturunda xüsusi müqaviməti $0,05 \text{ om}\cdot\text{sm}$ -dən böyük olur.

Otaq temperaturunda GaSb-un optiki qadağan edilmiş zolağının eni $0,7 \text{ ev}$ -dir. Selen və tellur vurulmuş GaSb nümunələrində məxsusi keçiricilikoblastına kimi Xoll sabiti praktiki olaraq dəyişməz qalır. Bu göstərir ki, tellurun nümunədə yaratdığı donor səviyyə GaSb-un keçiricilik səviyyəsinə çox yaxın yerləşmişdir.

Qallium-antimoniddə valent zolağından $0,02$ və $0,03 \text{ ev}$ yuxarıda yerləşən iki akseptor səviyyəsi vardır.

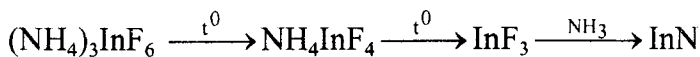
Qallium-antimoniddə elektronların yürüklüklərinin ($4000 \text{ sm}^2/16 \text{ san}$), dəşiklərindən ($800 \text{ sm}^2/v\cdot\text{san}$) beş dəfə çox olmasını "p" tip GaSb nümunələrində Xoll sabitinə işarəsinin dəyişməsi bir daha sübut edir.

Otaq temperaturundan yuxarıda GaSb-da elektronların yüürlüüyü $T^{3/2}$ ionu ilə azalır; aşağıda isə 33°K -nə kimi yüürlük $T^{0,87}$ qanuna tabe olur. 33°K -dən aşağıda isə elektronların yüürlüüyü $T^{3/2}$ qanunu ilə artır.

Qallium-antimonidin elektrik nöqteyi-nəzərindən germaniuma oxşaması, üstəlik işçi temperaturunun daha da az ($60-80^{\circ}\text{C}$) olması, onun texnikada geniş istifadə edilməsinə imkan vermir. Lakin, çox ehtimal ki, GaSb tunnel diodların hazırlanmasında istifadə edilə bilər.

4.3. İndium əsasında $A^{III}B^V$ tip birləşmələr

İndium-nitrid. InN vyursit tipində kristallaşır. Onu $(\text{NH}_4)_3\text{INF}_6$ -nın 600°C -də termiki parçalanmasından alırlar. Reaksiyanın gedişi mexanizmini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



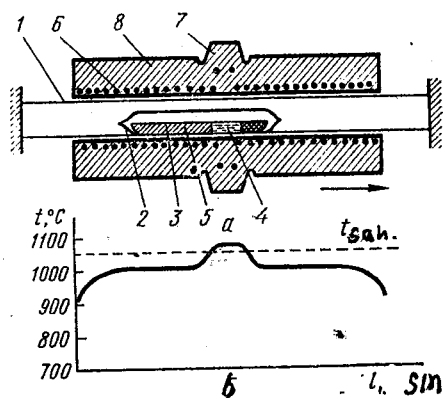
Bu zaman indium-nitrid qara rəngli tozlar şəklində alınır.

InN havada 650°C -dən başlayaraq oksidləşir

Onun qadağan olunmuş zollağının eni 2,4 ev-dur.

İndium-fosfid. İndium fosfid havada öz xarici görkəmini dəyişməyən davamlı birləşmədir. Bəzi ədəbiyyatlarda indium fosfidin kimyəvi aktiv olması haqqında məlumat vardır. Bu yəqin ki, indium fosfidin özündə müəyyən qədər dispersləşmiş (çox xırda ölçüdə) ağ fosfor saxlaması ilə əlaqədardır. Havada indium fosfidi 550°C -dən yuxarı qızdırdıqda o, öz rəngini itirir, tündləşir və ovxalanıb tökülür. 900°C -də indium fosfidin üzərində öz buxar təzyiqi 100 mm civə sütunu olur. Onun ərime temperaturası 1070°C -dir.

Ərimə temperaturasında öz buxar təzyiqinin çox böyük olması ilə əlaqədar olaraq son zamanlara kimi kamil indium fosfid monokristalları almaq mümkün olmurdu. Fiziki ölçülərdə onun polikristallaşmalarından istifadə edilirdi.



Şəkil 4.7. InP zolaqlı əridilməsi üçün qurğunun sxemi (a); sobanın uzunluğu boyu temperaturun paylanması (b)

1 – tərənəmz kvars boru; 2 – havasızlaşdırılmış

İndium fosfid polikristallarını stexiometrik miqdar komponentlərdən, qalın divarlı havası qovulmuş kvars ampulada almaq mümkündür. Bunun üçün reaksiya mühitinin temperaturu tədricən qaldırılmalıdır ki, yaranan daxili təzyiqin hesabına partlayış baş verməsin. Ampulda fosfor buxarı azaldıqda, temperaturu 1200°C -yə qaldıraraq 2 saat müddətində qarışdırmaqla reaksiyanı başa çatdırmaq olar; sonra ampul tədricən soyudulur. Daha təmiz InP almaq üçün üç temperaturlu sintez sobalarından istifadə etmək lazımdır. Bu sobanın kəsiyi şəkil 4.7-də verilmişdir. Ampula müəyyən qədər fosfor töküldükdən sonra içərisində indium olan küvet orada elə yerləşdirilir ki, soba qızdırılarkən küvet olan hissədə temperatur fərqi 70°C ($1000\text{--}1070$) olsun; ampul 10^{-6} mm c.st. qədər havası soyuduqdan sonra ağzı lehlənir. Nəhayət, fosforu qızdıran peçin temperaturu tədricən 485°C -yə kimi qaldırılır. Nəticədə küvetdə fosfor buxarları ərimiş indium ilə reaksiyaya girir və polikristallik şəkildə InP alınır. Bu zaman

həddindən artıq fosfor götürmək, və ya fosforun temperaturunu birdən-birə qaldırmaq məsləhət görülmür.

İndium fosfidin çox da böyük olmayan monokristallarını fosforla indium monoxlorid və ya indium monoyodid buxarlarının qarşılıqlı təsirindən almaq olar. Reaksiyanı 950°C -də apardıqda InP kristalları daha yaxşı böyüyür. İndium fosfidi həmçinin təmizlənmiş azot mühitində ağ fosforla InCl_2 qarışığını 300°C -yə kimi qızdırılmasından əmələ gələn sarı – çəhrayı kompleks maddənin termiki parçalanmasından da almaq olar. İndium fosfidin alınma üsullarından biri də ağzı bağlı kvars ampulda, artıq miqdar götürülmüş indiumla fosfor 3-xloridin PCl_3 qarışığının tədricən 600°C -yə kimi qızdırılmasıdır.

Son zamanlar praktiki olaraq istənilən ölçüyə malik olan indium fosfid monokristallarını almaq üsulu tapılmışdır. Bunun üçün fosforun InP üzərindəki təzyiqini 40 atm. saxlamaqla qradientli peçlərdən istifadə edirlər.

İndium fosfid 1070°C -də əriyir; onun sıxlığı $4,74 \text{ q/sm}^3$, sındırma əmsalı 3,3, mikroberkliyi 435 kq/mm^2 -dir. O, sink parıltısı tipində kristallaşmaqla, qəfəs sabiti $5,67 \text{ \AA}$.

İndium fosfid suda, qatı azot turşusunda həll olmur. Onun ən yaxşı həlledicisi xlorid turşusudur. İndium fosfidi qələvilərlə əritdikdə metallik indium ayrıldığı halda, qələvi məhlulları ona təsir etmir.

İndium-fosfidin termiki qadağan edilmiş zolağının eni 1,34 ev-dur. onun optiki qadağan olunmuş zolağının eni 1,41 ev olmaqla temperatur artdıqca $4,6^{-4} \text{ T}$ -ev sürəti ilə aşağı düşür, nəhayət 300°K -də, yəni təqribən otaq temperaturunda 1,28 ev olur. İndium fosfidin məxsusi keçiriciliyi 500°C -dən yuxarıda başlayır.

Kənar qarışıqların miqdarı 10^{17} sm^{-3} olan indium fosfid monokristallarında elektronların yürüklüyü $3400 \text{ sm}^2/\text{v-san.}$, dəşiklərininki isə $650 \text{ sm}^2/\text{v-san-dir}$. Monokristalın təmizliyi

artdıqca onun yürüklüyü də çoxalır. Tərkibində $6 \cdot 10^{15} \text{ sm}^{-3}$ qarışıq olan indium fosfid monokristalında elektronların yürüklüyü $5000 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san} \cdot \text{ə}$ çatmışdır.

Ümumiyyətlə, qarışıqların energetik zolaqları indium fosfidin müvafiq zolaqlarına çox yaxın yerləşir. Bunlar təqribən 0,01 ev-dur və göründüyü kimi çox azdır.

İndium-fosfid qallium-arsenid kimi yarımkeçirici material kimi praktikada geniş tətbiq edilə biləcəkdir. Bunların hər ikisinin yarımkeçirici xarakteristikalarının təqribən eyni olmasına baxmayaraq indium-fosfid bir qədər üstünlüyə malikdir. Belə ki, InP nisbətən aşağı temperaturda əriyir. Bu isə onun monokristallarının yetişdirilməsini çox asanlaşdırır. Həmçinin fosforun yer kürəsində miqdarının arseninkinə nisbətən 250 dəfə çox olmasına görə indium fosfidin tətbiqi iqtisadi cəhətdən də daha əlverişlidir.

İndium fosfidin ilk tədqiqatçısı olan Velker, ondan diod və triod hazırlamağın mümkünliyünü söyləmişdir. Sonralar indium fosfiddən hazırlanmış səthi-diffuzion tranzistorlar, onun əsasında elektriki gücləndirən cihazlar hazırlanması imkanları məlum oldu. İndium fosfid əsasına yaradılan günəş batareyaları kimi effektivliyi silisium, alüminium antimonid və kadmium sulfidlərindən çoxdur. Həmçinin indium fosfid kvant generatorları üçün perspektiv material sayıla bilər.

Neytron selenin intensivliyini ölçmək üçün indium fosfiddən istifadə edilə bilməsi haqqında fikirlər də vardır.

İndium-arsenid. Yük daşıyıcıların yürüklüklərinin qiyməti, həmçinin elektron və deşiklərin effektiv kütlələrinin kiçik olması ilə əlaqədar olaraq indium-arsenid bir yarımkeçirici kimi nəzər-diqqəti çox cəlb edir.

İndium-arsenidi bir-başa elementlərindən sintez etmək o qədər də çətin deyildir. Sintez temperaturunun ən çoxu 950°C -yə qədər olması reaksiya aparılan qabların hesabına nümunənin çirklənməsi təhlükəsini əsaslı sürətdə aradan qaldırır. Sintez içərisi vakuumlaşdırılmış (10^{-4} civə süt.) kvars ampulda

aparılır. Bu zaman temperaturu arsenin kondensləşmə halına uyğun, yəni 570°C saxlamaq lazımdır. Bu cür sistemdə arsen buxarlarının parsial təzyiqi cəmi $0,33$ atm olur. Bəzən sintezi 600°C -də aparırlar. Lakin bu zaman arsen buxarlarının parsial təzyiqi 1 atm. olur ki, belə ampulanın partlama təhlükəsi vardır. Hər iki halda sintez qurtardıqdan sonra temperaturun 970°C -yə qaldırmaq vasitəsilə alınmış kütlə bircinsləşdirilir.

Arsen buxarlarının birləşmənin ərimə temperaturuna yaxın parsial təzyiqi çox böyük olduğundan, çox zaman sintez iki zonalı peçlərdə aparılır. Bu zaman ampulun indium yerləşdirilmiş hissəsinin temperaturu 950°C -yə qaldırıldığı halda, arsen olan hissə cəmi 550°C -yə kimi qızdırılır.

İndium-arsenid üzərində geniş tədqiqatlar aparılmasına baxmayaraq, onun çox təmiz monokristallarını almaq mümkün olmamışdır. Onun monokristallarını qaz köçürmə reaksiyası ilə almaq mümkündür. Bu zaman daşıyıcı kimi halogen və ya halogenid götürməklə $20 \times 1 \times 1$ (mm) ölçüdə indium-arsenid monokristalları alınmışdır. Daşıyıcı kimi InCl_3 və InI_3 -dən istifadə etdikdə daha yaxşı nəticə alınır.

Təmiz indium-arsenid metal parlaqlığına malik tutqun boz rəngli maddədir. 0 , 943°C -də əriyir. InAs -in sıxlığı $5,68 \text{ q/sm}^3$, mikrobərkliyi 330 kq/mm^2 ; əmələ gəlmə istiliyi $7,40 \text{ kkal/mol}$; istidən genişlənmə əmsalı $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ dərəcə}^{-1}$; xarakteristik temperaturu 250°K -dir.

Təmizlənmiş monokristallik InAs nümunələri n-tip keçiriciliyə malik olurlar. Bu da nümunənin tərkibində yayılma əmsalları böyük olan selen ($0,93$) və kükürdün ($1,0$) donor aşqar kimi qalması ilə izah edilə bilər.

Qazdaşıyıcı kimi ZnCl_2 -dən istifadə edib n-tip ZnAs -dən monokristal yetişdirdikdə p – InAs kristalları əmələ gəlir.

Kalsium və qələvi metallar InAs -də həll olmadığından, onun elektrik xassəsinə təsir etmirlər. Digər $A^{III}B^V$ birləşmələrində olduğu kimi, II qrup elementləri indium-arseniddə akseptor, VI qrup elementləri isə donor səviyyələr ya-

radır. Kənar qarışıqların ionlaşma enerjisi çox kiçik ($-0,005$ ev) olduğundan, onlar indium arsenidin xassələrinə əhəmiyyətli təsir edirlər. IV qrup elementləri: silisium, germanium, qalay InAs-də donor səviyyələr yaradır.

Deşiklərin yürüklüyü ən çoxu $300 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san.}$ olduğu halda, tərkibində 10^{16} sm^{-3} miqdar donor saxlayan indium-arsenid nümunəsində elektronların yürüklüyü $30000 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san.}$ -dir.

Yüksək temperaturlarda elektronların yürüklüyü fəza qəfəsinin rəqsi hesabına azalır.

İndium-arsenidin termiki qadağan olunmuş zolağının eni 0°K -də $0,47$ ev-dir. Optiki qadağan olunmuş zolağın eni isə 0°C -də $0,43$ ev olub, temperaturun artması ilə $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ ev sürətilə aşağı düşür.

D.N.Nasledov və əməkdaşları indium-arsenid monokristallarında uzununa və eninə Nernst-Ettingshauzen effektinin temperatur asılılığının tədqiqi məsələləri ilə məşğul olmuş və belə nəticəyə gəlmişlər ki, InAs-də kimyəvi rabitə əsasən kovalent xarakterlidir.

İndium-arsenid nümunələrində p-n keçidi almaq mümkündür və ondan hazırlanan fotoelementlərin sabit vaxtı 7 mk.san. -dir.

İndium-arsenid Xoll ötürücüsü hazırlamaq üçün ən yaxşı materiallardan biridir. O, aşağı temperaturlarda belə işləyə bilən, ifrat yüksək tezlikli tranzistorlar hazırlanmasında geniş istifadə edilə bilər. Bütün bunlardan başqa indium arsenid istilik-elektrik generatorları və infraqırmızı detektorlar texnikası üçün əvəzsiz material sayılır.

İndium antimonid. İndium antimonid geniş öyrənilmiş yarımkeçirici birləşmələrdəndir. Bunun səbəbi yəqin ki, onun asan sintez olunması və təmizlənməsi, həmçinin elektronların yürüklüyünün otaq temperaturunda ən böyük qiymətə $100000 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ olmasıdır.

Yüksək təmizlikli indium antimonid almaq üçün təmizliyi: $99,999\%$ olan indiumdan və $99,999\%$ olan stibiumdan istifadə

edilir. Birləşmə birbaşa içerisi vakuumlaşdırılmış bağlı kvars ampulada başlanğıc elementlərinin stexiometrik miqdarda qarşılıqlı təsirindən alınır. Əvvəllər kvars ampulanın içerisini qrafit təbəqəsi ilə örtürdülər. Lakin sistemdə olan komponentlərin: indium, stibium və indium-antimonidin heç biri kvarsı islatmadığından (yəni səthinə yapışmırlar) ampulanın qrafitləşməsinin əhəmiyyəti yoxdur.

İndium-antimonidi zolaqlı əritmə üsulu ilə asanlıqla kənar qarışıqlardan təmizləmək olar. Bu zaman ərimiş zolağın nümunə boyunca hərəkət sürəti 25 mm/saat olduqda daha təmiz n-tip material alınır. Zolağı əritmə zamanı, birləşmədə stibiumun uçmasının qarşısını almaq məqsədilə, əvvəlcədən közərdilmiş palladium vasitəsilə təmizlənmiş hidrogen qazı axınından ($300-1500 \text{ sm}^3/\text{dər}$) istifadə edilir. Zolaqlı əritmə zamanı kənar qarışıqlardan sink, kadmiyum indium-antimonid nümunəsinin bir ucuna; selen, tellur digər donorlar isə o biri ucuna yığılır.

Beləliklə, ən təmiz indium-antimonid nümunənin orta hissəsi hesab edilir. Onun monokristalını müxtəlif üsullarla (Çoxralski, Bricman zolaqlı əritmə və s.) almaq mümkündür.

İndium antimonid metal parıltılı boz rəngli maddədir. Onun sıxlığı $5,78 \text{ q/sm}^3$, ərimə temperaturu 586°C , əmələ gəlmə istiliyi $3,47 \text{ kkal/mol}$ və xarakteristik temperaturu 228°K -dir. Onun mikrobərkliyi 220 kq/mm^2 -dir və asan cilalanır. InSb adi şəraitdə havaya və nəmə qarşı davamlıdır. P-tip və bir n-tip InSb nümunələri üçün Xoll sabitinin və elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı ayrıləri şəkil 4.20 və şəkil 4.21-də verilmişdir. Hər iki şəkildən elektronların yürüklüyü dəşiklərin nisbətən çox böyük olduğu görünür. Birinci şəkildə hər iki tip nümunə üçün kənar qarışıqların təqribən eyni olduğu halda n-InSb-un elektrik keçiriciliyinin çox yüksək olduğunu görürük. Həmçinin ikinci şəkildə Xoll sabitinin p-InSb nümunələri üçün kəskin maksimumdan keçməsi və sonra işarəsinin dəyişməsi də elektronların yürüklərinin çox olduğunu göstərir.

İndium antimonidin mütləq sıfırda qadağan olunmuş zolağının eni 0,27 ev-dur. Bu kəmiyyət otaq temperaturunda 0,17 ev olur. Qadağan olunmuş zolağın eni və daşıyıcıların effektiv kütlələri kiçik olduğundan, InSb-dakı dəşik və elektron qazı hələ otaq temperaturuna çatmamış cırılma oblastına keçir. Bundan başqa, aşağı temperaturlarda Xoll sabiti dəyişməz qalır ki, bu da indium antimoniddə aşqarların kiçik aktivləşmə enerjisinə malik olmasını və tam ionlaşdığını göstərir.

Təmizlik dərəcəsi yüksək olan n-tip InSb (elektronların qatılığı 10^{14} sm^{-3}) üçün 78°K-də elektronların yürüklüyü, təəcüb edici dərəcədə böyük bir kəmiyyətə, 500000 $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -yə çatır.

Elektronların yürüklüyünün belə böyük olması və qadağan olunmuş zolağın eninin kiçik olması indium-antimoniddə rabitenin ionluq payının çox cüzi olduğunu göstərir. Doğrudan da rentgenospektral analiz üsulu ilə $A^{III}B^V$ tipli birləşmələrin içərisində InSb-un ən çox kovalent rabitəli olması təsdiq edilmişdir. InSb-də dəşiklərin yürüklüyü otaq temperaturunda 750 $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$., 78°K-də isə 10000 $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -dir. Ölçü aparılan nümunədə akseptor qarışıqların qatılığı 10^{15} sm^{-3} olmuşdur. Göründüyü kimi nümunədə dəşiklərin yürüklüyü temperaturdan asılı olaraq azalır. Hətta 78°K-də p-tip keçiriciliyə malik olan InSb nümunəsi, artıq otaq temperaturunda n-tipə keçir ki, bunun da əsas səbəbi elektronların yürüklüklərinin çox böyük olmasıdır.

İndium-antimonid termo e.h.q.-nin böyüklüyünə görə də fərqlənir. Xüsusən p-InSb-un alçaq temperaturda termo e.h.q.-si +770 mkv/dərəcəyə çatır. Otaq temperaturunda termo e.h.q.-nin qiyməti -365 mk/dərəcədir.

Məlumdur ki, termo e.h.q.-nin qiymətinə görə cərəyan daşıyıcılarının effektiv kütləsini hesablamaq olar. Bu cür hesablanmış elektronların effektiv kütləsi $m_e^* = 0,037$,

deşiklərinki isə $mg^* = 0,18$ olmuşdur. Elektronların effektiv kütləsi temperaturdan asılı olaraq artır.

İndium antimonid əridikdə onun xassələri kəskin dəyişir. Belə ki, məxsusi keçiriciliyin qiyməti 4 dəfə artır və Xoll sabitinin qiyməti 450 dəfə kiçilir. Buradan belə nəticəyə gəlirlər ki, InSb əridikdə yük daşıyıcıların yürüklüyü kəskin aşağı düşür.

Ərimə nöqtəsində termo e.h.q. kəskin azalır. Həmçinin erimə zamanı indium-antimonid həcmi 13,7% azaldır. Bu da göstərir ki, əridikcə InSb-in koordinasiya ədədi böyüyür. Bəzi hesablamalara görə ərimiş halda indium antimonid üçün koordinasiya ədədi 5,7 hesab edirlər, halbuki bərk halda bu kəmiyyət dördə bərabərdir. Bütün bunlar InSb əridikdə yarımkeçiricidən metala çevrilməsinin səbəbini kovalent rabitənin metallik rabitəyə keçməsi ilə izah edir.

Qadağan olunmuş zolağın kiçik olması indium antimoniddən uzaq infra qırmızı oblastda dedektor kimi istifadə edilməsinə imkan verir. O, həmçinin fotoelement hazırlamaqda işlədilə bilər. Bundan başqa indium antimoniddən termoelektrik generatorlarında, Xoll effektinin vericisi kimi, maqnit sahəsində müqavimətin dəyişməsinə ölçən cihazlarda və s. istifadə edilir. İndium-antimonidin köməyi ilə hətta yerli maqnit sahəsində Xoll effektini təyin etmək mümkündür. İndium antimonidin ifrat yüksək tezlikli tranzistorlar texnikasında əhəmiyyəti böyükdür.

4.4. $A^{II}B^{VI}$ tipli almazaoxşar yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası

A^2B^6 tipli birləşmələrin kristal quruluşunun A^3B^5 oxşar olması bu birləşmələrin əmələ gəlmə xarakterinin eyni olması ilə əlaqədardır. Lakin A^2B^6 tipli birləşmələrdə stexiometriyadan kənara çıxma halları A^3B^5 -ə nisbətən çoxdur. Bu birləşmələrdə də hər bir atoma 4 elektron düşməklə xassələrinə görə izoelektron sırada özlərinə yer tuturlar.

Məsələn, Ge (0,78) – GaAs (1,53) – Ga₂Se₃ (1,85) – ZnSe (2,7) – CuBr (2,9) qadağan olunmuş zolağın eni artır. Göründüyü kimi burada izoelektron sıraya daxil olmayan Ga₂Se₃ kimi birləşmə daxildir ki, onun haqqında təfəsilatı ilə defektli almazaoxşar yarımkeçiricilər bölməsində danışacağıq.

Yarımkeçiricilik cəhətdən əhəmiyyətli olan A²B⁶ tipli birləşmələrin bəzi xassələri cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi, bunlar üçün sfalerit və vyürsit tipli modifikasiyalar əmələ gətirmək xarakterikdir. Lakin HgS üçün aşağı temperaturlu kinovar strukturası da məlumdur ki, o da 335°C-də sfalerit HgS-ə keçir. Bu iki tip struktura biri-digərinə olduqca yaxındır; hər iki halda həm birinci, həm də ikinci koordinasiya sferasındakı atomların sayı eynidir. Sfalerit və vyürsit strukturalarındakı fərq ancaq üçüncü koordinasiya sferasında atomların yerləşməsində görünür; beləki vyürsit strukturasında sfaleritə nisbətən az atom vardır. Ona görə də gözləmək olar ki, elektromənilikləri arasında fərq böyük olan birləşmələr üçün vyürsit quruluşu daha əlverişli olmalıdır.

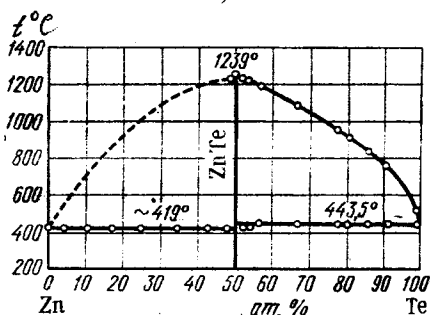
A²B⁶ tipli birləşmələrin xassələri (cədvəl 4.5) S→Se→Te və eləcə də Zn→Cd→Hg istiqamətində qanunauyğun dəyişir.

Oksigenlə sink yarımqrupu elementləri 1:1 nisbətində yüksək temperaturda konqruent əriyən birləşmə əmələ gətirirlər. A^{II}B^{VI} ikili sistemlərdəki fazalı müvazinət çox zəif öyrənilmişdir: belə ki, ancaq selenid və telluridlərin hal diaqramı öyrənilmişdir. Baxmayaraq ki, həmişə qaz fazasına rast gəlinir və parsial təzyiqlərinin dəyişməsinə nəzərə almaq lazımdır, ancaq üç sistemin P-T-X diaqramı öyrənilmişdir; Cd-Te, Hg-Se və HgTe.

Şəkil 4.8-də Zn-Te sisteminin hal diaqramı verilmişdir. Göründüyü kimi 1239°C-də ancaq maksimumla əriyən ZnTe birləşməsi alınır ki, o da öz növbəsində həm Zn, həm də Te-lə cırılmış evtektika verir. Daha dəqiq tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, ZnTe birləşməsində tellurun artıqlığı istiqamətində olduqca cüzi miqdarda (10^{18} atom/sm³)

stexiometriyadan kənara çıxma vardır. Bu elektrik ölçülərindən alınan nəticələrdə də təsdiq olunur. Belə ki, ZnTe həmişə P tip yarımkəçiricidir.

Cd-Se və Cd-Te ikili sistemlərinin hal diaqramında (şəkil 4.8 və 4.9) Zn-Te olduğu kimi bir birləşmə və hər iki tərəfdən cırlaşmış evtetika əmələ gətirməklə xarakterikdirlər. Ancaq Cd-Se sistemində selen tərəfdən maye halda tədəqələşmə (99°C -də monotektika) baş verir. CdSe birləşməsində iki başlanğıc komponentlərə doğru həllolma sahəsi müəyyən edilmişdir. 317°C -də kadium tərəfindən 0,01-0,15 atom və 213°C -də selen tərəfdən 0,002 atom%-dir.



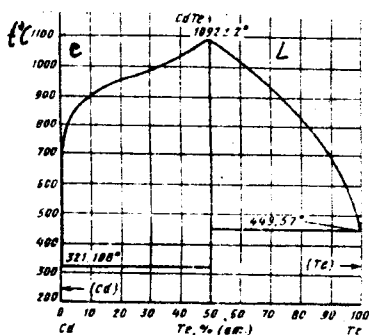
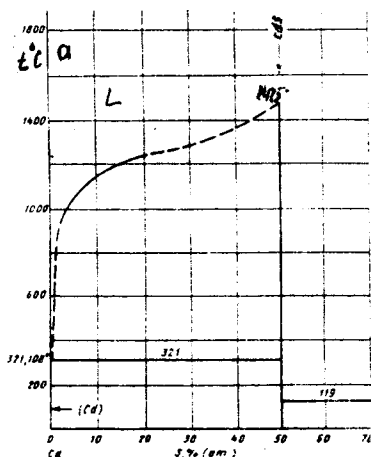
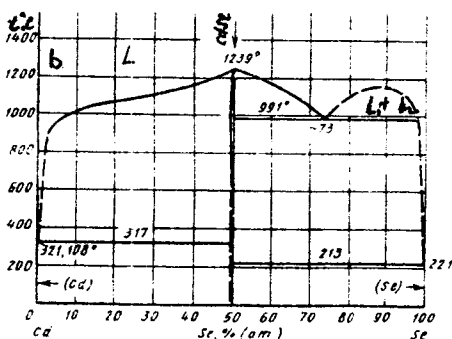
Şəkil 4.8. Zn-Te sisteminin hal diaqramı

CdSe və CdTe-un ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığından müəyyən edilmişdir ki, CdSe-nin ərimə temperaturu 13 kbar təzyiq kimi zəif azalır; təzyiqin bu qiymətində sfalerit quruluş NaCl tipli strukturaya keçir; təzyiqin sonrakı artımı ərimə temperaturunun artmasına səbəb olur; üçlü nöqtə $13,0 \pm 1 \text{ kbar}$ və 1252°C -yə uyğun gəlir.

Cd-Te sisteminin R-T-X diaqramının P-T müstəvisi üzərində proyeksiyasına əsasən demək olar ki, 1253K -dən aşağı kadmiumla zəngin olan sahələrdə üç fazalı müvazinət xətti həm də kadmiumun buxar təzyiqinə uyğun gəlir. Eynilə tellurla zəngin olan sahələrdə də 1080°K aşağıda üçfazlı müvazinət xətti təmiz tellurun buxar təzyiqilə üst-üstə düşür; bunların səbəbi bu sahələrdə maye fazaların müvafiq sürətdə

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

kadmium, tellur və bir qədər həll olmuş CdTe-dan ibarət olmasıdır. $P_{\min}$ -da qaz fazasında Cd ilə Te-un nisbəti CdTe birləşməsindəki nisbətə yaxındır; buna görə də $P_{\min}$ CdTe-din sublimasiya əyrisi adlandırılır. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, qaz fazasında CdTe molekulu yaşamır.



Şəkil 4.9. Cd-S (a), Cd-Se (b), Cd-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

$A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrdən kadmium və sinkin sulfidləri və selenidlərini, onların duzlarının suda məhlulunu H_2S və ya H_2Se -lə çökdürməklə almaq olar. Civə və kükürdün

IV fəsil

ekvimolekulyar miqdarını otaq temperaturunda qarışdırıqda narin kristallik toz şəklində HgS alınır. Sink, kadmium və civenin telluridlərinin başlanğıc maddələri birlikdə əritməklə alırlar. Alınma prosesin kvars və ya qrafit qablarda tədricən qızdırmaqla aparmaq lazımdır.

$A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrin monokristalları əsas etibarilə iki üsulla qaz fazasından və ərintidən kristallaşmaqla alırlar.

Qaz fazasından $A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrin monokristalları üç yolla alınır:

1. Başlanğıc maddələrin qaz fazasında qarşılıqlı təsirlə;
2. Sublimə etmə üsulu ilə;
3. Kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiyalar vasitəsilə

Qazdaşıyıcı reaksiyalar üsulu zamanı monokristalların alınma temperaturu xeyli aşağı salınır: (bu işə tərkibində uçucu komponent olan və yüksək temperaturda parçalanan birləşmələrin monokristallarının alınması üçün çox sərfəlidir); həmçinin bu zaman aşağı temperaturlu modifikasiyaların da monokristallarını almaq mümkündür.

$A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrdən bəzilərinin qazdaşıyıcı reaksiyalar üsulu ilə monokristallarının yetişdirilməsi şəraiti cədvəl 4.6 verilmişdir.

Cədvəl 4.6

$A^{II}B^{VI}$ birləşmələrin qazdaşıyıcı reaksiyalar üsulu ilə alınması şəraiti

Maddə	Temperatur		Daşıyıcı maddənin qatılığı, m^2/sm^3	Kristalların forması	Ölçüsü, mm	Kristallik quruluşu
	Bux. zonası	Kris. zonası				
ZnS	1000	750	5	Poliedrlər	6x6x2	Sfalerit
ZnSe	1300	1150	5	Heksaqonal çöplər	6x4x4	Vyürsit
ZnTe	1050	1800	5	Poliedrlər	4x4x3	Sfalerit
CdS	850	650	5	Heksaqonal çöplər	6x6x8	Vyürsit
CdSe	1000	500	5	Heksaqonal	8x2x2	–

Mürəkkəb yarımkeçiricilər

				çöplər		
HgTe	640	620	5		23x2x4	Kinovar

$A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrin monokristallarını ərimiş metallardan və duzlardan da almaq mümkündür.

$CdCl_2$ ərintisindən nazik dendrit lövhələri şəklində CdS monokristallarını almaq mümkündür. 30 çəki% $CdCl_2$ və 70 çəki % CdI_2 qarışığını (burada 10% CdS olur) sürətdə (50 dər/saat) soyutduqda dendritlər göyərməyə başlayır.

ZnS kristalları $350-400^{\circ}C$ və $500-1000$ atm. təzyiq altında qidrotermal üsulu ilə 1-2 mm irilikdə göyərdirlər. PbS iştirakı ilə 3-4 mm ölçüdə daha iri kristallar almaq mümkündür.

$A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ tipli sistemlərin hal diaqramları zəif öyrənilmişdir. Lakin rentgen struktur analizdə bərk məhlulların sərhədləri müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, əksəriyyət sistemlərdə qeyri məhdud miqdarda həllolma vardır.

$A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrdə 2 növ kimyəvi əlaqə mövcud ola bilər: əgər metal atomları kifayət qədər elektromüsbətdirsə, məsələn qələvi torpaq metallarında olduğu kimi, onun S^2 elektronu qeyri metal atomuna keçərək tam dolmuş p orbitalı struktura yaranır ki, bu da oktaedrik koordinasiyalı ($NaCl$ tipli) birləşmə əmələ gətirir. Lakin sink yarımqrupu elementləri kifayət qədər yüksək ionlaşma potensialına malik olduqlarından öz S^2 elektronlarını itirə bilmir, ancaq onların qeyri metal atomları ilə bölüşdürərək tetraedrik koordinasiyalı sfalerit və ya vyürsit tipli strukturaya malik birləşmə əmələ gətirirlər. VI qrup elementləri daha yüksək elektromənfiyyətə malik olduqlarından iki elektronlu buludun II qrup element atomundan VI qrup element atomuna tərəf sürüşdürülür və beləliklə $A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələrdə ion-kovalent tipli əlaqə yaradır.

Elementlərin sıra nömrəsinin artması ilə $A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələri sıraya düzsək getdikcə ionluq dərəcəsi azalır

(cədvəl 4.7). Lakin HgS-də oktaedrik koordinasiyanın olması Hg^{2+} ionunun böyük radiusa malik olması ilə izah edilə bilər.

Civə tellurid (HgTe.) Hg-Te sistemi hal diaqramı tam öyrənilmədiyinə baxmayaraq HgTe birləşməsi hissəsi yaxşı tədqiq edilmişdir. Onu qalın divarlı kvars ampulada $700-720^{\circ}\text{C}$ -də civə buxarları altında alırlar. Partlayışın qarşısını almaq məqsədilə temperatur 100 qram/saat sürətlə qaldırılmalı və $500-550^{\circ}\text{C}$ -də qarışığı $1-2$ saat saxladıqdan sonra yenidən temperaturu qaldırmaq mümkündür.

HgTe-in monokristalını Bridgman və zolaqlı ərictmə üsulları ilə almaq olar. Axırınıncını aparmaq məqsədilə üfqi zolağın yerdəyişmə sürəti $4-5$ sm/saat götürülməklə, nümunənin temperaturu 620°C , maye zolağı isə 700°C olmalıdır; Civə tellurid yarımmetal olub valent zolağı ilə, keçiricilik zolağı arasında cəmsi $\Delta E_d = 0,01$ ev, enerji fərqi var. Bununla yanaşı müəyyən şəraitdə HgTe yarımkeçirici olmaqla xüsusi elektrik müqaviməti $(15 \div 40) \cdot 10^{-4}$ om·sm və Xoll sabiti $20 \div 25$ sm³/Kuldur. Elektrik müqavimətinin temperaturdan asılılığı əyrisində temperaturun 77°K -nə qədər azalması xüsusi müqavimətin artmasına səbəb olur. HgTe-i civə buxarı altında termiki işlədikdə yürüklüyün ən yüksək qiyməti və daşıyıcıların sayının ən az miqdarı olan nümunələr almaq mümkündür.

Yüksək buxar təzyiqi altında n-tip, aşağı təzyiq olduqda isə -p-tip HgTe alınır. O, həmçinin «p» tip keçiriciliyə malik olması ilə HgS və HgSe-dən fərqlənir. 77°K -də xüsusi cərəyan daşıyıcıların $6 \cdot 10^{16}$ sm³- 20°K -də Xoll sabiti 620 sm³/K-dir. Ən təmiz nümunələr üçün cərəyan daşıyıcıların yürüklüyü 20000 sm²/san-dir. Dəşik tip HgTe nümunələrinin də isə yürüklüyün qiyməti 200 sm²/v·san-dir. HgTe Xoll vericilərində fotoqəbuledicilər və s. cihazların hazırlanmasında istifadə edilə bilər.

Cədvəl 4.7

A^{II}B^{VI} tipli birləşmələrin yarımkeçiricilik xassələri

Birləşmə	Elektrik müqaviməti, ρ , om·sm	Qadağan edilmiş zolağın eni, ΔE , ev	Yürüklük, $\text{om}^2/\text{v}\cdot\text{san}$	Termo e.h.q. əmsali, mkv/dərəcə	Məxsusi keçiriciliyin tipi	İstilik keçiriciliyi, 300°K , 10^3 kkal/sm·san·dər
ZnS	10^8-10^{10}	3,6	—			
ZnSe		2,7	700		n	
ZnTe	10^5-10^7	2,2	350		p	34,5
CdS	10^{10}	2,4	1460			
CdSe		1,8	580		n	
CdTe	10^2-10^3	1,5	600		p(n)	$11,0 \pm 0,3$
HgS	10^9-10^{10}	1,8-2	20-50		n	
HgSe		0,6	20000		n	5,6
HgTe		0,02	25000		p(n)	6,0

Cədvəl 4.8

A^{II}B^{VI} tipli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Rəngi	Ərimə temperaturu, $^\circ\text{C}$	Sıxlığı, q/sm^3	Mikrosertliyi, kq/mm^2
ZnS	Ağ toz və ya şəffaf kristal	1830	4,09(5)	178 ± 27
ZnSe		1515	5,26	135 ± 5
ZnTe		1295	5,7	90 ± 5
CdS	Sarı şəffaf kristal	1750	4,82	(3,2 Moos)
CdSe	Qırmızıya çalan boz tutqun	1258	5,81	130
CdTe	Qara qey-	2098	5,86	60 ± 5

IV fəsil

	ri-şəffaf			
HgS		1450	7,73	3 (Moos)
HgSe	Bənövşəyi qara metal parıltılı	800	8,26	
HgTe		670	8,42	

Cədvəl 4.9

A^{II}B^{VI} tipli birləşmələrin strukturası

Birləşmə	Kristal quruluşunun tipi	Qəfəs sabitləri, Å ⁰	
		a	c
ZnS	Sfalerit	5,4109	
	Vyürsit	3,820	6,260
ZnSe	Sfalerit	5,6686	
	Vyürsit	4,01	6,54
ZnTe	Sfalerit	6,089	
	Vyürsit	4,27	6,99
CdS	Sfalerit	5,83	
	Vyürsit	4,1348	6,7490
	Heksaqonal (24 laylı)	4,12	80,8
CdSe	Sfalerit	6,084	
	Vyürsit	4,309	7,021
	Heksaqonal (24 laylı)	4,291	84,3
CdTe	Sfalerit	6,48	
	Vyürsit	4,60	45,1
HgS	Sfalerit	4,146	9,497
	Vyürsit	5,852	
HgSe	Sfalerit	6,074	
HgTe	Sfalerit	6,460	

4.5. Defekt quruluşlu almazaoxşar yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası

Defekt quruluşlu yarımkeçiricilərə əsas etibarilə $A^{III}B^{VI}$, $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələr daxildir. Bunlardan $A_2^{II}B_3^{VI}$ almazaoxşar quruluşda kristallaşırlar. Bundan əlavə $A_3^{IV}B_4^V$ tipli birləşmələrin tetraedrik motivdə kristallaşan iki nümayəndəsi Si_3N_4 və Ge_3N_4 bu qrupa daxil edilə bilər; lakin onlar yaxşı öyrənilmədiyindən üzərində dayanacağıq.

1949-cu ildə Xan və Klinker göstərmişlər ki, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 və In_2Te_3 birləşmələri ZnS quruluşda kristallaşmaqla orada kation atomları (yəni qallium və indiumun) onlara məxsus olan yerlərin, ancaq 2/3-ni tuturlar. 1954-cü ildə birinci olaraq Qoryunova bu birləşmələrin yarımkeçirici olduğunu söyləmişdir. Bir sıra hallarda $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin $A^{III}B^V$ -lə bərk məhlul vermələri göstərir ki, kimyəvi əlaqənin təbiəti etibarilə bunlar bir-birinə yaxındırlar; deməli $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələr də yarımkeçiricidirlər.

Bütün bunlar təcrübi materiallarla təsdiq edildi. Doğrudan da $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələr yarımkeçiricidirlər. Onlar qadağan olunmuş zolağın eninin qiymətilə izoelektron $A^{III}B^V$ və $A^{II}B^{VI}$ birləşmələrə yaxın olduğu kimi onlardan bir sıra əlamətlərə görə fərqlənirlər ki, bu da onların strukturlarındakı defektlə əlaqədardır.

Cədvəldə $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin quruluşları verilmişdir. Bu birləşmədə quruluşda olan vakansiyaların nizamlanması hesabına modifikasiya keçidləri yaranır (məsələn, Al_2S_3 , Ga_2S_3) $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələr $A^{III} - B^{VI}$ ikili sistemlərində əmələ gələn birləşmələrdən biri olmaqla əsas etibarilə konqruent xarakterlidirlər. In_2Te_3 və Ga_2Se_3 birləşmələri üçün həllolma sahələri müəyyən edilmişdir. Qalliumla kükürdün kimyəvi qarşılıqlı təsiri nəticəsində GaS və

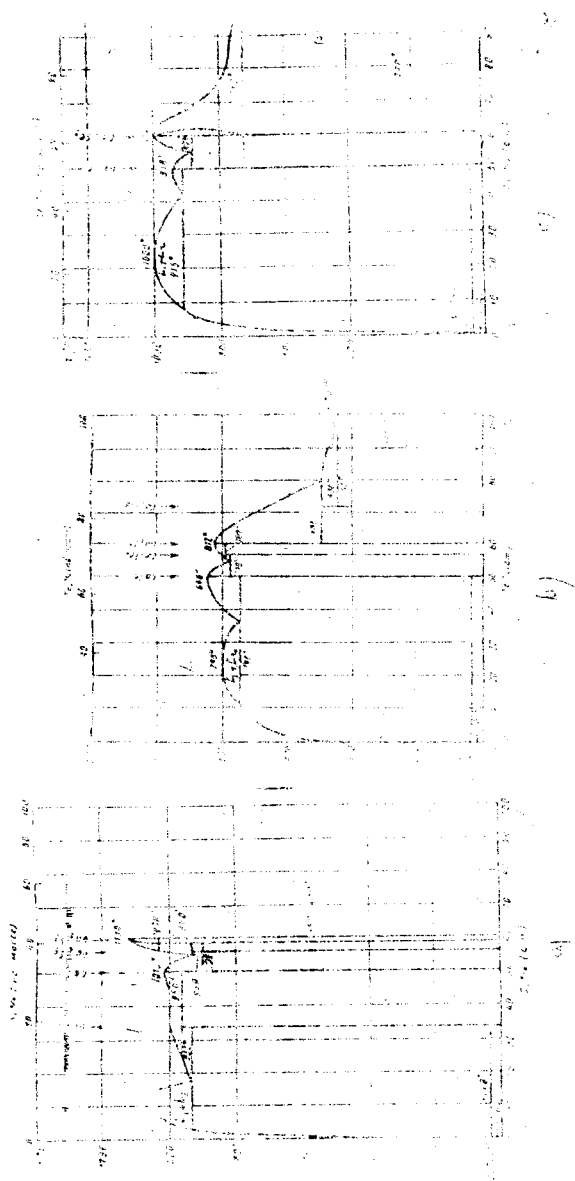
IV fəsil

Ga_2S_3 maksimumla əriyən – konqruent birləşmələrlə yanaşı Ga_2S və Ga_4S_5 ərimədən parçalanan – inkonqruent birləşmələr də əmələ gəlir. Həm qallium, həm də kükürd tərəfdən evtektikalar cırlaşmışdır: bunlardan sonra hər iki tərəfdən maye halda təbəqələşməyə uyğun olaraq 935°C və 985°C -də izotermik absis oxuna paralel düz xətlər – monotektika olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 4.10).

Diagramda Ga_4S_5 -üçün 900°C -də, Ga_2S_3 – üçün isə α , β , γ modifikasiyalar müəyyən edilmişdir. Ga-Se ikili sistminə Ga_2Se_3 və GaSe maksimumla əriyən birləşmə kimi xarakterizə olunurlar; hər ikisinin həllolma sahələri vardır; hər iki tərəfdən cırlaşmış evtektika təmiz qallium və selenin üzərinə düşür. Ga-S sistemindən fərqli olaraq Ga-Se sistemində ancaq qalliumla yaxın sahədə maye halda təbəqələşmə müşahidə edilmişdir. Lakin selen tərəfindən 800°C -yə yaxın sahədə likvidusun vəziyyəti, orada qarşılıqlı təsirdə ya təbəqələşməyə və ya da yeni birləşmə əmələ gəlmə tendensiyası olduğunu göstərir. Sistemdə Ga_2Se birləşməsi peritektik reaksiya üzrə 930°C -də əmələ gəlir:



$\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ tipli birləşmələrin əsas etibarilə birbaşa, elementlərini havası sorulmuş kvarts ampulalarda birləşmənin ərimə temperaturundan $30\text{-}60^\circ\text{C}$ yüksək temperaturda əritməklə alırlar. Bundan əlavə dolayı yolla-közərdilmiş metal oksidlərinə və ya metallara H_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ilə təsir etməklə də almaq olar. Çox hallarda tərkibində kükürd və selen çox olan və eyni zamanda Me-S və Me-Se sistemləri ərintilərinin alınmasında Rüstəmov və Mordaxayevin təklif etdikləri üsulla $20\text{-}30$ q maddəni $3\text{-}4$ saat müddətində sintez etmək mümkündür. Halbuki, əvvəllər $1\text{-}2$ q metal sulfidlərini bir başa almaq üçün $7\text{-}14$ gün, bəzən həftələrlə vaxt sərf olunurdu. Çox hallarda isə alınma prosesi partlayışla nəticələnirdi. Vizual politermik metodun mahiyyəti yuxarıda, yeni sintez metodları bəhsində verildiyindən burada onun üzərində dayanmayacağıq.



Şəkil 4.10. Ga-S (a), Ga-Se (b), Ga-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

$A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələrdə kimyəvi rabitə Syuşe J.P. tərəfindən müzakirə edilir; o defektlərə yükü olmayan atomlar kimi baxmağı təklif edir. Palatnik bu fikri inkişaf etdirərək göstərir ki, qeyri metal atomunun deffekti əhatə edən elektronları defektin özünə də aid edilə bilər.

Sxemdən göründüyü kimi, iki qeyri metal atomunun s və p orbitallarında olan spinləri qapanmış elektronlar deffektlərə doğru yönəlmişdir. Üçüncü selen atomu və kationlar isə sp^3 hibrid rabitə əmələ gətirir.

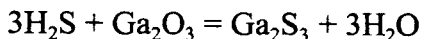
Cədvəl 4.10-da $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin bəzi fiziki kimyəvi və fiziki xassələri verilmişdir.

Bunlar bərk, davamlı maddələrdir; sulfidləri yüksək temperaturda əriməklə açıq rəngli olduqları halda selenid və telluridləri daha tünd rənglidir. Ərimə temperaturları sulfidlərdən telluridlərə doğru və alüminium birləşmələrindən $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$ istiqamətində indiuma doğru azalır. Göstərdiyimiz kimi bu tip birləşmələrin hamısı yarımkeçirici olmaqla qadağan olunmuş zolağın eninin dəyişməsi ərimə temperaturunun dəyişməsində müşahidə edilən qanunauyğunluğa mabedir. $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ və $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$ istiqamətində müvafiq birləşmələrdə azalır. $A_2^{II}B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin xalkogen atomlarının artığı hesabına demək olar ki, hamısı n-tip yarımkeçiricilərdir: Ga_2Se_3 və Ga_2Te_3 müstəsna olaraq p- tipdirlər.

Bu birləşmələrin bəzilərinin, daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edənlərinin üzərində dayanaq.

4.6. Qallium əsasında birləşmələr

Ga_2S_3 -qallium disulfid və ya qallium 3-sulfidi. Onu elementlərindən bir başa $1000^\circ C$ qızdırmaqla, karbon qazı mühitində 1200° qızdırılmış metalın üzərində kükürd buxarları buraxmaqla almaq olar; o, təzə çökdürülmüş $Ga(OH)_3$ -lə hidrogen sulfid qazının qarşılıqlı təsirindən də alınır.

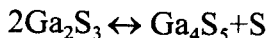


Cədvəl 4.10

A_2^mB_3^n tipli birləşmələrin strukturası

Birləşmə	Kristal quruluşunun tipi	Qəfəs sabiti, Å ⁰			c/a	β
		a	b	c		
Al_2O_3	α-romboedrik; demək olar ki, təkrar olunmayan heksaqaonal	5,13				55°06'
	φ-şpinel	7,90	-	-	-	-
	φ-Tetraedrik və otaedrik düyünləri arasında statik paylanma	3,95	-	-	-	-
	α-heksaqaonal nizamlanmış vyürsit tipi	6,423 3,58 6,86 9,93	- - - -	17,83 5,83 - -	2,775 1,62 - -	56°16' -
Al_2S_3	β-heksaqaonal nizamlanma olmayan vyürsit tipli φ- romboedrik, α					
	- Al_2O_3 tipli φ-kub, φ- Al_2O_3 tipli					

Sekvisulfid qallium ağ rəngli, azacıq sarıya çalan bərk maddədir. O azdavamlı olmaqla nəm havada hidroliz edərək H_2S ayırmaqla parçalanır. İsti suda, mineral turşularda həll olur. Vakuumda 950°C-də kükürdünün bir hissəsini itirərək Ga_4S_5 birləşməsi əmələ gətirir.



IV fəsil

Yodun iştirakı ilə kimyəvi qaz-daşıyıcı reaksiya üsulu ilə Ga_2S_3 monokristalları alınmışdır.

Ga_2S_3 -ün üç polimorf şəkildəyişməsi var.

Cədvəl 4.11

$\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ tipli birləşmələrin yarımkəçiricilik xassələri.

Birləşmə	Elektrik müqaviməti ρ , om/sm.	Qadağan edilmiş zolağın eni, ΔE , ev	Yürüklük $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$	Termo.e.h.q əmsali, mkv/dərəcə	Məxsusi keçiriciliyin tipi	İstilik keçiriciliyi 300°K , 10^3 kal/sm. San. dərəcə
$\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$	-	4,1	-	-	n	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{Se}_3$	$10^7\text{-}10^8$	3,1	-	-	n	-
Al_2Te_3	$1,85\cdot 10^2$	2,2	-	270	n	-
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	10^{10}	2,5-2,7	28	900	n	-
Ga_2Se_3	10^8	1,75	10	-	p	0,00122
$\alpha\text{-Ga}_2\text{Te}_3$	$7\cdot 10^6$	1,35	50	560	p	$1,12\cdot 10^3$
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	$10\text{-}10^4$	2,03	100	500-1000	n	-
$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$	1	1,2	125	200	n	10^{-3}
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_2$	1000 (300°C)	1,0	-	600-700	-	-
$\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$	$10^5\text{-}10^6$	1,16	10	700-1000	n	$2,68\cdot 10^3$
$\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$		1,04	50	-	n	1,66

4.7. $A^{III}B^{VI}$ tipli yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası

Dövri sistemin 3 qrupun əsas yarımqrup elementləri xalkogenlərlə A^3B^6 tipli, hər bir atoma 4,5 elektron qatılığı düşən, birləşmələr əmələ gətirirlər. Bu tərkibə uyğun 11 birləşmə məlumdur. Bunlardan BS ancaq qaz fazasında alınmışdır. AlS isə demək olar ki, öyrənilməmişdir (cədvəl 4.12).

Bu sinif birləşmələrin kimyəvi və xüsusilə fiziki xassələrinin tədqiqi sahəsində respublikamızın alimlərinin apardıqları tədqiqat işləri ilkin olmaqla dünya miqyasında özünə xüsusi diqqət oyatmışdır.

A^3B^6 tipli birləşmələr, adətən, laylı quruluşa malik olmaqla diamagnet xassədirlər. Metal atomlarının A^3B^6 əmələ gətirdiyi zaman istifadə etdikləri bir tək valent elektronları iki molekula birləşmədə ümumiləşərək dimer əmələ gətirirlər...BA AB... Onlar rəngli olmaqla eyni kationlu birləşmələrdə molekul çəkisi artdıqca, yəni $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ istiqamətində qadağan edilmiş zolağın eni aşağı düşür.

Cədvəl 4.12-də A^3B^6 tipli birləşmələrin kristal quruluşları və fəza qrupları verilmişdir.

Cədvəl 4.12

A^3B^6 tipli birləşmələrin strukturası

Birləşmə	Kristal quruluşu	Fəza qrupu	Qəfəs sabitləri			c/a
			a	b	c	
AlS						
AlSe						
AlTe						
GaS	Heksaqonal, GaS tipli	$P6_3/mmc$	3,585		15,50	4,32
GaSe α	Heksaqonal, GaS tipli	$P6_3/mmc$	3,755		15,94	4,25
- - γ	Romboedrik	$R3m$	0,755		23,92	6,40

IV fəsil

GaTe α - - β	Monoklinik Heksaqonal, GaS tipli	P2	11,75	4,04	14,82	
		P6 ₃ /mmc	4,06		16,96	4,14
InS	Romboedrik	P	3,94	4,447	10,64	
InSe	Heksaqonal, GaS tipli Romboedrik	P6 ₃ /mmc	4,04		16,90	4,18
		R3m	4,02		25,04	6,22
InTe	Tetraqonal TlSe tipli	14/mcm	8,437		7,139	0,846
TlS	- -		7,79		6,79	0,875
TlSe	- -		8,03		7,0	0,873
TlTe	Tetraqonal		12,94		6,158	0,477

Bu birləşmələri iki kristallokimyəvi qrupa bölmək olar:

1. GaS tipli kristallaşan birləşmələrdir ki, buraya qallium sulfiddən başqa GaSe, GaTe, ZnS və ZnSe daxildirlər.

Şəkildə GaS tipli kristalların strukturasının sxemi verilir. Qallium xalkogenidlərinin layların yerləşməsində GaS-də qüsür yoxdur. S→Se→Te istiqamətində yerləmədə qüsür çoxalır. Lakin onların hamısında hər bir qallium atomu 3 atom kükürd və bir atom qalliumla əhatə edilmişdir. Qallium atomları elə yerləşirlər ki, onlar arasında Ga-Ga əlaqəsi yaranır. Ona görə də birləşmələri $A_2^{III}B^{VI}$ şəklində yazmaq daha düzgün olardı.

2. TlSe tipdə kristallaşan birləşmələr. Burada TlS, InTe və TlSe daxildir. Həmin quruluşda Me-Me əlaqəsi yoxdur, lakin strukturada metal atomlarının vəziyyəti biri digərindən fərqlənir. Buna görə də bunların koordinasiya ədədləri müxtəlifdir. Belə ki, metalın bir atom zəncirle dörd qeyri-metal atomu ilə əhatə olunaraq sp^3 tipli hibrid orbitalı tetraedrik rabitə əmələ gətirir; digər metal atomu isə laylar arasında yerləşərək P orbitalı ilə rabitədədir. Buna görə də TlSe tipdə

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

kristallaşan birləşmələrin quruluşu $A_1^+(A_n^{+3}B_2^{-2})$ və ya $[TlSe_2]^{+1}$ kimi ifadə etmək lazımdır.

A^3B^6 tip birləşmələrdən TlTe-in struktur analoqu yoxdur və buna görə də yuxarıdakı kristallokimyəvi qruplara daxil edilməyir.

A^3B^6 tip birləşmələrin xassələri cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi $Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Te$ istiqamətində və $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ sırası üzrə qanunauyğun dəyişir. Burada ancaq Tl birləşmələrində kənara çıxma halları müşahidə edilir. Bu onunla əlaqədardır ki, tallium atomunda $6s^2$ elektronları $4f^{14}$ və $5d^{10}$ tam dolmuş orbitallarla ekranlaşdığından kimyəvi rabitə əmələ gətirməkdə çətin iştirak edirlər (Cədvəl 4.13).

Cədvəl 4.13.

A^3B^6 tipli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Rəngi	Ərimə temperaturu, °C	Sıxlığı, q/sm ³	Mikrosertliyi, kq/mm ²
AlS	--	1200	--	--
GaS	sarı	1025	3,48	40
GaSe	rubin qırmızı	960	5,03	35
GaTe	boz	835	5,44-5,57	40-70
InS	tünd qırmızı	692	5,18	--
InSe	tünd palıdı	660	5,55-5,72	60
InTe	qara	696	6,29	--
TlS	--	250	7,61	--
TlSe	--	300	8,31	--
TlTe	--	330	8,42	--

$A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələr müvafiq ikili hal diaqramların əsas etibarilə açıq maksimumla əmələ gəlməklə, çox nadir hallarda həllolma sahəsi vardır.

$A^{III}V^{VI}$ tipli birləşmələri almaq üçün əlverişli üsul stexiometrik miqdarda elementlərindən, hava qovulmuş ampulalarda və ya

inert qaz mühitində birbaşa sintez etməkdir. Bu zaman kükürdün iştirakı ilə aparılan sintez prosesində «vizual kombinə» edilmiş üsuldən istifadə etmək lazımdır (bax. sintez üsullarına).

$A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələri başqa üsullarla da almaq olar, məsələn, sulu məhlulda metal halogenidələrini çökdürməklə; metal oksidlərinin yüksək dərəcədə xalkogenlərlə və ya onların hidrogenli birləşmələri ilə qarşılıqlı təsirindən almaq olar.

$A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələrin monokristallarını ərintidən çəkməklə (Çoxralski üsulu ilə), istiqamətləndirilmiş kristallaşdırma, zonalı kristallaşma və kimyəvi qaz daşıyıcı reaksiyalarla almaq olar.

$A^{III}B^{VI}$ tip birləşmələrin bəzi fiziki xassələri cədvəl 4.14-də verilmişdir.

$A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələr tipik yarımkeçirici birləşmələr olub, GaS, GaSe, GaTe və InSe-fotoelektrik lyuminisent, termoelektrik xassələrinə malikdirlər. Bunlar yüksək elektrik müqavimətli və kiçik yürüklüyə malik yarımkeçiricilərdir. GaS-in elektrik keçiriciliyi olduqca kiçik olduğu halda GaSe və GaTe doğru bu artır: müvafiq surətdə qadağan edilmiş zolağın eni də azalır. Onlar hamısı, InSe-dən başqa, p-tip yarımkeçirici olmaqla, yüksək termoelektrik e.h.q.-yə malikdirlər.

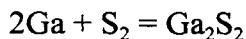
4.8. Qallium əsasında A^3B^6 tip birləşmələr

Qallium sulfid – GaS hal diaqramında açıq maksimumla əmələ gəlməsi birinci dəfə Azərbaycan SSR Elmlər Akademiyasının Qeyri-üzvi və Fiziki Kimya İnstitutunda müəyyən edilmişdir. Onu əvvəllər dolayı yollarla alırdılar. Bu zaman GaS-in mikrokristallik tozları alınır. Parçalanmanın qarşısını almaq üçün reaksiyalı hər iki sulfidin ərimə temperaturundan aşağıda aparmaq lazımdır.

Ga_2S_3 -ü H_2S və ya hidrogenlə yüksək temperaturda işlədikdə toz şəklində GaS alınır. Klemen və Foqel ağzı açıq

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

kvars ampullarda, vakuum altında GaS-i elementlərindən almışlar.



Onlara görə reaksiya ancaq 1100°C başlayır.

İki zonalı üfuqi peçlərdə GaS-in elementlərdən sintezi və monokristal alınması bir yerdə aparılmışdır. Bunun üçün havası sorulmuş kvars borunun bir tərəfinə kükürd, o biri ucuna isə qallium metalı qoyulur; kükürd peçin 200°C olan ucuna, qallium isə 900-950°C qızdırılmış hissəsinə qoyulur. Nəticədə isti zonada sarı, rəngli iynəvari monokristalları alınır.

Cədvəl 4.14

A³B⁶ tipli birləşmələrin yarımkəçiricilik xassələri

Birləşmə	Elektrik müqaviməti, om·sm	Qadağan edilmiş zolağın eni, ev	Yüklülük, sm ² /v·san	Tərsə e.h.q. əmsali, mkv/dərəcə	Məxsusi keçiriciliyin tipi	İstilik keçiriciliyi 900°K·10 ³ , kkal/sm·san·dər
AlS						
GaS	10 ¹⁰ –10 ¹³	2,5	5-10	150	p	4,65·10 ⁻³
GaSe	10 ⁴	1,95	20	200	p	
GaTe	10 ²	1,63	40	1000	p	
InS	- -	1,8				
InSe	10 ⁶	1,2	900	500-200	n	
InTe	10 ⁻²	2,42		100-80	p	
TlS	3,7·10 ³	0,49			p	
TlSe	1,55·10 ⁴	0,65		400	p	
TlTe					p	

Kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya nəticəsində yodun iştirakı ilə, temperatur fərqi 710-665°C olan kvars boruda diffuziya ilə GaS monokristallar (ölçüsü 10x5x0,1 mm olan) nazik sarı vərəqələr şəklində alınır; proses 48 saat müddətində gedir.

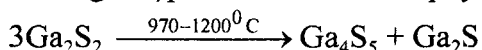
GaS və GaSe-dən ibarət bərk məhlulların monokristallarını Robena üsulu ilə, yeni Bridjmen və kimyəvi qazdaşıyıcı

reaksiyalar metodlarının birgə aparılması nəticəsində də almaq olar. Bu zaman bərk məhlulda GaS-in miqdarından asılı olaraq rejim seçilir. Məsələn, tərkibində 50 mol% GaS + 50 mol%GaSe olan ərintinin monokristalla $T_2 = 800$ $T_1 = 920^\circ\text{C}$ şəraitində, ampulanı 2 mm/saat sürətlə yuxarıya dartmaqla, 3 mq/sm³ yodun iştirakı ilə olduqca təkmil monokristallar almaq mümkün olmuşdur.

GaS monokristallarını Bridjmen üsulu ilə polikristallik maddədən almaq da mümkündür. Bu zaman $T_2=880$, $T_1=980^\circ\text{C}$ ampulun hərəkət sürəti isə 3,5 mm/saat götürülmüşdür.

Ərintidən monokristal çəkmə (Çoxralski) üsulu ilə GaS, GaSe, GaTe monokristalları almaq üçün Bek və Mouzer xüsusi maqnit qarışdırıcısı olan qurğu təklif etmişlər: ərinti və üzərində başlanğıc ana kristal olan tutqac ampulun içərisindəki vakuum şəraitində bağlanmışlar. Qarışdırıcı və qaldırıcı sistem isə ampulanın xaricində olmaqla öz vəzifələrini maqnit vasitəsilə ifa edirlər.

GaS – açıq sarı rəngli bərk maddədir; o sabit tərkibli birləşmə olmaqla, havada davamlıdır, suda həll olmur, qaynadıqda 15%-i sirkə turşusu onu parçalayaraq H₂S çıxarır; havada qızdırdıqda oksidləşir və SO₂ çıxır, onun 1300°C-yə kimi termiki davamlılığını Şpandau və Klanberq öyrənmişlər:



Alınmış Ga₂S konteynerin soyuq hissəsində süblimə edərək yığılır. GaS laylı kristallik maddə olduğundan xassələrində anizotropiya müşahidə olunur. Onun optiki yolla təyin edilmiş $\Delta E = 2,4$ ev olmaqla yüksək elektrik müqavimətinə malikdir: $\sim 10^{10} - 10^{13}$ om·sm, o, lyuminisent xassəlidir.

Qallium-selenid GaSe. Qallium selenidi vakuum altında olan kvarts ampulalarda stexiometrik elementlərini 1000-1060°C-də qızdırmaqla almaq olar. Sulu məhlullardan qalliumun hallogenidli duzlarını 80°C-də hidrogen-selenid vasitəsilə çökdürməklə də GaSe alırlar (Şəkil.4.10).

GaSe-in qüsursuz iri və gözəl kristallarını istiqamətləndirilmiş kristallaşma üsulu ilə alınmışdır. Bu zaman hər bir 10 sm 60°C qradienti saxlamaq üçün $\pm 10^{\circ}\text{C}$ dəqiqliklə işləyən elektron tənziedicisindən istifadə edilmişdir. GaSe monokristallarını almaqda zolaqlı ərimə, kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya, Çoxralski üsulundan da istifadə edilir.

Qallium selenid – GaSe yumşaq layvari maddədir; xırdalanmış GaSe yağlı, sürtkü kimi maddə olub, havada və suda davamlıdır. O 48 və 51 at% Se intervalında hallogen sahə əmələ gətirir. O, yüksək fotohəssaslığı və lyuminisensiya xassələrinə malikdir.

Qallium tellurid – GaTe (Şəkil.4.10). Tərkib elementlərinin stexiometrik miqradının vakuumlaşdırılmış və qrafitləşdirilmiş kvarts ampulda birgə əridilməsindən almaq olar. Sintezi vibrasiya ilə qarışdıraraq apardıqda məsaməsiz, həm də daha kamil GaTe nümunələri alınır. Qallium telluridin monokristalları müxtəlif: 1) ərintidən dartmaqla; 2) zonalı təkrar kristallaşma; 3) sabit temperatur qradientli yavaş-yavaş soyutmaqla – istiqamətli kristallaşdırma; 4) maye qallium ərintisi məhlulundan kristallaşdırma və s. üsullarla alınmışdır.

Fildinq və əməkdaşları qrafitləşmiş kvarts küvetlərdə zonalı ərimə üsulu ilə GaTe-un kifayət qədər böyük monokristallarını almışlar. Bu zaman küvetin soyuq hissəsində temperatur GaTe-un ərimə nöqtəsindən $100-200^{\circ}\text{C}$ aşağı götürülmüşdür. Fiziki xassələri ölçmək üçün yararlı olan bu monokristalları Ga və Te atomlarının müxtəlif kristalloqrafik oxlar istiqamətində kamil düzlüyü sayəsində paralel təbəqələr şəklində ayırmaq mümkün olmuşdur.

Qallium-tellurid su mühitində və havada davamlı olan yumşaq, yağlı təbəqəvari maddədir.

GaTe kristallarının quruluşu təbəqələrdən təşkil olunduğundan, xassələri anizotropdur.

Müxtəlif qarşılıqlı GaTe təbəqələrinin fotoxassələri öyrənilmişdir. Onun optiki qadağan olunmuş zolağının eni 1,66

ev (300°K) və $1,73$ ev (78°K) hesablanmışdır. Qallium telluridin monoklinik modifikasiyasının parametrləri elektronqrafik üsulla: $a = 11,95$, $b = 4,04$, $c = 14,82 \text{ Å}$; $\beta = 104^{\circ}$ təyin edilmişdir. İkinci metastabil modifikasiyası heksaqonal sinqoniyada kristallaşır; onun qəfəs parametrləri: $a = 4,06 \text{ Å}$; $c = 16,96 \text{ Å}$, $z = 4$.

GaTe fotohəssas yarımkeçiricidir: qadağan olunmuş zolağının eni $1,5$ - $1,7$ ev, xüsusi elektrokeçiriciliyi $10^{-3} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir.

GaTe anizotrop xassəli olduğundan elektromüqaviməti (təbəqə istiqamətində), Xoll effekti (təbəqəyə perpendikulyar) müxtəlif istiqamətdə öyrənilmiş və onlara əsasən aktivləşmə enerjisinin $1,8$ ev, elektronların yürüklüklərinin $40 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ olduğu hesablanmışdır.

GaTe-un termo e.h.q. əmsalı çox yüksək: 1000 mkv/dərəcə -dir. O, InSe kimi maye halda da öz yarımkeçiricilik xassəsini saxlayar.

Qalliumun xalkogenidlərinin fiziki xassələrini müqayisə etsək bu zaman müəyyən qanunauyğunluq olduğu qeyd edilməlidir. Doğrudan da $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ istiqamətində gözənlndiyi kimi, qallium xalkogenidlərin metallik xassəsi artır, birləşmələrin ionluq dərəcəsi azalır və buna müvafiq olaraq qadağan olunmuş zolağın eni azalır. Hər üç birləşmənin 300°K -də hesablanmış optiki qadağan olunmuş zolaqlarının eni $2,5$ ev (GAS), $2,0$ ev (GaSe) və $1,7$ ev (GaTe) olmaqla qanunauyğun azalır.

İndium sulfid-InS. Hal diaqramından (Şəkil 4.11) göründüyü kimi InS ərimə temperaturu 680°C olan inkonqurent birləşmədir. İndium sulfid komponentlərini havasız mühitdə 650°C -də qızdırmaqla ilk dəfə Klemm və Foqel tərəfindən alınmışdır. InS artıq 850°C -də In_2S və kükürddə parçalanır. O, xüsusi çəkisi $5,18 \text{ q/sm}^3$ olan, qırmızı rəngli maddədir. İndium

sulfid hər bir elementar qəfəsə 4 atom düşən ortorombik sinqoniyada kristallaşır. Onun fəza qruppası P_{mn} ; elementar qəfəsinin parametrləri: $a=3,944 \text{ Å}$; $b=1,447 \text{ Å}$; $c=10,648 \text{ Å}$ -dir.

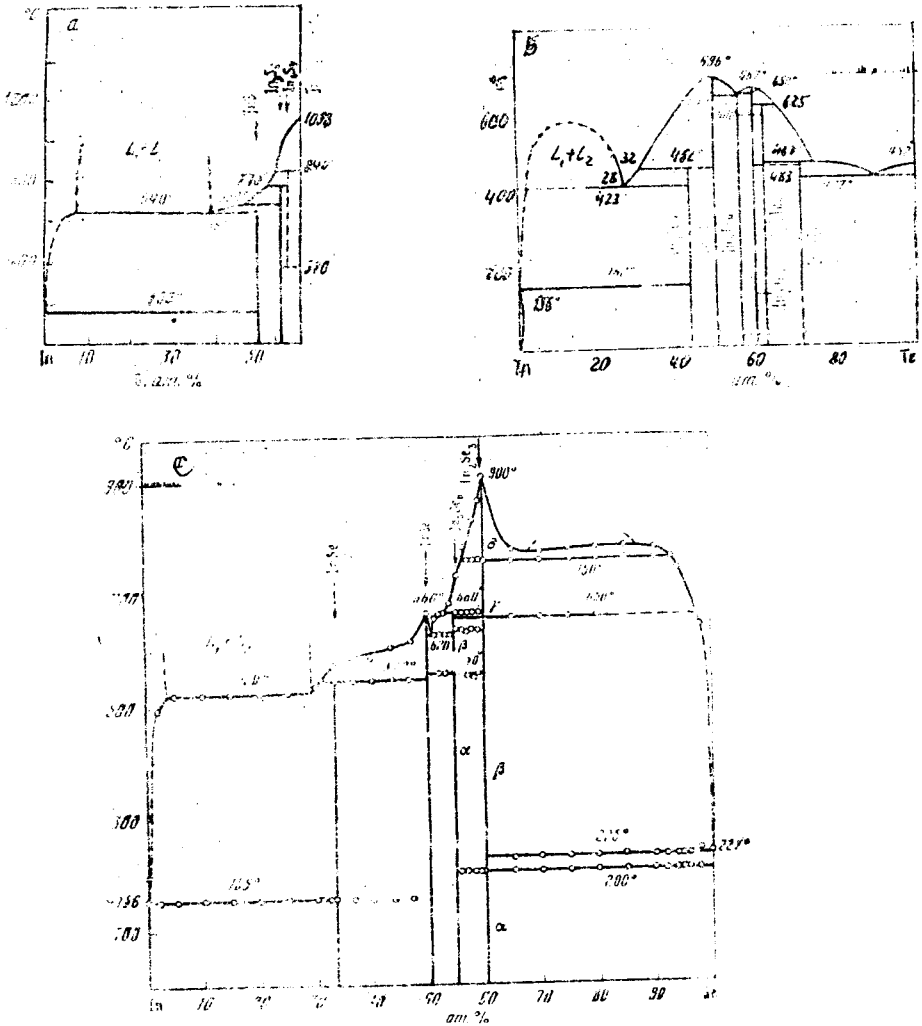
İndium-sulfid layvari kristallaşır; atomlar arasında məsafə (Å -lə); 2,556 (In-S_I), 2,587 (In-S_{II}), 3,409 (In-S_{III}), 2,802 (In-In)-dir; Göründüyü kimi In-In atomları arasındakı məsafəni

ayrılıqda iki indium atomları radiusları cəmindən ($3,14 \text{ Å}$) çox kiçik olması indium-indium kimyəvi əlaqəsinin mövcud olduğunun nəzəri əsasını verir. Bu isə indium sulfiddə indiumun üç valentli olduğunu göstərir. İndium-sulfidin dimer, yeni In₂S₂ şəklində olduğunu nəzərə alsaq, onun yarımkeçirici xassəsini izah etmək mümkündür. Belə ki, metal-metal əlaqəsinin yaranması nəticəsində elektronların sərbəstliyi azalır və beləliklə də yarımkeçiricilərə xas olan energetik səviyyələr fərqi yaranır.

İndium sulfidin yarımkeçirici xassəsi az öyrənilmişdir. Birbaşa elementlərinin əridilməsi üsulu ilə alınmış InS-də daxili fotoeffekt hadisəsi müşahidə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, kükürd buxarı ilə işlədilmiş InS-in 0,47 mk-da maksimum qiymətindəki fotokeçiriciliyi çoxalır.

İndium selenidi InSe. Stexiometrik miqdarda götürülmüş başlanğıc elementlərini kvarts ampulada birbaşa əritməklə almaq olar. Bu zaman indium elementinin diffuziya əmsalının çox aşağı olması nəticəsində çox vaxt alınan nümunədə reaksiyaya girməmiş indium qalır; nümunənin uzun müddətli demə qoyulması da müsbət nəticə vermir. Lakin Klemm və Foqel 1:1 nisbətində elementləri birgə əritməklə müəyyən rejimdə bircins nümunə almağa müvəffəq olmuşlar.

IV fəsil



Şəkil 4.11. In-S (a), In-Se (b), In-Te(c) sistemlərinin hal diagramı

İndium selenidin dolayı yolla, yəni indiumun hallogenidləri üzərinə hidrogen selenid qazı buraxmaqla alırlar. Bu zaman tərkibi InSe olan qara çöküntü alınır. İndium selenid qara layvari maddə olub asanlıqla yaşıla çalan palıdı, şəffaf təbəqələrə ayrılan maddədir: In-Se hal diaqramından göründüyü kimi InSe açıq maksimumla əmələ gəlir və ərimə temperaturu 660°C -dir. InSe nazik təbəqələrinin elektronoqrammasını almaqla onun strukturası və atomlar arasındakı məsafə təyin edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, InSe

qəfəs sabitləri; $a = 4,048$; $c = 16,93$ Å olmaqla heksaqonal quruluşda kristallaşır. InSe-nin quruluşu SeInInSe kimi dörd laylı paketlərdən təşkil olunmuşdur. Quruluşda hər bir indium atomu üç selen və bir indium atomu ilə tetraedrik əhatə olunmuşdur; beləliklə InSe-nin koordinasiya ədədi dördə bərabərdir. InSe-nin strukturasında layların yuxarıda göstərilən növbəli düzlülüşündə pozulmalar da müşahidə edilir. Laylar arasında Van-der-Vaals qüvvəsi mövcuddur. InSe kristalları anizotropdurlar.

InSe monokristallarını yarımkeçiricilər kimyasında məlum olan bütün üsullarla almaq mümkündür. Lakin təcrübə göstərir ki, bunlardan ən sadəsi və daha yaralısı istiqamətli kristallaşdırma üsuludur. Elektrik və optiki xassələrin çoxu zonalı təmizləmə yolu ilə alınmış InSe monokristalları üzərində aparılmışdır.

İndium selenidin asan əriyən, havaya qarşı davamlı material olması, həmçinin yüksək təmizlikli monokristallarının alınması və nazik təbəqələrə ayrılma bilməsi, onun bir çox xassələrinin: elektrik, fotoelektrik, termoelektrik, maqnit və s. hərtərəfli öyrənilməsinə imkan vermişdir. İndium selenid fotokeçirici maddədir; onun maksimum fotokeçiriciliyi 0,95-1,2 mk dalğa uzunluğu oblastında yerləşir.

Nümunənin qızdırılması fotokeçiriciliyə cüzi təsir edir, lakin 200°C -də InSe-nin dəfə qoyduqda onun maksimum fotokeçiriciliyi infraqırmızı oblasta tərəf sürüşür.

İndium selenidin məxsusi elektrik keçiriciliyi nümunənin təmizliyindən asılı olaraq $10^{-4} - 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ intervalında dəyişir. Onun təmiz nümunələri həmişə II tip yarımkəçiricidir; yük daşıyıcıların yüüklüyü $900 \text{ sm}^2/\text{v} \cdot \text{san}$ Xoll sabitinin qiyməti $10^5 - 10^3 \text{ sm}^3/\text{kulon}$, elektrik daşıyıcıların qatılığı $10^{12} - 10^{14} \text{ sm}^{-3}$ -dür. InSe yüksək termo e.h.q. əmsalına (528 mkv/dərəcə) malikdir, $\Delta E = \text{InSe optiki } \Delta E = 1,1 \text{ ev}$.

İndium-selenidin optiki qadağan olunmuş zolağının eni 1,1 ev-ə bərabərdir.

İndium tellurid InTe. Açıq maksimumda əmələ gələn konqruent birləşmə olduğundan bir qədər yuxarıda, ekvimolekulyar miqdar komponentlərin kvarts ampulada (Ar, He doldurulmuş) qarşılıqlı təsirindən asanlıqla almaq olar. Bu zaman ərintinin qarışdırılması, reaksiyanın sürətlə getməsinə və bircins nümunə alınmasına səbəb olur. Sintezdən sonra nümunənin dəmə qoyulması (30-50 saat) nəticədə bir fazalı birləşmə alınır. Sintez olunmuş polikristallik InTe zonalı əritmə üsulu ilə kənar qarışıqlardan təmizlənir; bu üsul ilə monokristal da yetişdirmək mümkündür.

InTe-in Bricman üsulu ilə yaxşı monokristalları alınır.

İndium-tellurid –yumşaq layvari, göy-gümüşü rəngli, havada davamlı birləşmədir. Onun ərimə temperaturu 96°C ; xüsusi çəkisi $6,29 \text{ q/sm}^3$. InTe nitrat turşusunda yaxşı, xlorid turşusunda isə pis həll olur. Onu hidrogen axınında qızdırdıqda tellurun bir hissəsini itirdiyi halda, vakuumda qızdırdıqda parçalanmadan buxarlanır. Məhz bu xüsusiyyətlərdən istifadə edərək InTe-in fiziki xassələrini ölçmək üçün, onun nazik təbəqələrini alırlar.

InTe tetraqonal elementar qəfəsli; layvari kristallik quruluşa malikdir. Onun qəfəs parametrləri: $a = 8,437 \text{ \AA}$; $c = 7,139 \text{ \AA}$ -dir.

Quruluşuna görə indium-tellurid öz analoqları indium-selenid və -sulfiddən fərqlənir. Belə ki, InTe-də In atomları müxtəlif koordinasiyalıdır. InTe layvari quruluşa malik olub, laylar daxilindəki In atomları sp^3 hibrid əlaqə hesabına tellur atomları ilə tetraedrik əhatə olunmuşdur. Laylar arasında əlaqə metallik əlaqəyə yaxındır. İndium telluridin də diamagnet yarımkeçirici olduğunu nəzərə alaraq onun quruluşunu In_2Te_2 və ya $\text{In}^+[\text{In}^{3+}\text{Te}_2]^{-1}$ şəklində yazmaq olar.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq InTe-in xassələrində anizotropluq olacağını söyləmək olar. Doğrudan da, InTe C oxu boyunca (laya paralel) metallik keçiriciyə ona perpendikulyar istiqamətdə isə keçiriciliyi yarımkeçirici xarakterlidir. InTe maye halında da yarımkeçirici xassəsini saxlayır. İndium-telluridin otaq temperaturunda elektrik keçiriciliyinin orta qiyməti $\sigma = 10^2 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$; termo e.h.q.-si 100-80 mkv/dərəcədir. Onun molyar magnet nüfuzluğu $\lambda_{\text{mol}} = 99,8 \cdot 10^{-6}$ -ya bərabərdir.

4.9. Tallium əsasında A^3B^6 tip birləşmələr

Tallium sulfid. 270°C -dən aşağıda peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir; yəni inkonqruent əriyən maddədir. Onu stexiometrik miqdar (1:1) kükürd və talliumun birgə eridilməsindən və sonra isə nümunəni termiki işləməklə almaq olar (Şəkil.4.12).

Tallium-sulfid qara-boz, metal parlaqlığı olan maddədir.

Tallium sulfid tetraqonal qəfəsdə kristallaşır; onun qəfəs parametrləri: $a = 7,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 6,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c/a = 0,875$; xüsusi çəkisi $7,62 \text{ q/sm}^3$ -dur. TİS-in kristal quruluşda koordinasiya ədədləri 4 və 6 olan iki cür tallium atomu vardır.

Birinci halda Tl–S arasındakı məsafə $2,60 \overset{0}{\text{Å}}$ -ə; ikinci halda isə TlIn–S məsafəsi $3,32 \overset{0}{\text{Å}}$ -ə bərabərdir.

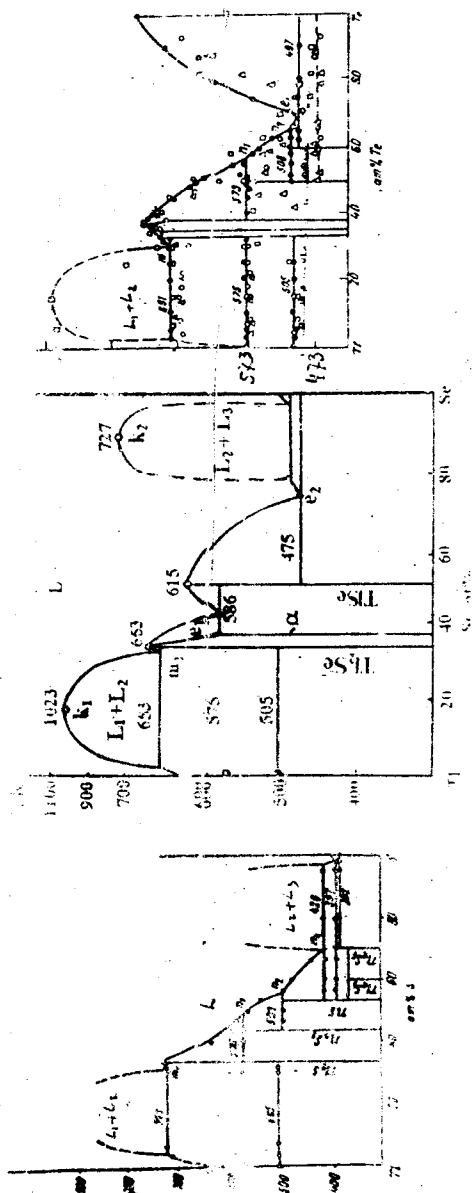
Tallium selenid – TlSe. Ekviatom nisbətində götürülmüş komponentlərinin, içərisində arqon və ya hidrogen olan kvarts ampulda qarşılıqlı təsirindən almaq olar. Göstərilən qayda ilə hazırlanmış ampulanı əriməyə qədər qızdırdıqdan sonra müəyyən müddət saxlanılır; sonra temperatur tədricən aşağı salınır. Bu zaman alınan layvari polikristallik nümunənin içərisində monokristallara da rast gəlinir.

Tallium-selenid qara-göyümtül, yumşaq layvari maddədir. Tl–Se sisteminə TlSe açıq maksimumla əmələ gəlir. O, 330°C -də əriyir; bu zaman ərinti üzərində azacıq (1 mm.c.s.) skelen buxarı olduqda TlSe elementlərinə parçalanır. Tallium selenid suya və havaya qarşı davamlıdır. Soyuq mineral turşularında həll olaraq H_2Se – qazı çıxır. Onun xüsusi çəkkisi $8,2 \text{ q/sm}^3$ -dir.

TlSe-tetraqonal qəfəsdə kristallaşır; onun qəfəs parametrləri: $a = 8,02 \pm 0,01 \overset{0}{\text{Å}}$; $c = 7,00 \pm 0,02 \overset{0}{\text{Å}}$; $c/a = 0,873$.

TlS-də olduğu kimi, burada da Tl atomları müxtəlif koordinasiya ədədlərinə malikdirlər. Tl atomlarının bu cür fərqlənməsinin səbəbini Ketelar birləşmədə talliumun Tl^{+1} , həmçinin Tl^{3+} valentli olması ilə izah edir. Bunları nəzərə alaraq o, birləşməyə $\text{Tl}^{+1}[\text{Tl}^{3+}\text{Se}_3]$ quruluşu vermişdir. TlSe maraqlı yarımqəçirici və fotoelektrik xassəsinə malikdir. Məhz buna görə də, onun xassələri geniş öyrənilmişdir.

Onun məxsusi elektroqəçiriciliyi lay istiqamətində, Xoll sabiti isə laylara perpendikulyar maqnit sahəsində ölçülmüşdür.



Şəkil 4.12. Tl-S (a), Tl-Se (b), Tl-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

TlSe-in termiki aktivləşmə enerjisi $-0,57$ ev-dur. şəkil 4.53-də TlSe-in təmizlik dərəcəsi müxtəlif olan monokristallarının elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı verilir. Göründüyü kimi, TlSe kənar qarışıqlara qarşı çox həssasdır. Belə ki, bir qədər «çirkli» nümunələrin elektrokeçiriciliyi artıq metallik xarakterlidir (əyri 2); daha təmiz (əyri 1) TlSe nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı isə yarımkeçirici xarakterlidir. «Çirkli» nümunələrin otaq temperaturunda xüsusi elektrik müqaviməti 14-dən 50 om-sm kimi dəyişir. Təmiz stexiometrik tərkibli TlSe nümunələri p- tip keçiriciliyə malikdir: onları termo e.h.q. 400 mkv/grad çatır. Nümunədə Tl-un və ya Se-in artıq olması keçiriciliyin tipinə təsir göstərmir. n- tip TlSe nümunələrini, ona 0,1%-dən çox dördüncü qrup elementlərindən (Ge, Sn) aşqar vurmaqla almaq olar.

Germanium və qalay aşqarı vurulmuş n-tip TlSe nümunələrinin düzləndirici xüsusiyyətini nəzərə alaraq, ondan nöqtəvi diodlar hazırlanmışdır. Bu diodların 5 v gərginlik altında düzləndirmə əmsalı (20°C) 180-a çatır.

TlSe-in qadağan olunmuş zolağının eni Xoll sabitinə və elektrik keçiriciliyinə görə $\Delta E = 0,56$ ev hesablanmışdır. TlSe-in foto xassələri geniş öyrənilmişdir. TlSe 1,55-1,6 mk dalğa uzunluğu oblastında maksimum fotohəssaslığa malikdir. Foto xassələrinə görə TlSe-in qadağan olunmuş zolağının eni $\Delta E=0,65$ ev tapılmışdır. TlSe-in yuxarıda göstərilən xüsusiyyətlərə yüksək fotohəssaslığa, kiçik xüsusi müqavimətə və böyük e.h.q.-ə və düzləndirici xassəyə və s. malik olması – onun yarımkeçirici cihazlar sahəsində böyük gələcəyi olduğunu göstərir.

Tallium tellurid TlTe. O, vakuumlaşdırılmış kvarts ampulada 1:1 atom nisbətində komponentlərinin birgə əridilməsindən iki fazalı alınır: sonradan nümunəni bircinsləşdirmək məqsədi ilə dəmə qoyurlar. Bu cür alınmış

bircinsli TlTe-in zonalı əritmə üsulu ilə monokristallarını yetişdirmək mümkündür.

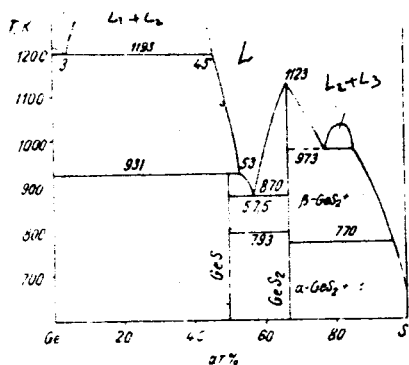
TlTe-qara rəngli, xüsusi çəkisi $8,42 \text{ q/sm}^3$ olan 300°C -də inkonqruent əriyən maddədir. TlTe-in struktur tipi məlum deyil; lakin onun elementar qəfəsinin tetraqonal olduğu aşkar edilmişdir. TlTe-in qəfəs sabitləri $a=12,94 \text{ \AA}$, $c=6,158 \text{ \AA}$ -dir.

TlTe-in fiziki xassələri az öyrənilmişdir. Bərk halda onun elektrik keçiriciliyi temperaturdan az asılıdır. Tədqiqatlar nəticəsində TlTe-in yüksək termo e.h.q. və kiçik elektrik keçiriciliyə malik olan maraqlı yarımkeçirici maddə olduğu aydınlaşdırılmışdır. Bərk və ya maye halda p-tip yarımkeçiricidir; lakin nümunə maye halında kiçik bir oblastda ($66-68 \text{ at\% Tl}$) n- tip keçiricilik göstərir.

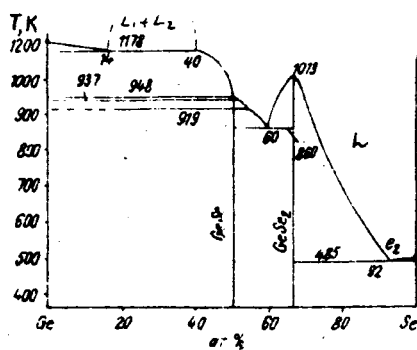
Tl-Te sistemində – maye halda termo e.h.q.-nin işarəsinin dəyişməsinə nəzərə alaraq, ondan p-n keçidli maye termogenerator hazırlamaq mümkündür.

4.10. Germanium əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli birləşmələr

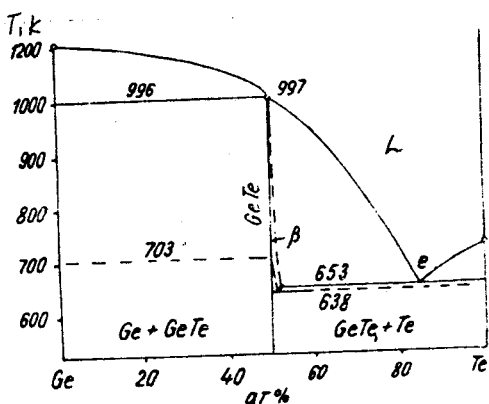
Germanium–sulfid GeS. Son zamanlar öyrənilmiş Ge–S zal diaqramında iki birləşmənin: GeS və GeS_2 olduğu müəyyən edilmişdir (Şəkil.4.13). GeS kvarts ampulada stexiometrik miqdarda komponentlərdən sintez edilmişdir. Sintez peçində temperatur tədricən qaldırılır. Belə ki, əvvəlcə 800°C -yə kimi qızdırılmış nümunə 6 saat saxlandıqdan sonra temperatur 1050°C -yə qaldırılır və yenidən həmin temperaturda 6 saat saxlanılır. Bu cür alınmış GeS tərkibində az miqdarda GeS_2 olur. Ona görə də alınmış nümunədən 800°C temperaturda $2-3 \text{ sm}^3/\text{saat}$ sürətlə ammoniyak buraxmaqla bir saat müddətində reduksiya edirlər. GeS monokristalları da ammoniyak qazı axınında sublimasiya üsulu ilə alınır.



a)



b)



c)

Şəkil 4.13. GeS-S (a), Ge-Se (b), Ge-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

Germanium sulfid 665°C əriyən, boz rəngli maddədir. GeS ortorombik qəfəsdə kristallaşır; fəza qrupu $D_{2h}^{16}-P_{cmn}$ qəfəs sabitləri $a=4,30$, $b=3,65$, $c=10,44$ Å-dir. Özlüyündə ortorombik

qəfəsə NaCl tipli qəfəsin deformasiya olunmuş forması kimi baxmaq olar. Belə ki, germanium-seleniddə hər bir atom qeyri-mütənasib (cırılmış) oktaedrik koordinasiya malikdir. Bundan başqa C oxuna perpendikulyar istiqamətdə metal atomları ikiqat təbəqələr əmələ gətirir. Qəfəsdə hər bir germanium atomu eyni iki qat təbəqəyə aid olan üç kükürd atomu ilə əhatə olunmuşdur. Həmçinin kükürd atomu da eyni ikiqat təbəqənin üç germanium atomu ilə əhatədedir.

Germanium-sulfid yarımkeçirici maddədir. Elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılılığından hesablanmış qadağan olunmuş zolağının eni $\Delta E = 1,5-2$ ev-dur. Optiki qadağan olunmuş zolağın eni isə $\Delta E = 1,8$ ev tapılmışdır. Germanium-sulfid yüksək omlu maddədir: belə km, onun xüsusi müqaviməti otaq temperaturunda 10^{10} om·sm-dir. GeS-in termo e.h.q.-si 1000 mkv/dərəcədir (Cədvəl 4.15).

Germanium-selenid GeSe. Ge-Se hal diaqramından göründüyü kimi GeSe 670°C-də peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir (Şəkil.4.13). Onu qrafitləşdirilmiş və içərisi vakuum-laşdırılmış kvars ampulada 1:1 nisbətində elementlərindən sintez etmək olar. Nümunə soyuduqda kvarsı çatlatdığı üçün sintezi ikiqat ampulada aparmaq lazımdır. Sintezdən sonra nümunəni 670°C-də uzun müddətli dəmə qoymaqla bir fazalı GeSe alınır.

Monokristallik GeSe-i hidrogen qazı axınında sublimasiya üsulu ilə alırlar.

GeSe-göyümtül-mavi rəngli maddədir. O, GeSe kimi ortorombik qəfəsdə kristallaşır; faza qruppası $D_{2h}^{16} - P_{cmn}$; qəfəs sabitləri: $a = 4,33$, $b = 3,82$, $c = 10,79$ Å; $z = 4$ -dür.

GeSe-nin 25°C-də xüsusi çəkisi 5,3 q/sm³-dir. Onu 460-470°C-yə kimi qızdırdıqda selenin bir hissəsini itirir. Germanium-selenidin sublimasiya istiliyi $\Delta H_{778}^0 = 42,9 \pm 3,0$ kkal/mol-a bərabərdir.

Birbaşa sintezdən alınan GeSe nümunələri əsasən dəşik keçiriciliyinə malik olur. 800°K -nə kimi onun xüsusi müqaviməti $10^3 \text{ om}\cdot\text{sm}$; daha yüksək temperaturda isə $10^{-1} \text{ om}\cdot\text{sm}^{-1}$ tərtibindədir. 25°C -də GeSe-in termo e.h.q. $600 \text{ mkv/dərəcədir}$.

Termo e.h.q-nin qiyməti temperaturun qaldırılması ilə sürətlə aşağı düşür. GeSe-i monokristallarının xüsusi müqavimətinin temperaturdan $\rho=f(T)$ asılılığına əsasən hesablanmış qadağan olunmuş zolağının eni $\Delta E=1,0 \text{ ev}$ -dur; məxsusi keçiriciliyi 500°K -dən yuxarıda başlayır. p tip GeSe-də yük daşıyıcıların yürlüklüyü $U_p \sim T^{-2}$ qanununa tabe olur.

Polikristallik GeSe nümunələrindən hazırlanmış nazik təbəqələrin fotokeçiriciliyi ölçülmüşdür. Bu zaman spektral həssaslığın fotonların enerjisindən asılılıq əyriləri qurulmuş və əyridə iki maksimumun olduğu aşkar edilmişdir. Həmin ekstremal nöqtələr aktivləşmə enerjisinin $1,51$ və $1,17 \text{ ev}$ -a bərabər qiymətlərinə uyğun gəlir.

Germanium-tellurid GeTe. Ge–Te sistemində (şəkil 4.13) $725 \pm 3^{\circ}\text{C}$ -də peritektik reaksiya üzrə bir birləşmə GeTe əmələ gəlir. Lakin son zamanlar 40-60 atom% Te oblastının kiçik faizlərlə dəqiq öyrənilməsi nəticəsində GeTe-in 724°C -də açıq maksimumla əridiyi məlum olmuşdur.

Germanium-telluridi qrafitləşdirilmiş və vakuumlaşdırılmış kvarts ampulalarda elementlərindən sintez etmək olar. Bu zaman stexiometrik tərkibə uyğun miqdar deyil, 5061 at% Te götürməklə bir fazalı nümunə alınır. Məhz termoqrafik analiz nəticəsində likvidusun maksimal nöqtəsinin bu tərkibə müvafiq gəldiyi müşahidə edilmişdir.

GeTe-in iki polimorf modifikasiyası vardır. Onun aşağı temperaturlu romboedrik modifikasiyası və yüksək temperaturlu kubik modifikasiyalarının faza keçidi temperaturu tərkibdən asılıdır. Belə ki, stexiometrik miqdardan artıq

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

germanium olduqda keçidi 430°C -də; tellur artıq olduqda isə 365° -də baş verir.

Yüksək temperaturlu kubik GeTe NaCl tipində kristallaşır. Onun qəfəs sabiti $a = 6,020\text{-}5,999 \text{ \AA}$ -dir. Bu modifikasiyada Ge ilə Te arasındakı məsafə $3,01 \text{ \AA}$ olduğu təcrübi tapılmışdır. Bu məsafə atomların kovalent radiusları cəmindən ($2,59 \text{ \AA}$)

böyük; ion radiuslarının cəmindən ($3,14 \text{ \AA}$) isə kiçik olması birləşmədəki əlaqənin ion-kovalent təbiətliliyini göstərir. Bu hal qurğuşun xalkogenidlərində və SnTe-də də müşahidə olunur, yəni onlarda da kimyəvi əlavə ion-kovalent təbiətlidir.

Germanium-telluridin aşağı temperaturlu romboedrik modifikasiyası NaCl tip kristalın cırılmış formasını xatırladır.

Onun qəfəs sabitləri $a = 5,986 \text{ \AA}$, $\beta = 88,35^{\circ}$ -dir. Göründüyü kimi NaCl tip quruluşdan fərqli olaraq β bucağı 90° -dən kiçikdir.

Romboedrik germanium-telluridin homogen sahəsi nisbətən nazik $50,2 \pm 0,1$ -dən $50,9 \pm 0,1$ at% Te-a qədərdir.

Germanium-telluridin homogen oblastında mikrobərklik tərkibdən asılı olaraq monoton dəyişir. Otaq temperaturunda Ga-Te -in xüsusi çəkisi $6,19 \text{ q/sm}^3$ -dur; onun mikrobərkliyi $120\text{-}220 \text{ kq/sm}^2$ intervalında dəyişir.

Germanium-telluridin bir çox maraqlı elektrik xassələri vardır. Onun xüsusi elektrik müqaviməti temperaturdan asılı olaraq artır və yalnız 674°C -dən sonra azalmağa başlayır. Əgər bu keçid nöqtəsini məxsusi oblastın başlanğıcı hesab etsək, onda buna görə hesablanmış qadağan olunmuş zolağın eni $\Delta E = 0,5\text{-}1$ ev olar. Germanium-telluriddə elektrik keçiriciliyi, termo e.h.q., Xol qatılığı və yürüklüyün tərkib və temperaturdan asılılığı anomal xarakterlidir.

I yarımşəviyyədə elektrik yükləri effektiv kütləsi $m^*=1,15m_0$ olan yüngül deşiklərlə daşınır.

II yarımşəviyyədə yük daşınmasında effektiv kütləsi $m^*=5m_0$ olan ağır deşiklər iştirak edir. Məhz bu səbəbdən də 50,2 at% Te-dan yuxarıda Xoll qatılığının və yürüklüyün tərs qiymətinin tərkibindən düz xəttə asılılığı pozulur. Bu pozulma yürüklüyün temperatur asılılığında daha əyani görünür; belə ki, yürüklüyün qiyməti keçid nöqtəsindən sonra daha sürətlə aşağı düşür.

Son zamanlar germanium-telluriddə ifrat keçiricilik müşahidə edilmişdir. İfrat keçiriciliyin maksimum temperaturu ($0,04-0,32^\circ\text{K}$) birləşmənin tərkibinin stexiometriyasından asılıdır. Belə ki, bu temperatur nümunədə germaniumun miqdarı azaldıqca artır.

4.11. Qalay əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli birləşmələr

Qalay-sulfid Sn-S. Sn-S sisteminin hal diaqramından (şəkil.4.14) göründüyü kimi qalay-sulfid $875\pm 5^\circ\text{C}$ temperaturda konqruent əriyən maddədir. Onu stexiometrik miqdar tərkib elementlərinin vakuumda birgə əridilməsindən almaq olar. SnS-də stexiometriyadan kənara çıxma böyük olduğundan sintezi müəyyən təzyiq (təsirsiz qaz iştirakilə) altında apardıqda daha düzgün nəticə alınır.

Kimyəvi qazdaşıma üsulu ilə temperatur fərqi $650^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ olmaqla yodun iştirakı ilə SnS-in $5\times 0,2\times 0,2$ mm ölçüdə iynəvari monokristallarını almaq olur.

SnS ortonombik sinqoniyada kristallaşır; fəza quruluşu

$D_{2h}^{16}-P_{cmn}$; qəfəs sabitləri $a = 4,34$, $b = 3,99$, $c = 11,20$ Å-dir.

Bundan başqa, SnS təbəqələri üzərində aparılan elektronqrafik tədqiqatlar onda polimorfizm olduğunu aşkar etmişdir; $300-350^\circ\text{C}$ -də qızdırılmış səthdə əmələ gələn NaCl

tipli kubik modifikasiyaya ($a = 5,16$ Å) malikdir. SnS xüsusi çəkisi $5,08$ q/sm³ olan, boz rəngli maddədir, p- tip

yarımkəçiricidir. Onun optiki qadağan olunmuş zolağının eni 1,08 ev; elektrokeçiriciliyin temperatur asılılığına görə isə 1,2 ev olduğu hesablanmışdır.

SnS kristalları C oxuna perpendikulyar istiqamətində düzülmüş laylardan təşkil olunduğundan, onun xassələrində anizotropluğu müşahidə olunur. Belə ki, otaq temperaturunda C oxu istiqamətində ölçülmüş elektrokeçiricilik və Xoll yürüklüyünün qiyməti bu oxla $\perp$ istiqamətindən beş-altı dəfə azdır.

Kiçik temperatur oblastında C oxuna $\perp$ istiqamətdə dəşiklərin yürüklüklərinin temperaturdan $\sim T^{3/2}$ qanununa tabe olması nümunədə ionlaşmış qarışıqların üstünlük təşkil etdiyini göstərir.

SnS-in C oxuna $\perp$ istiqamətdə dəşiklərinin yürüklüyü $90 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}\cdot\text{d}^{\circ}\text{r}$.

Qalay-selenid Sn-Se. Sn-Se sistemində qalay-selenid açıq maksimumla əriyən (880°C) birləşmədir. SnSe-də 540°C -də faza keçid müşahidə edilmişdir.

Qalay-selenidin SnS, GeS, GeSe-lə izostruktur olmasını nəzərə alaraq bu keçidin onun analoqlarında öyrənildiyi kimi ikinci növ faza keçidi olduğu güman edilir.

Qalay-selenidi stexiometrik miqdar tərkib elementlərinin arqon qazı şəraitində birgə əridilməsindən sintez etmək olar. Sintez zamanı daxili qrafitləndirilmiş kvars ampuladan istifadə etmək lazımdır. Onun monokristallarını Bricman üsulu ilə almaq olar.

Qalay-selenid ortorombik qəfəsdə kristallaşır: fəza qrupu $D_{2h}^{16} - P_{cmn}$; qəfəs sabitləri $a = 4,46$, $b = 4,19$, $c = 11,57 \text{ Å}$ -dir.

Qalay-selenid p- tip yarımkəçirici maddədir.

Son zamanlar aşqar kimi stibium vurmaqla n- tip SnSe nümunələri alınmışdır. Onun optiki qadağan olunmuş zolağının eni 0,9 ev-dir. Qalay-selenid də SnS kimi layvari kristallaşdığından, onun da xassələrində anizotropun müşahidə

edilir. Belə ki, SnSe-in otaq temperaturunda C oxu boyunca elektrik keçiriciliyi və Xoll yürüklüyü oxla $\perp$ istiqamətdəkindən 5-6 dəfə azdır.

SnSe-də elektronların yürüklüyü $400-800 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ arasında dəyişir. Aşqarların SnSe-ə təsiri maraqlıdır; Belə ki, 200°C -yə kimi Sb özünü donor kimi apardığı halda, yuxarı temperaturlarda akseptor kimi aparır. Bunu alçaq temperaturlarda Sb atomlarının SnSe qəfəsində qalayı; yuxarı temperaturda isə Se atomlarını əvəz etməsilə izah etmək olar. SnSe-də donor mərkəzlərin əmələ gəlmə enerjisi $0,59 \text{ ev}$ -dur.

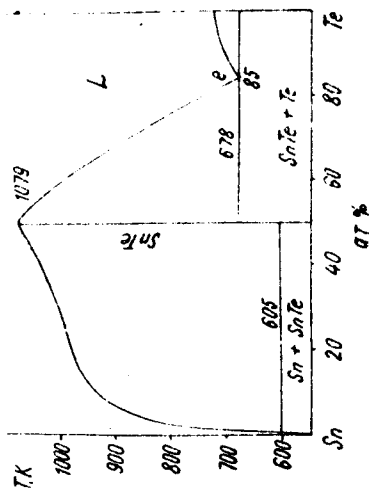
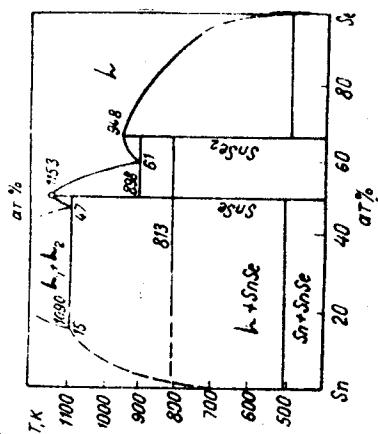
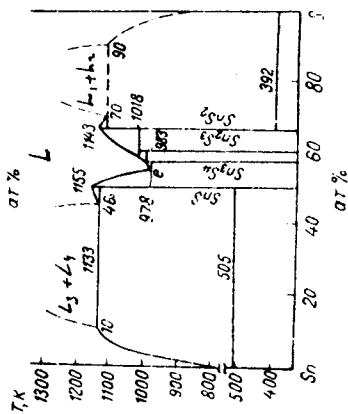
Qalay-tellurid SnTe. Termiki, mikrostruktur analiz, elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi, maqnit həssaslığı termo-elektrik hərəkət qüvvəsi və s. müxtəlif üsullarla SnTe sistemində (şəkil 4.14) yalnız bir birləşmənin – SnTe-in olduğu aşkar edilmişdir.

Qalay tellurid arqon doldurulmuş kvarts ampulada 400°C -də uzun müddətli dəmə qoyulmaqla elementlərindən alınır.

Birbaşa sintezdən sonra içərisində arqon olan ampulaların 15 saat müddətində 700°C -də dəmə qoyulması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tərkibində $50,3-50,5 \text{ at}\%$ Te olan nümunələr bir fazalıdır. 100°C -də uzun müddətli dəmə qoyduqdan sonra nümunələrin rentgenoqrafik və metalloqrafik üsullarla analizi nəticəsində birləşmənin homogen oblastının $50,1 \pm 0,1$ ilə $50,9 \pm 1 \text{ at}\%$ Te-a kimi olduğu tədqiq edilmişdir.

SnTe konqruent ərimə temperaturu 790°C olan gümüşü-parlaq maddədir.

SnTe elektromüqavimətin temperatur əmsalının müsbət olması və yüksək dəşik keçiriciliyi ilə SnS və SnSe-dən fərqlənir. SnTe-də yük daşıyıcılarının qatılığı artdıqca xoll yürüklüyü xətti olaraq azalır. Belə ki, $n = 2 \cdot 10^{22} \text{ sm}^{-3}$ olduqda yürüklük $400 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$; $n = 2 \cdot 10^{21} \text{ sm}^{-3}$ olduqda isə $50 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ olur.



Şəkil 4.14. Sn-S (a), Sn-Se (b), Sn-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

Son zamanlar yüksək təzyiq (15 kbar) altında sintez nəticəsində dəşiklərin qatılığı nisbətən az ($4 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$) olan nümunə alınmışdır. Sintez zamanı təzyiqin yüksək olması görünür qəfəsdə vakant yerlərin dolmasına səbəb olur. Bu cür alınmış nümunədə yürüklük $1000 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ olmuşdur.

Sabit temperaturda SnTe-in termo e.h.q. tərkibdən asılı olaraq anomal dəyişir. Belə ki, dəşiklərin qatılığının artması ilə termo e.h.q. monoton azalmaq əvəzinə maksimumdan keçən əyri verir. Termo e.h.q.-nin maksimum qiyməti (32 mkv/dərəcə) dəşiklərin qatılığının $n = 8 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$ qiymətinə müvafiq gəlir; qatılığın sonrakı artımı ($n = 1,5 \cdot 10^{21} \text{ sm}^{-3}$ -ə kimi) termo e.h.q.-nin 22 mkv/dərəcə yə kimi azalmasına səbəb olur.

SnTe-dəki bu anomallıq onun valent zonasının mürəkkəb quruluşu ilə izah edilir. SnTe-də qalvanomagnit effektinin tədqiqi nəticəsində valent zonasının bir-birindən $0,30 \text{ ev}$ -a qədər fərqlənən iki yarımzonadan ibarət olduğu aşkar edilmişdir. Bundan başqa birinci yarımzonaya məxsus olan yüngül dəşiklərin ($m^* = 0,4 m_0$) yürüklüyü $U_1 = 3500 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ (100°K), ikinci yarımzonanın ağır dəşiklərinin yürüklüyü $U_2 = 50 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ olduğu hesablanmışdır.

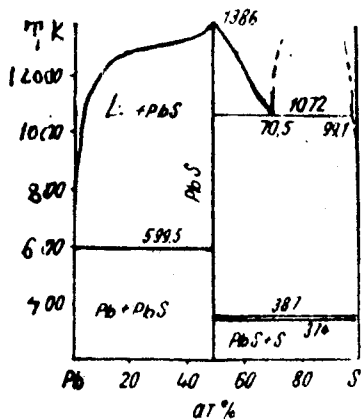
4.12. Qurğuşun əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli birləşmələr

Qurğuşun – sulfid PbS. 1956-cı ildə Pb–S sisteminin P-T hal diaqramı qurulmuş və sistemdə açıq maksimumla əriyən (1127°C) bir birləşmənin – PbS olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 4.15).

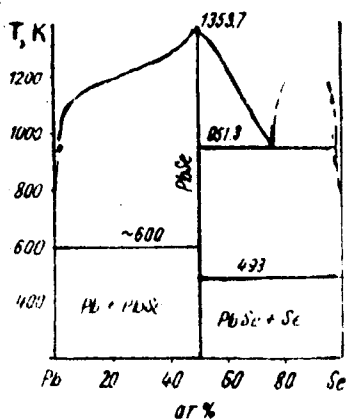
PbS-i komponentlərinin kvarts ampulada qarşılıqlı təsirindən almaq olar. Bu zaman reaksiya mühitinin temperaturunu tədricən qaldırmaqla yanaşı, ampulanın uc hissəsi soyudulmalıdır.

Bu cür alınmış birləşmənin tərkibi stexiometriyadan kənara çıxır. Bu xalkogenidlərin parsial buxar təzyiqlərinin yüksək olması ilə əlaqədardır. Ona görə də qurğuşun-sulfidin mono-

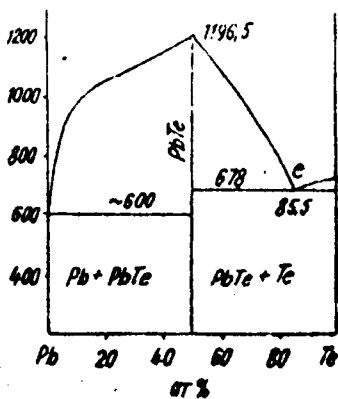
Mürəkkəb yarımkəçiricilər



a)



b)



c)

Şəkil 4.15. Pb-S (a), Pb-Se (b), Pb-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

kristallarını yetişdirmək üçün sistemdə kükürdün əlavə buxar təzyiqini yaratmaq lazımdır.

Bu məqsədlə isti zonada sublimə edilmiş PbS kondensləşmə zonasına qovulur; digər tərəfdən, sistemdə sabit kükürd buxar təzyiqi yaratmaq üçün əlavə götürülmüş kükürd sabit temperaturda qızdırılır. Beləliklə PbS monokristalları sabit kükürd buxarı təzyiqi altında kristallaşır.

PbS kub sinqoniyalı NaCl tipində kristallaşan maddədir; qəfəs sabiti $a = 5,936 \text{ \AA}$; fəza qrupu $O_h^5 - F_{m3m}$ -dir.

PbS-də kimyəvi əlaqənin uzunluğu təcrübi olaraq $2,97 \text{ \AA}$ tapılmışdır. Nəzərə alsaq ki, bu kəmiyyət ion radiuslarının cəmindən ($3,04 \text{ \AA}$) kiçik və kovalent radiusların cəmindən ($2,50 \text{ \AA}$) böyükdür, onda əlaqənin ion – kovalent təbiəti haqqında fikir söyləmək olar.

Qurğuşun-sulfidin xüsusi çəkisi $7,607 \text{ q/sm}^3$ -dur.

PbS yarımkeçirici maddədir. Ədəbiyyatda ölçülmə üsulu, alınma texnologiyası və s.-dən asılı olaraq, PbS-in qadağan olunmuş zolağının eninin qiyməti fərqlidir. Smit və Patle qurğuşun-xalkogenidlərinin qadağan olunmuş zolağın müxtəlif qiymətliliyini ΔE -nin temperatur asılılıqlarının qeyri-xəttiliyi ilə izah edir. PbS-in elektrik keçiriciliyi və Xolla effektinin temperaturdan asılılığına görə qadağan olunmuş zolağının eni $\Delta E = 1,17 \text{ ev}$ hesablanmışdır. Həmçinin qadağan olunmuş zolağın eninin temperaturdan $+4 \cdot 10^{-4} \text{ ev/dərəcə}$ asılılığı müəyyən edilmişdir.

PbS-in yüksək temperaturda kükürd itirməklə parçalanmasını nəzərə alsaq, onda donor mərkəzlərin temperaturdan asılı olaraq artmasını izah etmək olar. Belə ki, kükürdün tərkibdən qovulması ilə PbS qəfəsində vakant yerlər çoxalır, bu isə elektrik keçiriciliyinin temperatur əyrisinə öz təsirini göstərir.

Kükürdün tərkibdən uçmasının qarşısını almaq üçün ölçmələri 500°K -nə kimi aparmaq lazım gəlir. PbS-in təbii mineralında çoxlu miqdar kənar qarışıq olduğundan, onun məxsusi oblastını qeyd etmək üçün yüksək temperatur lazımdır. Skanlon kükürd buxarı şəraitində məxsusi keçiriciliyi otaq temperaturunda başlayan PbS nümunəsi almağa müvəffəq olmuşdur. Bu cür nümunənin Xoll effekti və elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı 500°K -nə kimi ölçülmüş və Xoll əyrisinin meylliliyinə əsasən məxsusi keçiricilik oblastında qadağan olunmuş zolağın eni 0,37 ev (0°K) hesablanmışdır.

Qurğuşun – selenid PbSe. Pb-Se sistemi dəfələrlə öyrənilmiş və məlum olmuşdur ki, sistemdə PbSe 1076°C -də açıq maksimumla əriyən yeganə birləşmədir.

PbSe-in ən sadə alınma üsulu stexiometrik miqdar komponentlərin vakuumlaşdırılmış kvarts ampulada birgə əridilməsindən ibarətdir. Bu məqsədlə hazırlanmış ampula ağzı bağlanan polad və saxsı boruya yerləşdirilir və temperatur tədricən $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ -yə kimi qaldırılır.

PbSe-in dolayı yollarla, onun duzlarına H_2Se -lə təsir etməklə də almaq olar.

PbSe monokristallarını müxtəlif üsullarla almaq mümkündür. Bu zaman tərkibin stexiometriyadan azacıq kənara çıxması ilə əlaqədar olaraq n- və ya p-tip monokristallar alınır. Qurğuşun və ya selenin artığı monokristalın aşağı ucunda təmiz Pb və ya selenlə zəngin olan PbSe şəklində ayrılır.

Stexiometriyaya yaxın (49,995 at% Pb və 50,8 at% Se) tərkibli ərintidən yetişdirilmiş monokristallarda eyni zamanda hər iki zonaya: p və n – tip kristallara rast gəlinir. Qurğuşun selenidin selenin buxar təzyiqi altında sublimasiya üsulu ilə monokristalları yetişdirilmişdir. Bu məqsədlə ərintidən yetişdirilmiş kiçik PbSe monokristalları təmiz kvarts küvetdə yerləşdirərək 775°C -də kiçik temperatur qradienti ilə udulur.

Sistmə qoşulmuş kiçik həcmdə yerləşdirilən selenin temperaturu platin termocütün köməyi ilə $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ dəqiqliyi ilə dəyişdirməklə buxar təzyiqi tənzim edilir. Təcrübənin 2-3 gün aparmaqla həcmi $0,2 \text{ sm}^3$ olan monokristal yetişdirilmişdir. Bu cür yetişdirilmiş monokristallarda yük daşıyıcılarının qatılığı, ərintidən alınmış monokristalların yük daşıyıcılarının qatılığından ($2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$) bir iki tərtib az olur.

PbSe azacıq maviyə çalan boz-parlaq maddədir. Onun xüsusi çəkisi $8,15 \pm 0,07 \text{ q/sm}^3$ -dür. PbSe aşağı temperaturlarda oksigə qarşı davamlı olsa da, 350°C -də tamamilə oksidləşir.

Rentgenoqrafik analizin köməyi ilə oksidləşmədən alındığı təyin edilmişdir.

PbSe kubik (NaCl tipli) kristal quruluşuna malikdir: qəfəs parametrləri $a = 6,147 \text{ Å}$; fəza qrupu $O_h^5 - F_{m3m}$ -dir. PbSe həm n- həm də p- tip yarımkəçiricidir. Onun qadağan olunmuş zolağının eni $0,25 \text{ ev}$; effektiv kütlənin $-m^*$ elektron kütləsinə $-m_e$ olan nisbəti $\frac{m^*}{m_e} = 0,33$ -ə bərabərdir. Qurğuşun-seleniddə

elektronların yürüklüyü (25°C -də) ~ 1175 , dəşiklərin isə $500 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -dir. Onun xüsusi müqaviməti $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ om}\cdot\text{sm}$ intervalında dəyişir. p-PbSe-in qadağan olunmuş zolağının eni təzyiqdən asılı olaraq azalır. Məsələn, təzyiqin 500 -dən 15000 kq/sm^2 -a kimi dəyişməsi nəticəsində qadağan olunmuş zolağın eni iki dəfə azalır.

PbSe-nin xassələrindəki bir çox anomallıqla effektiv kütlənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi ilə də izah edilir. n- tip PbSe-in kütləvi temperaturdan $m_n^* \sim T^{0,35}$, p- tipinki isə $m_p^* \sim T^{0,45}$ asılılığı ilə dəyişir.

$90 - 600^{\circ}\text{K}$ intervalında PbSe-in maqnit xassələri öyrənilmiş və məlum olmuşdur ki, tərkibin stexiometriyadan kənara çıxması ilə maqnit həssaslığı dəyişir.

PbSe infraqırmızı dalğa oblastında işləyən fətohəssas cihazlar hazırlanmasında geniş istifadə edilir.

Qurğuşun – tellurid PbTe. Pb-Te sisteminin hal diaqramından göründüyü kimi (şəkil 4.15) PbTe 917°C-də açıq maksimumla əmələ gəlir. PbTe təbiətdə altait mineralı şəklində tapılır.

PbTe-i birbaşa elementlərdən (havasız şəraitdə) sintez etmək olar. Onun əmələ gəlmə istiliyi 81 kkal/mol-dur. PbTe-in monokristalları müxtəlif üsullarla: Bricman üsulu, buxar-qaz fazasında kondensləşdirməklə və s. alınır.

PbTe-in təbii mineralı altait sarımtıl ağ-parlaq maddədir. Onun xüsusi çəkisi 8,19²/sm³, mikrobərkliyi 46-60 kq/mm²-dir. Mineral turşuların təsiri ilə rəngi dəyişir. Altaitə KOH, KCN və HgCl₂ məhlulları təsir etmir.

Qurğuşun tellurid kubik sinqoniyada NaCl tipində kristallaşır. Onun qəfəs sabiti $a=6,439 \overset{0}{\text{Å}}$; koordinasiya ədədi 4; fəza qruppası $O_h^5-F_{m3m}$ -dir.

Qurğuşun-telluriddə atom-kovalent əlaqələr üstünlük təşkil edir. Yük daşıyıcılarının qatılığı 10^{17} - 10^{18} sm⁻³ olan PbTe-in otaq temperaturunda xüsusi elektrokeçiriciliyi 60-1800 om⁻¹sm⁻¹ intervalında dəyişir. Məxsusi keçiricilik oblastının geniş intervalda dəyişməsi nümunənin təmizliyindən başqa, aşqarların təbiətindən də asılıdır. PbTe-də stexiometriyadan artıq qurğuşun olduqda nümunə n tip, tellur artıq olduqda isə p tip keçiricilik göstərir. Elektrik keçiriciliyi və Xoll effektinin temperaturdan asılılığına görə PbTe-in qadağan olunmuş zolağının eni 0,6 ev hesablanmışdır. Lakin Smit və əməkdaşları tərəfindən PbTe-in qadağan olunmuş zolağının eni 0,25 ev olduğu tapılmışdır. ΔE-nin əvvəllər tapılmış qiymətinin həqiqi qiymətdən böyük olması, PbTe-də bir çox anomallıqların nəzərə alınması ilə əlaqədar idi, PbTe-in qadağan olunmuş zolağının eni temperaturdan asılı olaraq artır və 700°K-də 0,34 ev-a çatır.

Qurğuşun telluridin məxsusi keçiriciliyi 500°K-də başlayır. Onun Xoll sabitinin qiyməti 7,0 sm³/kul; otaq temperaturunda

IV fəsil

elektronların yürüklüyü $1400 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$, dəşiklərininki isə $800 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ -dir.

PbTe-in qadağan olunmuş zolağının eni və elektrik müqaviməti təzyiqdən asılı olaraq azalır. ΔE -nin təzyiqdən asılılığı aşağıdakı formula

$$dE/dP = -7 \cdot 10^{-6}, [\text{ev/atm}]$$

üzrə hesablanı bilər.

PbTe-in istilik keçirmə əmsalı $\sim 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ kal/sm}\cdot\text{san}\cdot\text{dər}$ -dir. Bir çox aşqarlar, o cümlədən Cl_2 , Br_2 , I_2 qurğuşun-telluridin termo e.h.q. $50\text{--}100 \text{ mkv/dər}$ olmaqla yük daşıyıcılarının qatılığı və temperaturdan asılı olaraq dəyişir. PbTe-in optiki xassələri geniş öyrənilmişdir. Onun qadağan olunmuş zolağının eninin 30°K -də $0,296 \text{ ev}$ olduğu optimal üsulla tapılmış və bu kəmiyyətin 0°K -nə ekstrapolyasiyası $0,17 \text{ ev}$ olmuşdur. Optiki və elektriki üsullarda tapılmış ΔE -nin bir-birindən fərqlənməsi PbTe-də defektlərin olması ilə əlaqədardır.

Cədvəl 4.15

A^{IV}B^{VI} tipli birləşmələrin yarımkəçiricilik xassələri

Birləşmə	Elektrik müqaviməti ρ , om·sm	Qadağan edilmiş zolağın eni, ΔE , ev	Yürüklük $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$, 300K	Termo e.h.q. əmsalı, mkv/dərəcə	Məxsusi keçiriciliyin tipi	İstilik keçiriciliyi, 300°K , $10^3 \text{ kkal/sm}\cdot\text{san}\cdot\text{dər}$
GaS	10^{10}	1,8		1000		
GaSe	10^{10}	1,0	$U_p=70$	600	p	
GaTe	$10^{-4}\cdot 10^{-5}$	0,5-1	$U_p=1000$			
SnS	- -	1,08	$U_p=90 \perp C$			
SnSe	$10^{-4}\cdot 10^{-5}$	0,9	$U_n=400\text{--}800$	600	p	9
SnTe	$1,2\cdot 10^{-4}$	0,26	1000	20–22	p	20
PbS	- -	0,37	$U_n=610$ $U_p=620$			6,0
PbSe	$5\cdot 10^{-2}$ –	0,25	$U_n=1000$		n, p	3,9

Mürəkkəb yarımkeçiricilər

	$5 \cdot 10^{-3}$		$U_p=1500$			
PbTe	10^{-2}	0,296	$U_n=1730$ $U_p=840$	50-100	p	4,8

4.13. $A^V_2B^{VI}_3$ tipli yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası

$A^V_2B^{VI}_3$ tipli birləşmələr. Öz kimyəvi quruluşlarına görə əvvəlki paragrafda nəzərdən keçirdiyimiz $A_3^{III}B_3^{VI}$ birləşmələri xatırladır. Belə ki, sərbəst halda V qrup sp elementlərinin xarici elektron təbəqəsi s^2p^3 şəklində dolmuşdur və onlar aşağı spinli birləşmələrdə p-yarım səviyyəsindəki elektronlardan istifadə edərək III qrup elementləri kimi üçvalentlik göstərirlər.

$A_2^VB_3^{VI}$ tipli birləşmələr öz kristal quruluşlarına görə üç qrupa bölünürlər (cədvəl 4.17).

I. Fəza qrupu $P2_1/n-C_{2h}^{50}$ olan, aurimiqment (As_2S_3) tipli monoklinik birləşmələr; buraya As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 daxildir. Bu birləşmələrin strukturası $(0\backslash0)$ müstəvisinə paralel laylardan ibarət olub, laylar daxili kovalent laylar arasında isə zəif Van-der-Valss qüvvəsi təsir göstərir.

2. Fəza qrupu $Pbnm-D_{2h}^{16}$ və D_s^5 struktur tipli ($Z=4$) olan, rombik sinqoniyalı birləşmələr; buraya Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 və Bi_2S_3 daxildir. Bu birləşmələrin strukturası C oxu boyunca ziqzaqvari $-Sb(Bi)-S(Se)-Sb(Bi)-$ zəncirdən qurulmuşdur. Zəncir daxilində əlaqə kovalentdir. Zəncirlər arasında əlaqə isə zəifdir. Bu əlaqə kationun 3 elektronunun və anionunun elektrona həris orbitalı hesabına və ya kationun p və d elektronlarının hibridləşməsi hesabına yaranır.

3. Fəza qrupu $R_{3m}-D_{3d}^5$ və C-33 struktur tipli, tetradimitlə (Bi_2Te_2S) izostruktur olan birləşmələr; Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 və Bi_2Se_3 daxildir. Burada da kristal quruluşu laylardan təşkil olunmaqla...ABC...ABC şəklində sıx kubik şəklində düzülüşə malikdirlər.

A_2B_3 tipli birləşmələrin strukturası.

Birləşmə	Feza qrupu	Şəbəkədə olan molekulların sayı	Şəbəkə sabitləri A°			α°
As_2S_3	$P2_1/C_{2v}$	4	11,96	9,56	4,21	90
As_2Se_3	- II -	4	12,053	9,890	4,277	$90^\circ 22'$
As_2Te_3	- II -	4	14,4	4,05	9,92	97
Sb_2S_3	Pbnm-	9	11,20	11,28	3,83	-
Sb_2Se_3	D_{2h}	9	11,62	11,77	3,962	-
Sb_2Te_3	- II -		4,25	-	30,2	-
Bi_2S_3	$R3m-D_{3d}$		11,13	11,27	3,91	-
Bi_2Se_3			4,13	-	28,7	-
Bi_2Te_3	Pbnm- D_{2h} $R3m-D_{3d}$ - II -		4,39	-	30,6	$24^\circ 02'$

4.14. Arsen əsasında A_2B_3 tipli birləşmələr.

Arsen 3- sulfid As_2S_3 . Arsenə 3-sulfidi eləcə də digər sulfidli birləşmələri vizual-kombine üsulu və ya iki temperaturlu vibrasiyalı peçlər vasitəsilə sintez edirlər. Bu zaman ampulada vakuum yaradıldıqdan sonra təsirsiz qazların köməyi ilə 500mm civə sütunu təzyiq yaradılması nümunənin tərkibinin stexiometriyaya yaxın olmasına imkan yaradır. Bəzən müvazinətin yaranmasını sürətləndirmək məqsədilə isti presləmədən (400°C -də və $20000\text{kg}/\text{sm}^2$ təzyiq altında) istifadə edirlər. Kristallik As_2S_3 -ün qadağan olunmuş zolağının eni 2,5 ev olmaqla, optiki həssas maddədir. Onun fotokeçiriciliyi qısa dalğa sərhəddinə doğru getdikcə artır. 437mmk dalğa uzunluğunda fotocərəyan şüalanma enerjisi ilə mütənasibdir.

Arsen 3- selenid As_2Se_3 havası sorulmuş kvarts ampulalarda hərlənən peçlərdə başlanğıc elementlərindən sintez edilə bilər. Bunun üçün ən yaxşı şərait aşağıdakı kimidir. Əvvəlcə 2 saat müddətində temperatur 300°C -yə qaldırılır. Bu şəraitdə 1 saat qaldıqdan sonra nümunənin temperaturunu 600-

Mürəkkəb yarımqeçiricilər

650°C-yə qaldırıb 3-4 saat saxlayırlar. Alınmış ərintini peçlə birlikdə soyudurlar.

$A_2^V B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin monokristallarını (Bricman) zolaqlı əritmə, əritidən çəkmək (Çoxralski) üsulları ilə almaq mümkündür.

$As_2S_3(Se_3)$ -ün qadağan olunmuş zolağının eni cədvəl 4.17-də göstərilmişdir.

Birləşmə		As_2Se_3			
Xassə	As_2S_3	Polikristal	Monokristal	Şüşəvari	Amorf
Qadağan olunmuş zolağın eni, ev	2,5	2,1	1,8	1,6	1,0

Arsen 3- tellurid- As_2Te_3 . Vakuumlaşdırılmış bağlı kvars ampullarda birbaşa elementlərdən sintez edilir. Sintezdən sonra soyudulma sürətlə aparılır.

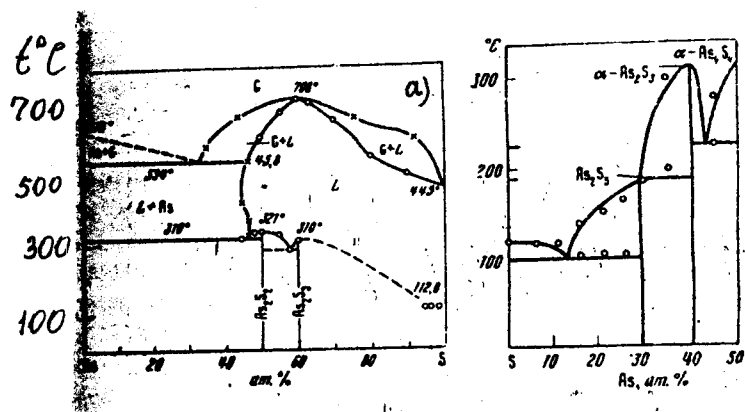
As_2Te_3 açıq maksimumla (362° S-də) əriyən, tünd-boz rəngli bərk maddədir (Şəkil.4.16).

4.15. Stibium əsasında $A_2^V B_3^{VI}$ tipli birləşmələr

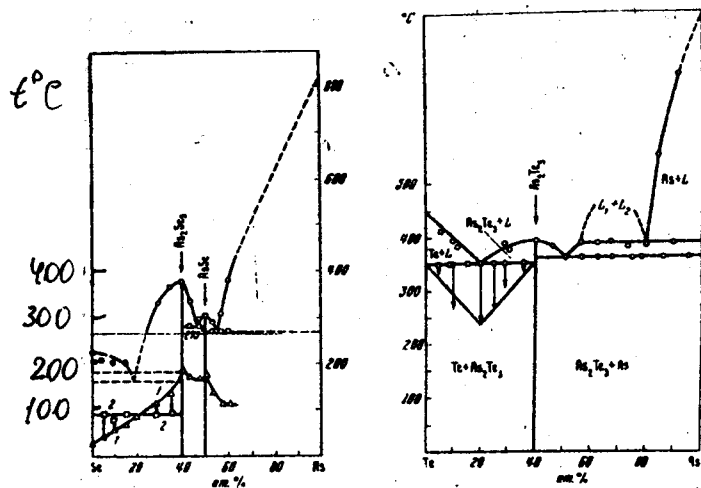
Stibium 3-sulfid Sb_2S_3 . Kvarts ampulada başlanğıc elementlərindən sintez edilir. Soyudulma peçlə birlikdə aparılır (Şəkil 4.17).

Sb_2S_3 -ün aktivləşmə enerjisi 390°C-yə kimi 0,9 ev, yüksək temperaturda isə 1,5 ev-dur. Elektroqeçiriciliyin qiyməti $10^{-8} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, termo e.h.q.-1000 mkv/dərəcədir. Nazik tədə-qələrdə elektrik keçiriciliyi monokristallara nisbətən 3-5 tərkibdə azalır ki, bu da onun kristallıq şəkildən amorf halına keçməsilə izah edilir.

Sb_2S_3 yüksək fətohəssaslığa malik olması nəticəsində verici televiziya trubkalarında fotoqeçirici optik kimi tətbiq edilir. Məlum olmuşdur ki, temperatur azaldıqca, məsələn +20°-dən -150°C-yə kimi fətohəssaslıq 100 dəfə azalır.



a)



b)

c)

Şəkil 4.16. As-S (a), As-Se (b), As-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

Qadağan edilmiş zolağın qiyməti otaq temperaturunda optiki yolla 1,64 ev, maye azot temperaturunda isə 1,76 ev tapılmışdır. ΔE -nin temperatur əmsalı mənfi ədəd olmaqla $-5,7 \cdot 10^{-4}$ ev/dərəcədir. Sb_2S_3 -ün xassələrinə kükürdün böyük təsiri vardır və onun miqdarından asılı olaraq, p və ya n tip nümunələr almaq olur.

Cədvəl 4.18-dən göründüyü kimi fətohəssaslıq, keçiricilik və cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyası nümunədəki kükürdün miqdarından asılı olaraq dəyişir.

Cədvəl 4.18

Kükürdün miqdarından asılı olaraq Sb_2S_3 -ün xassələri

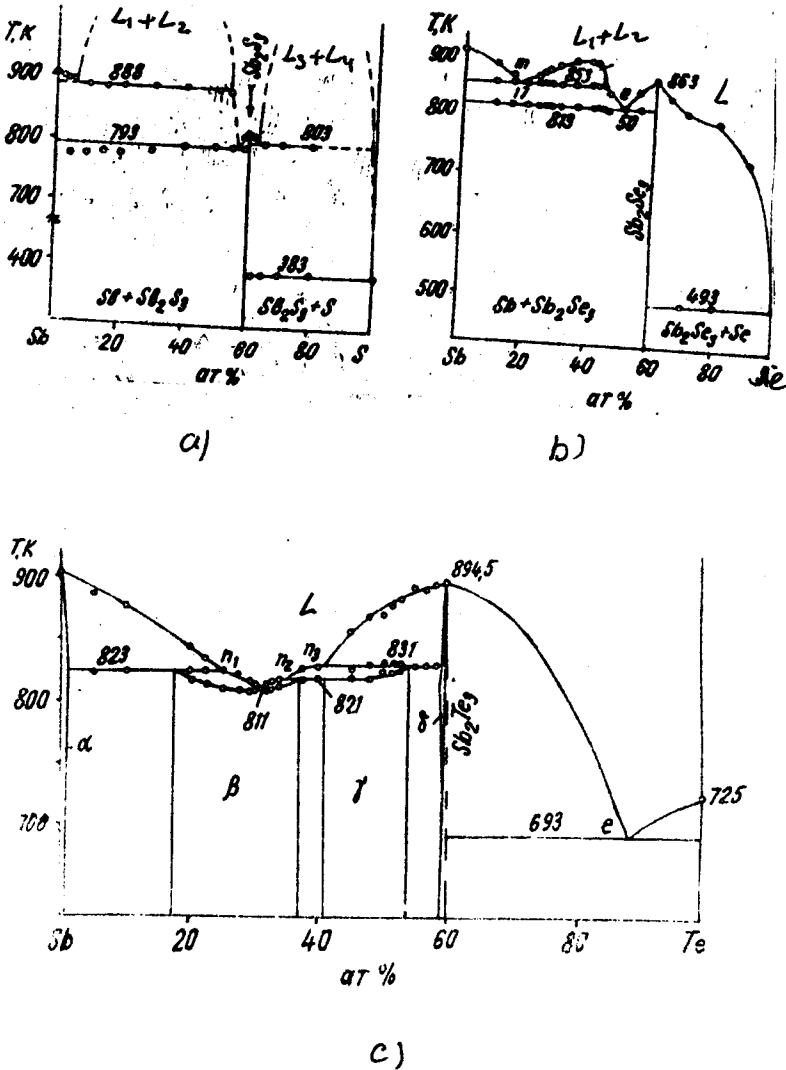
Birləşmə- nin tərkibi	Qaranlıqda- kı keçiricilik, $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$	Fətohəssaslıq, $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-2} / \text{vt}$	Qadağan olunmuş zol. eni, ev		Daşıyıcıların konsentrasi- yası, sm^{-3}
Sb_2S_3 (S az olduqda)	$3 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-4}$	1,65	1,77	$4 \cdot 10^{15}$
Sb_2S_3 (Stexiometrik tərkibdə)	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1,63	1,76	$4 \cdot 10^{16}$ $2 \cdot 10^{17}$
Sb_2S_3 (S artıq olduqda)	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	1,63	1,76	$6 \cdot 10^{16}$

Stibium selenid- Sb_2Se_3 . Kvars ampullarda stexiometrik miqdarda elementlərini 900°C -də əritməklə alınır.

Sb_2Se_3 – monokristalları ilə zonalı yenidən kristallaşdırmaqla alınə bilər; bunun üçün 15 dəfə təkrar əritmə aparılmalıdır.

Sb_2Se_3 –gümüşü–boz rəngli, 617°C -də açıq maksimumla əriyən maddədir.

Sb_2Se_3 -elektrik keçiriciliyi $10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və böyük termo e.h.q.-nin 1200 mkv/dərəcə malik yarımkeçiricidir. Onun qadağan olunmuş zolağının eni temperaturdan $\frac{dE}{dT} = -7 \cdot 10^{-4} \text{ ev/dər}$



Şəkil 4.17. Sb-S (a), Sb-Se (b), Sb-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

qanuna uyğun dəyişir; yürüklüyü $U_n = 15 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ və $U_p = 45 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}\cdot\text{r}$. Otaq temperaturunda qadağan olunmuş zolağının eni 1,0-1,2 ev-dir.

Sb_2Se_3 -də fotoeffekt xassələrinin öyrənilməsi göstərir ki, daxili fotoeffektin paylanma əyrisi iki maksimuma malikdir: biri qısa dalğalı sahədə 500 mmk, digəri isə daha uzun dalğalı sahəyə -1000 mmk uyğundur.

Monokristalların fətohəssaslığı polikristala nisbətən çoxdur.

Nazik təbəqələrdə amorf və polikristal Sb_2Se_3 -ün xassələri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 4.19-da verilmişdir.

Cədvəl 4.19**Nazik təbəqə Sb_2S_3 -ün xassələri**

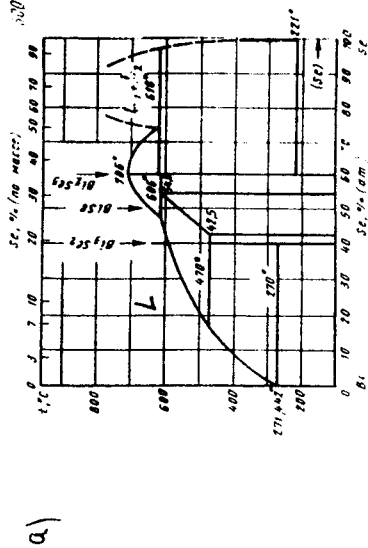
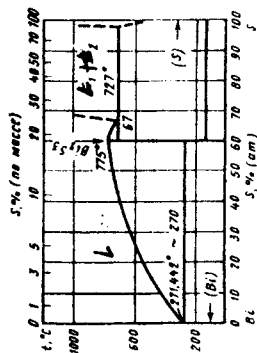
Birləşmənin agreqat halı	Qadağan edilmiş zolağın eni, ev	Maksimum keçiricilik, mk
Sb_2Se_3 (polikrist.)	1,3	0,9
Sb_2Se_3 (amorf)	1,6	0,66-0,80

Sb_2Se_3 -ün qaranlıqdakı elektrik müqaviməti atomların nizamlı düzülüş müstəviləri istiqamətində 10 om·sm, müstəvilərə perpendikulyar istiqamətdə isə 10^9 - 10^{13} om·sm-dir.

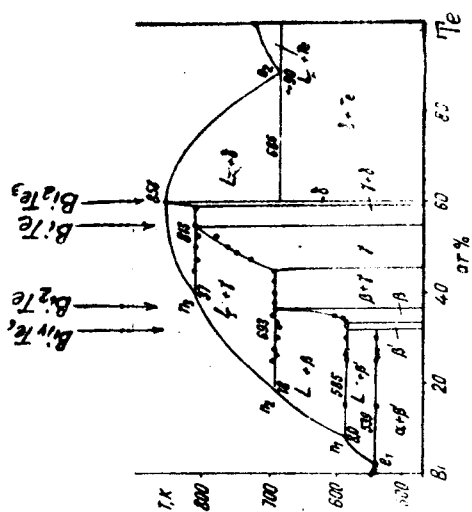
Stibium-tellurid – Sb_2Te_3 , paslanmayan polad silindr daxilində yerləşən vakuum yaradılmış kvarts ampullarda bir-başa elementlərindən sintez edilir. Alınmış ərintilərin homogenləşməsi uzun müddətdə, yəni 3–7 gündə 500-700°C-də əldə edilir.

Zolaqlı əridilmə və ya istiqamətləndirilmiş kristallaşdırma (Bricman) üsulları ilə – Sb_2Te_3 -ün asan surətdə monokristalları almaq mümkündür.

Sb_2Te_3 bərk ərintilərinin keçiriciliyi yarımkeçirici xarakterlidir. Maye halda da elektrik keçiriciliyin tipi və xarakteri saxlanılır.



b)



c)

Şəkil 4.18. Bi-S (a), Bi-Se (b), Bi-Te (c) sistemlərinin hal diaqramı

Ag, Cu, Zn, Gd, Sn, Pb və Fe aşqarları Sb_2Te_3 -də akseptor, yod və Te-isə donor səviyyələr yaradırlar.

Bismut 3-sulfid- Bi_2S_3 içərisində 10^{-3} – 10^{-5} mm-civə sütunu təzyiq yaradılmış bağlı kvarts ampullarda başlanğıc elementlərindən sintez edilir (şəkil 4.18).

Bu məqsədlə nümunənin temperaturunu tədricən onun ərimə temperaturundan 100°C -yuxarıya kimi qaldırmaq lazımdır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi Bi_2S_3 rombik sinqoniyada kristallaşır. Onun monokristalları Bricman üsulu ilə alınır.

Bi_2S_3 gümüşü boz rəngli maddədir, onun xüsusi çəkisi $6,82 \text{ q/sm}^3$ -dur. Ərimə temperaturu haqqında müxtəlif qiymətlər – 718 – 750°C vardır. Bi_2S_3 -ün mikroberkliyi 150 kq/mm^2 -dir.

Bi_2S_3 termiki yolla hesablanmış qadağan olunmuş zolağının eni $1,0$ ev olan n-tip yarımkeçiricidir. Optiki üsulla hesablanmış ΔE -nin qiyməti bir qədər çox, $1,3$ ev-dur. Tədqiq edilən nümunədə yük daşıyıcılarının qatılığı $3 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$, elektronların yürüklüyü $200 \text{ sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ olmuşdur. Bi_2S_3 -ün elektrik keçiriciliyi 10^{-6} – $10^{-7} \text{ om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$ tərtibində; termo e.h.q. 700 mkv/dərəcəyə yaxındır. Bi_2S_3 -də atomların müəyyən müstəvilər üzrə nizamlı düzülüşü müşahidə edilir. Bu müstəvilərə paralel istiqamətdə onun istilik keçiriciliyi 300°K -də $0,206 \text{ vt/sm-dərəcə}$ tapılmışdır (Cədvəl 4.20, 4.21).

Bi_2S_3 – nümunəsində stexiometriyadan artıq bismut olduqda, onun keçiriciliyi $10 \text{ om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$ -ə kimi çoxalır və termo e.h.q. is $-140 \text{ mkv/dərəcəyə}$ kimi kiçilir.

Bismut 3-selenid- Bi_2Se_3 , vakuumlaşdırılmış kvarts ampullarda stexiometrik miqdar başlanğıc elementlərini tədricən əritməklə alınır. Bu zaman nümunə əridikdən sonra temperaturu bir qədər də qaldırıb 4 – 5 saat müddətində saxlamaq lazımdır. Ampulanın soyudulması peçdə temperaturu tədricən aşağı salmaqla aparılır. Bi_2Se_3 -ün monokristalları Bricman (yenidən kristallaşdırma) üsulu ilə alınır. Bunun

üçün əritməni 5-10 dəfə təkrar etdikdə daha kamil monokristallar alınır. Bi_2Se_3 açıq maksimumda 706°C -də əriyən bozuntul, metal parlaqlıqlı maddədir. Onun xüsusi çəkisi $7,398 \text{ q/sm}^3$; mikorberkliyi 72 kq/mm^2 -dir.

Bi_2Se_3 qadağan olunmuş zolağının eni 0,35 ev olan n tip yarımkəçiricidir. ΔE -nin qiyməti aşağı temperaturlarda n tip yarımkəçiricidir. ΔE -nin qiyməti aşağı temperaturlarda kiçilir. Belə ki, onun ərimə temperatur əmsalı $2 \cdot 10^{-4} \text{ ev/dərəcədir}$.

Bi_2Se_3 -ün otaq temperaturunda termo-e.h.q. mənfi kəmiyyət olmaqla $\alpha = -70 \text{ mkv/dərəcəyə}$ bərabərdir. Stexiometriyadan selen olan nümunələrin termo e.h.q. artır; otaq temperaturunda Bi_2Se_3 -ün yük daşıyıcılarının qatılığı $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ -dür. Monokristallar üzərində aparılan tədqiqatlar nəticəsində müxtəlif müəlliflər Bi_2Se_3 -də yük daşıyıcılarının yürlüklüyünü fərqli: 600, 1200, 2000 $\text{sm}^2/\text{v}\cdot\text{san}$ tapmışlar. Yəqin ki, bunun səbəbi monokristalın anizotrop xassəyə malik olması və bununla əlaqədar olaraq ölçmələrin müxtəlif istiqamətlərdə aparılmasıdır. Bi_2Se_3 -də yük daşıyıcılarının yürlüklüyü temperaturdan $T^{-3/2}$ qanunauyğunluğu ilə azalır. Bi_2Se_3 -ün məxsusi keçiriciliyi 500°K -dən sonra başlayır. Bu zaman yürlüklük T^{-3} qanunauyğunluğu ilə azalır.

Bismut 3-tellurid- Bi_2Te_3 , stexiometrik miqdar başlanğıc elementlərindən havası 10^{-3} mm civə sütununa kimi sorulmuş kvars ampulalarda sintez edilə bilər. Onun monokristalları Bricman üsulu ilə alınır.

Bi_2Te_3 tərkibi digər tetradilit quruluşlu $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ birləşmələrində olduğu kimi stexiometriyadan bismutun (Vqrup elementin) artdığı tərəfə doğru kənara çıxır. Bəzi müəlliflər bismutun birləşmədə telluru əvəz etməsi fikrini irəli sürür. Lakin Bi_2Te_3 -ün 20°S -də təcrübi ölçülmüş xüsusi çəkisinin ($7,8587 \text{ q/sm}^3$) nəzəri hesablamalardan ($7,8628 \text{ q/sm}^3$) az olması stexiometriyadan kənara çıxma zamanı qəfəsdə tellur atomlarının yerlərinin boş qalmasını göstərir. Bu zaman

stexiometriyadan artıq olan bismut atomları özünü birvalentli akseptorlar kimi aparır. Bi_2Te_3 –ün monokristallarını Çoxarlski üsulu ilə almaq mümkündür. Bu zaman hidrogen şəraitindən istifadə edilir.

Bi_2Te_3 -gümüşü boz rəngli, açıq maksimumla 575°S -də əriyən maddədir. Onun mikrobərqliyi 93 kq/mm^2 -dir.

Stexiometrik tərkibli Bi_2Te_3 n-tir yarımkəçiricidir. Lakin deyildiyi kimi, tərkib stexiometriyadan bismuta tərəf sürüşdüyü üçün Bi_2Te_3 P-tip keçiriciliyə malik olur. P-tip Bi_2Te_3 –ün yük daşıyıcılarının qatılığı $3 \cdot 10^{17} \text{ sm}^{-3}$, P-tipinki isə 10^{19} sm^{-3} -dir. Bi_2Te_3 –ə bir qədər tellur vurulması nümunədə sərbəst elektronların kəskin çoxalmasına səbəb olur.

Bi_2Te_3 –ün elektron keçiriciliyinin temperatur asılılığına görə qadağan olunmuş zolağının eni 0, 15ev (300°K), optiki üsulla isə 0,13-0,18ev intervalında tapılmışdır.

Bi_2Te_3 -ün otaq temperaturunda termo-e.h.q. 150-200 mkv/ dərəcədir. R və P-tip Bi_2Te_3 -ün elektrik keçiriciliyi $400\text{-}600 \text{ sm}^{-1}$ -dir. Elektrik keçiriciliyinin qiyməti temperaturla tərs mütənasibdir.

Bi_2Te_3 yüksək effektiv termoelektrik xassələrə malikdir. Onun əsasında bərk məhlullar hal-hazırda termoelektrik materialı kimi işlədilir.

Bi_2Te_3 –ün elektrooptiki xassələri də öyrənilmişdir. Onun sındırma əmsalı digər telluridlərindən çox, yəni 8-14mk dalğa uzunluğunda 9-a bərabərdir. Açıq havada və ya oksigen şəraitində Bi_2Te_3 –ü qızdırdıqda, onun fotoelektrik və optik xassələri dəyişir. Uzun müddətli qızdırma zamanı yeni BiO təbəqəsinin əmələ gəldiyi rentgenoqrafik analizlə müəyyən edilmişdir i. BiO fazası sonrakı təsirdən Bi_2O_3 -ə kimi oksidləşə bilər.

Cədvəl 4.20

$A^V_2B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin yarımkəçiricilik xassələri

Birləşmə	Elektrik müqaviməti	Qadağan edilmiş zolağın eni, ev	Yürüklük, $\text{sm}^2/\text{v.sek.}$	Termo e.h.q. əmsali, mkv/dərəcə	Məxsusi keçiriciliyin tipi	İstilik keçiriciliyi 300°K , $10^3 \text{ vm/sm dərəcə}$
As_2S_3	10^{10}	2,56	-	-	p	-
As_2Se_3	10^8-10^{10}	2,	-	-	p	-
As_2Te_3	10^{2+}	1,0	= 170	-	n	0,025
Sb_2S_3	$3 \cdot 10^7$ $5 \cdot 10^8$	C 1,64 C	-	1000	n p	-
Sb_2Se_3	10^6	1,0-1,2	= 15 = 45	1200	n P	-
Sb_2Te_3	$2,5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	0,3-0,21	280-360	80-100	P	0,04-0,055
Bi_2S_3	10^6-10^7	1,0-1,3	200	700	n	0,0206
Bi_2Se_3	10^{-3}	0,35	600-2000	70	n	0.025
Bi_2Te_3	$6 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-2}$	0,13-0,18	= 440 = 400	150-200	p	0,016

Cədvəl 4.21

$A^V_2B_3^{VI}$ tipli birləşmələrin fiziki kimyəvi xassələri

Birləşmə	Rəngi	Ərimə temperaturu, $^\circ\text{C}$	Sıxlığı, q/sm^3	Mikrobərkliyi, kq/mm^2
As_2S_3	Sarı-narıncı və ya qırmızı	325	3,14	128
As_2Se_3	Şüşəvari parlaq-qara	360	4,55	140-150
As_2Te_3	Gümüşü	362	6,0	160-165

Mürəkkəb yarımkəçiricilər

	ağ			
Sb_2S_3	Gümüşü-boz	546	4,62	140-180
Sb_2Se_3	Gümüşü-boz	612	5,88	120-140
Sb_2Te_3	Gümüşü-boz	621,5	6,57	93
Bi_2S_3	Gümüşü-boz	718-750	6,82	150
Bi_2Se_3	Metal parlaqlığı	706	7,398	72
Bi_2Te_3	Gümüşü-boz	585	7,8587	93

V FƏSİL

5.1. Şüşəvari yarımkeçiricilər

Məlumdur ki, şüşələr əsas etibarilə oksidlərdən və xüsusilə SiO_2 -dən ibarətdir. Bir sıra oksidlər şüşə əmələ gətirirlər. Bi_2O_3 ; SiO_2 ; P_2O_5 ; As_2O_5 ; P_2O_3 ; As_2O_3 ; Sb_2O_3 ; V_2O_5 ; Sb_2O_5 . Bu oksidlərin düzülüş sırası ilə şüşə əmələ gətirmə meyli azalır. Lakin oksidlərdən başqa, tərkibdən xalkogenlər (selen, tellur və s.) və üzvi birləşmələr metaakril, yantar və s. olan şüşələr də məlumdur.

Bir çox stexiometrik tərkibdə olan oksidlər məsələn, M_2O , MO , M_2O_7 və MO_4 şüşə əmələ gətirmir. Bəzi müstəsna halları nəzərə almasaq oksid şüşələrin hamısı dielektrikdir. Onların xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti 10^{-13} – 10^{-18} $\text{sm}^{-1}\cdot\text{om}^{-1}$ intervalındadır.

Oksigenlə eyni qrupda yerləşən xalkogenidlərin əmələ gətirdiyi şüşələrin elektrik keçiriciliyi isə 10^{-3} $\text{sm}^{-1}\cdot\text{om}^{-1}$ kimi ola bilər, yəni bunlar nəzərə çarpacaq dərəcədə elektrik keçiriciliyinə malikdirlər. 1818-ci ildə Berselius As_2Se_3 -də şüşə halını müşahidə etmişdir. Bu xalkogenidli şüşələrin ilk nümayəndəsi idi. XX əsrin əvvəllərində isə müxtəlif xassəli xalkogenidli yarımkeçirici birləşmələr almaq məqsədilə Leninqradda aparılan elmi-tədqiqat işləri zamanı Tl_2Se – Sb_2Se_3 sistemində stibiumun qismən arsenlə əvəz edilməsi nəticəsində qara rəngli şüşəvari yarımkeçirici alınmışdır. Alınmış oksigensiz şüşənin elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı yarımkeçirici xarakterli olması ilə yanaşı, onda fotoeffekt, termo e.h.q.-elektron tip keçiricilik müşahidə edildi.

Hal-hazırda xalkogenidli şüşəvari yarımkeçiricilərin sintezi və öyrənilməsi sahəsində geniş tədqiqat işləri aparılır. İlk anlar yeni şüşələrin əmələ gəlməsini xalkogenidlərin xarici elektron təbəqəsinin və müvafiq olaraq bir çox

xüsusiyyətlərinin oksigenə oxşaması ilə izah edirdilər. Lakin sonralar, tərkibində oksigen, eləcə də xalkogen olmayan CdSiAs_2 , CdGeP_2 , CdAs_2 , CdP_2 kimi birləşmələrin və hətta metallik ərintilərindən şüşəvari maddələrin alınması bir çox nəzəri məsələlərin – şüşə əmələ gətirmə kriteriyalarının yaranmasına səbəb olmuşdur.

Məsələ burasındadır ki, maye haldan kristallıq keçid həmişə müəyyən dərəcədə enerjinin ayrılması ilə gedir, yəni stabilləşmiş kristalların potensial enerjisi minimum olur. Əgər mayeni böyük sürətlə soyutsaq ondan enerji ayrılması çətinləşir və sistem kristallaşmağa imkan tapmır. Bu zaman aralıq metastabil amorf (şüşəvari) faza yaranır. Bu cür faza yüksək özlülüyə $\sim 10^{13}$ nyaz malik olduğundan öz-özünə metastabil formadan stabil (kristallıq) formaya keçməsi üçün yüzlərlə illər lazım gəlir. Kənar qarışıqlar şüşələrin öz-özünə kristallaşma prosesini əsasən sürətləndirir.

Əlbəttə maddələrin kristallaşmada şüşə halına keçməsi soyumanın sürətindən başqa, maddələrin individual təbiətindən, soyuma zamanı, atomları qruplaşıb kristallitlər əmələ gətirmə xarakterindən və sair amillərdən asılıdır. Məsələn, metalxalkogenidlərin şüşəyə çevrilmə qabiliyyəti ilə, onların əmələ gəlmə istiliyi arasında müəyyən asılılıq müşahidə edilir. $\text{GeS} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{ZnSe} \rightarrow \text{ZnS}$ sırası böyünca əmələ gəlmə istiliyi azaldığından, onların metastabil şüşə halına keçməsi ehtimalı da azdır.

Xalkogenidli şüşələr, As-S, As-Se, P-Se, Ge-Se sistemlərində çox böyük qatılıq intervalında alınır. Bu növ ərintilərin hər hansına başqa xalkogenidli (əsasən, sulfidli, selenidli) birləşmələrin əlavəsilə daha mürəkkəb tərkibli şüşələr almaq mümkündür. Əyanilik üçün As-Sb-Tl üçlü sisteminin şüşə əmələ gətirmə sahəsi şəkil 5.1-də verilmişdir.

Göründüyü kimi, şüşə sahəsi (ştrixlənmişdir). Selenlə zəngin olan arsen-selen ikili sistemindən başlayaraq üçlü

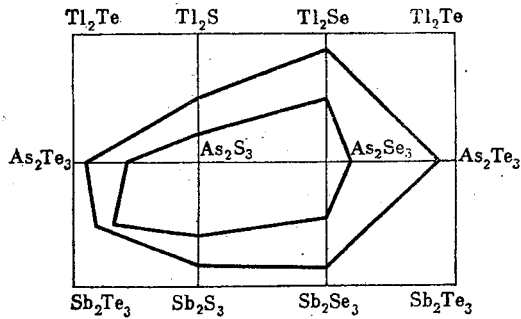
sistemə doğru irəliləyir və Tl–Se ikili sistemində tam yaxınlaşır, lakin çatmayır.

Digər amorf maddələrdə olduğu kimi, şüşəvari xalkogenidlərin də dəqiq ərimə temperaturu yoxdur. Onların yalnız ərimə intervalında, daha doğrusu yumşalma intervalından danışmaq olar ki, bu da xalkogenidli şüşələrdə oksigenlilərə nisbətən kiçikdir. Bu interval xalkogenidli şüşələrin tərkibindən asılı olaraq 90-dan 450°C-yə kimidir. Xalkogenidli şüşələrin mikrobərkliyi 90-360 kq/mm² arasında dəyişir. Şüşənin tərkibi əksər şüşə əmələ gətirmə oblastının dərinliklərinə, yəni oblastın sərhəddindən uzaqlardakı tərkibə uyğun gələrsə, onun adi halda öz-özünə kristallaşma müddəti çox böyük olmaqla yanaşı turşu və qələvilərə qarşı da davamlılığı artır.

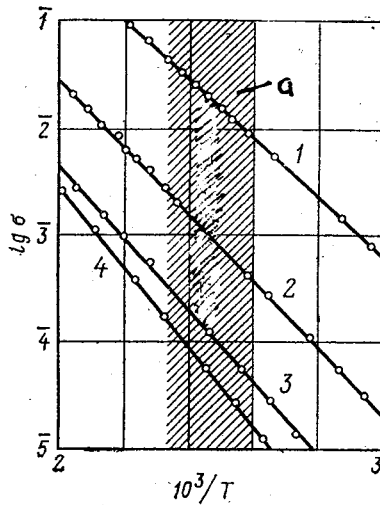
Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi şüşəvari yarımkeçiricilərin xüsusi keçiriciliyi çox kiçikdir və analogi sırada tərkib elementinin daha ağır atomlarla əvəz edilməsi keçiriciliyin qiymətini böyüdür. Məsələn, $As_2O_3 \rightarrow As_2Se_3 \rightarrow As_2Te_3$ sırası boyunca keçiriciliyin qiyməti on dəfələrlə artır. Bu zaman stexiometriyadan müəyyən dərəcədə kənara çıxmalar şüşələrin keçiriciliyinə və fotokeçiriciliyinə demək olar ki, təsir göstərmir.

Xalkogenidli şüşələrin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı digər yarımkeçiricilərdə olduğu kimi eksponensial xarakter daşıyır. Şəkil 5.2-də müxtəlif kimyəvi tərkibli bir neçə şüşəvari yarımkeçiricinin $\ln \sigma \sim f(1/T)$ asılılığı verilmişdir.

Göründüyü kimi, qarışıq keçiricilik oblastına müvafiq gələn qırılma şüşəvari yarımkeçiricilərdə yoxdur. Bu da az miqdar kənar qarışıqların kristallik yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq xalkogenidli şüşələrin keçiriciliyinə demək olar ki, təsir etmədiyini göstərir.



Şəkil 5.1. Arsen, sürmə, tallium xalkogenidləri ərintilərinin şüşəmələgətmə sahəsi



Şəkil 5.2. Şüşənin keçiriciliyinin temperaturadan asılılığı:

- a) yumşalma sahəsi; 1 – $Tl_2Se_3 \cdot As_2SeTe_2$;
- 2- $Tl_2Se_2 \cdot As_2Se_2Te$; 3 – $Tl_2Se \cdot 5/6 As_2Se_3 \cdot 1/6 Sb_2Se_3$;
- 4 – $3As_2Se_3 \cdot As_2Te_3$

Müxtəlif təcrübi faktlar mayelərdə və xüsusilə şüşələrdə yaxın düzülüşün pozulmadığını göstərir. Ona görə də eyni bir maddədə kristallik və şüşə şəklində elektriki keçirmə, termo e.h.q. və s. kəmiyyətlərin əsaslı surətdə fərqlənməsini (şəkil 5.3 və şəkil 5.4) qarışıqların təsirində axtarmaq daha düzgün olardı. Bu asan kristallaşa bilən $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ tərkibli (tərkib şüşə əmələ gətirmə oblastının sərhəddində yaxındır) şüşəvari yarımkeçiricinin hər iki halda həm çirkli, həm də təmizlənmiş nümunələrinin (cədvəl 5.1-də) elektrik keçiriciliyi qiymətlərinin müqayisəsindən əyani olaraq görünür.

Cədvəl 5.1

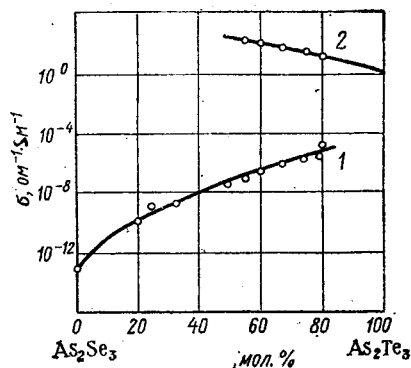
$\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ -nin təmizlik dərəcəsiəndən asılı olaraq xassələrin dəyişməsi

Maddə	Xassə			
	Xüsusi keçiricilik, $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$		Keçiriciliyin tipi	
	Şüşə	Kristal	Şüşə	Kristal
$\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ tə- mizlənənə qədər	$3 \cdot 10^{-6}$	50	p	p
$\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ tə- mizləndikdən sonra	$4 \cdot 10^{-6}$	0,2	p	n

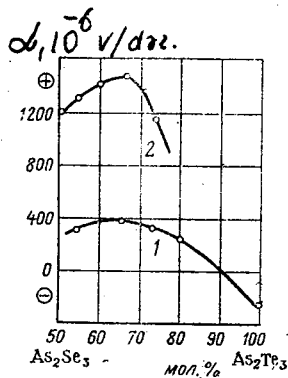
Göründüyü kimi, şüşəvari nümunənin zolaqlı təmizləmə nəticəsində xüsusi elektrik keçiriciliyi çox cüzi dəyişdiyi halda kristallik nümunənininki isə 250 dəfə dəyişir. Yarımkeçirici şüşələrin ən böyük üstünlüklərindən biri məhz kənar qarışıqlara qarşı, həssas olmasıdır. Məsələ burasındadır ki, kristallik yarımkeçiricilərdən kənar qarışıqların təmizlənməsi və lazımi aşqarların vurulması ilə onların xassələrini nizamlamaq olur. Digər tərəfdən, bu əməliyyatların özü böyük texnoloji çətinliklərlə əlaqədardır. Ona görə də, lazımi xüsusiyyətlərə malik olan şüşəvari yarımkeçiricilərin istehsalının maya dəyəri dəfələrlə aşağıdır.

Şüşəvari yarımkəçiricilər

Bu da yaxın gələcəkdə şüşəvari yarımkəçiricilərin kristallikləri texnikanın, kibernetikanın, elektronikanın əksər sahələrindən sıxışdırıb çıxaracağını göstərir.



Şəkil 5.3. As_2Se_3 - As_2Te_3 sistemi üçün keçiriciliyin tərkibindən asılılığı: 1 – şüşə; 2 – kristal



Şəkil 5.4. As_2Se_3 - As_2Te_3 sistemində termo-e.h.q.-nin tərkibindən asılılığı: 1 – kristal; 2 – şüşə

Hal-hazırda oksigensiz şüşəvari yarımkeçiricilərin tətbiq sahələri çox da böyük deyildir. Onlardan optikada və infra qırmızı dalğa oblastında işləyən cihazlarda geniş istifadə edilir. Bir çox oksigensiz şüşələr işığa qarşı həssasdır, yəni işığın təsiri ilə öz xüsusiyyətlərini dəyişir. Onların bu xassəsindən istifadə edərək səs siqnallarını elektrik cərəyanına çevirən televizor trubkaları yaradılmışdır.

Oksigenli şüşəvari yarımkeçiricilər

Xalkogenidli şüşəvari yarımkeçiricilərin kəşfindən sonra müxtəlif tərkibli şüşələrin elektrik xassələri də geniş öyrənilməyə başlandı. Tədqiqatların nəticəsində bəzi oksid şüşələrin də yarımkeçirici olduğu aşkar edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, P_2O_5 və V_2O_5 qarışığına müəyyən dərəcədə müxtəlif metal oksidlərinin vurulması nəticəsində şüşəvari yarımkeçirici almaq mümkündür. Bu sistemdə hər bir oksidin özünün müəyyən rolu vardır: belə ki, P_2O_5 şüşə əmələ gətirən, V_2O_5 sistemə yarımkeçiricilik xassəsi verən oksidlərdir. Burada əlavə edilən metal oksidlərinə isə modifikator deyirlər. Modifikatorların funksiyası şüşə halını stabiləşdirmək və müəyyən dərəcədə elektrik keçiriciliyinin qiymətini dəyişdirməkdən ibarətdir.

Məlum olmuşdur ki, modifikator kimi dövrə sistemin I, II və V qrup metallik elementlərinin oksidlərindən istifadə etdikdə P_2O_5 – V_2O_5 – MeO sistemində şüşə əmələ gətirmə oblastı maksimum qiymətə malik olur. Bu zaman I, II əsas yarımqrup metallik elementlərin atom çəkisi artdıqca onların oksidlərinin modifikator kimi vurulduğu sistemin şüşə əmələ gətirmə oblastı da böyüyür. Əksinə, həmin qrupların əlavə yarımqruplarında metalın atom çəkisi artdıqca şüşə əmələ gətirmə oblastı azalır.

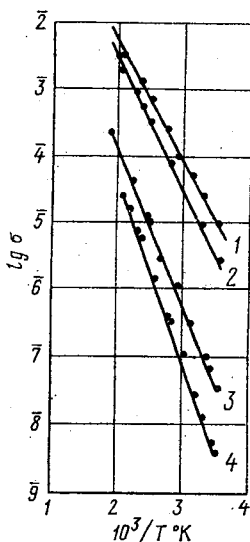
Vanadium və fosfor 5-oksidləri əsasında əmələ gələn oksid şüşələr kiçik özlülük, böyük donma sürəti, az termiki

Şüşəvari yarımkeçiricilər

davamlılığı öz-özünə asan kristallaşma qabiliyyəti ilə fərqlənir.

Modifikator kimi As_2O_3 , Sb_2O_3 və VO_3 oksidlərdən istifadə etdikdə əmələ gələn şüşənin öz-özünə kristallaşma qabiliyyətini, donma sürətini azaldır və şüşənin özlülüyünü artırır.

Vanadium və fosfor 5-oksidləri əsasında alınan şüşələr adi görmə oblastında qeyri-şəffafdırlar, əksinə, onlar infraqırmızı oblasta şəffaf olmaqla 4 m μ dalğa uzunluğunda işığı maksimum buraxma qabiliyyətinə malikdir.

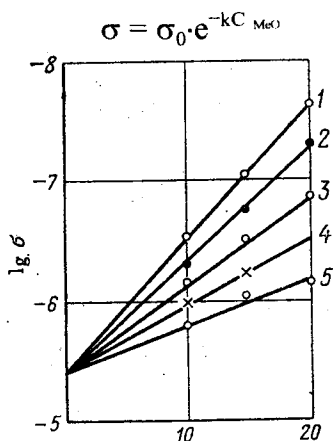


Şəkil 5.5. Pb_2O_5 - V_2O_5 -BaO sisteminə xüsusi keçiriciliyin temperaturdan asılılığı: 1-80 mol% V_2O_5 və 10 mol % BaO; 2-62 mol% V_2O_5 ; 3-52 mol% V_2O_5 və 28 mol% BaO; 4-32 mol% V_2O_5 və 28 mol% BaO

Otaq temperaturunda oksigenli şüşələrin xüsusi keçiriciliyinin qiyməti çox kiçik olub tərkibindən asılı olaraq 10^{-4} – 10^{-12} $\text{om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$ intervalında dəyişir. Bunlarda da

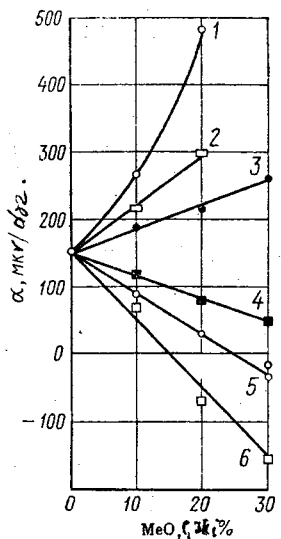
keçiriciliyin temperatur asılılığı eksponentsial xarakterlidir. Şəkil 5.5-də müxtəlif tərkibli $P_2O_5-V_2O_5-BaO$ şüşələrinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı verilmişdir. Şəkil-dən görüldüyü kimi $\lg \sigma = f(1/T)$ asılılığı əyriləri sınımayan düz xəttədən ibarətdir, yəni xalkogenli şüşələrdə olduğu kimi oksigenli şüşələrdə də keçiriciliyin xarakterinə kənar qarışıqlar təsir göstərmir. $P_2O_5-V_2O_5$ əsasında oksigenli şüşəvari yarımkeçiricilərin qadağan olunmuş zolaqlarının eni 0,65-1,2 ev intervalındadır. SiO_2 əsasında olan şüşələrdə isə ion keçiricilik üstünlük təşkil etməklə onların aktivləşmə enerjisi 1,1-1,2 ev-dur.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi $P_2O_5-V_2O_5$ əsasında alınan şüşələrə əsas yarımkeçirici xassəni V_2O_5 verir. Sistemdə V_2O_5 -in miqdarı çoxaldıqca keçiriciliyin qiyməti də artır. Əksinə V_2O_5 miqdarı azaldıqca və modifikatorların qatılığı artdıqca şüşənin xüsusi keçiriciliyi ekpotensial olaraq kiçilir:



Şəkil 5.6. Oksidli şüşələrin elektrikeçiriciliyinin temperaturdan asılılığı. 1-BaO; 2- Fe_2O_3 ; 3-CdO; 4- Ag_2O ; 5- Li_2O

Burada σ - başlanqıc tərkibdə xüsusi keçiricilik; k-metalın təbiətindən asılı olan sabit kəmiyyət; $C_{MeO} - V_2O_5$ -in əvəzinə sistemə vurulan metal oksidinin (modifikatorun) qatılığıdır. Qeyd etdiklərimizi əyani olaraq şəkil 5.6-da görmək olar. Şəkildə P_2O_5 -in miqdarı sabit qalmaq şərtilə: V_2O_5 -in tədricən MeO ilə əvəz etdikdə elektrik keçiriciliyinin qiymətinin azaldığı göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, modifikator kimi II qrup metal oksidindən istifadə edilməsi şüşənin elektrik keçiriciliyinin tərkibindən asılı olaraq daha sürətlə azalmasına səbəb olur. Bundan başqa, eyni qrupun əsas yarımqrup elementlərinin oksidləri nisbətən keçiriciliyin qiymətini daha da aşağı salır.



Şəkil 5.7. MeO saxlayan oksidli şüşələrin MeO-dən asılı olaraq termo-e.h.q. asılığı (P_2O_5 sabit qalmaqla).

1- Fe_2O_3 ; 2- Li_2O ; 3- ZnO ; 4- Ag_2O ; 5- CuO ; 6- Sb_2O_3

Oksigenli yarımkəçirici şüşələrin termo e.h.q.-nin işarəsi və eləcə də qiyməti tərkib elementlərinin nisbətindən və şüşənin daxili kimyəvi təbiətindən asılı olub, 20-200°C intervalda demək olar ki, temperaturdan asılı deyildir. Şəkil 5.7-dən göründüyü kimi, P_2O_5 – V_2O_5 –MeO sisteminə vanadium 5-oksidi tədricən 30%-ə kimi MeO-i ilə əvəz edilməsi nəticəsində termo e.h.q.-nin qiyməti tərkibdən asılı olaraq, demək olar ki, xətti olaraq ya azalır, ya da artır. Birinci halda termo e.h.q.-sıfırdan keçərək mənfi qiymətlər alır. Metal oksidləri əlavə edərkən termo e.h.q.-nin belə dəyişməsi, həmçinin elektrik keçiriciliyinin kəmiyyətə azalması oksigenli şüşələrdə keçiriciliyin qarışıq elektron-deşik mexanizmi ilə baş verdiyini göstərir. Belə ki, şüşənin tərkibinin kəmiyyət və keyfiyyətə dəyişməsi elektron və deşiklərin yürüklüklərinin nisbətini də dəyişdirir.

Şüşəvari yarımkəçiricilər, maye yarımkəçiricilərdə olduğu kimi, kristallik yarımkəçiricilərdən fərqli olaraq uzaq düzəlişə malik deyildir. Buna görə də, onlarda qarışıqların təsiri mexanizmini, eləcə də bir çox xarakterik kəmiyyətləri zolaq nəzəriyyəsi ilə izah etmək olmaz. Çünki kvant mexanikasının nəticələrinə əsaslanan zolaq quruluşu nəzəriyyəsinin çıxarılmasında maddələrin kristal quruluşu, yəni uzaq düzülüş əsas götürülmüşdür. Qeyri-kristallik yarımkəçiricilərdə keçiriciliyin eləcə də bir çox hadisələrin səbəbini akademik A.F.İoffenin dediyi kimi molekul daxili və molekullar arası əlaqənin kimyəvi xarakterinə, yəni yaxın düzülüşlə izah etmək lazımdır. Digər tərəfdən məlumdur ki, kimyəvi rabitə daha ümumi anlayış olub bir çox fiziki xassələri izah etməklə yanaşı kristal quruluşunun mümkün formalarını da izah edir, yəni aləmin makroxassələri atomlarda elektronların vəziyyətindən, digər atomlarla qarşılıqlı təsir zamanı elektron buludunun yer dəyişmə xarakterindən asılıdır.

5.2. Maye yarımkeçiricilər

Texnikanın artan tələbatını ödəmək məqsədilə son zamanlar kristallıq, şüşəyəbənzər yarımkeçiricilərlə yanaşı, üzvi, eləcə də maye yarımkeçiricilər də geniş tətbiq olunur. Maye yarımkeçiriciləri bəzən «yarımkeçirici ərintilər» də adlandırılır. Məsələ burasındadır ki, bərk halda yarımkeçiricilik göstərən bir çox maddələr əriyib maye olduqda da bu xassəsini saxlayır.

İlk dəfə Rekel bərk maddələri, əriyərkən elektrik xassələrini dəyişmə xarakterinə görə siniflərə ayırmışdır. Onun klassifikasiyasına görə yarımkeçiricilərin əridilməsi zamanı iki hal ola bilər.

- 1) yarımkeçirici (bərk) → yarımkeçirici (maye);
- 2) yarımkeçirici (bərk) → matel (maye).

Bundan başqa yarımkeçirici (bərk) → yarımkeçirici (maye) → metal (maye) keçidi də mümkündür. Axırınıca aralıq keçid kimi baxılır və ərimiş maddə müəyyən temperatur intervalında özünün əvvəlki xassəsini saxlayır, sonra «metala» çevrilir. Germanium, silisium, tellur və $A^{III}B^V$ tipli yarımkeçiricilər bu növ maddələrdir. Birinci tip keçidə isə Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Cu_2S , Ga_2Se , $CdTe$, $ZnTe$ və s. aiddir. Bu zaman elektrik xassələrinin dəyişməsi maye və bərk fazada kimyəvi rabitənin təbiətinin dəyişməsilə izah edilir. Məsələn, maye fazada yarımkeçirici xassəsinin qalmasını Ragel mayelərdə yaxın düzlülüşün mövcudluğu ilə izah edir, yaxın düzlülüş dedikdə kiçik həcmdə kristallara aid olan nizamlı düzlülüşün saxlanması nəzərdə tutulur. Ona görə də mayədə atomların nizamlı yaxın düzlülüşlərinin qalması nəticəsində kristala aid xassələr müəyyən dərəcədə saxlanılır. Mayələrin özünə məxsus xüsusiyyətlərilə əlaqədar olaraq, onlarda xassə tam kristaldakı kimi deyil, müəyyən kəmiyyət dəyişiklikləri ilə baş verir. Belə ki, müxtəlif aqreqat hallarında müəyyən dərəcədə kimyəvi rabitə enerjisi və hətta təbiəti də fərqlənir.

Görkəmli sovet alimi, yarımkeçiricilər fizikasının banisi akademik İoffenin qeyd etdiyi kimi, maddələrin xassələri ilk növbədə molekulun quruluşu və ondakı kimyəvi rabitənin xarakterindən asılıdır. Doğrudan da, əriyərəkən molekulda kimyəvi rabitə əsaslı surətdə dəyişməzsə, maddənin əvvəlki xassələrinin müəyyən dərəcədə saxlanacağını gözləmək olar.

İkinci növ keçid, yəni yarımkeçirici (bərk) → metal (maye) keçidi zamanı isə yaxın düzülüş pozulmaqla yanaşı kimyəvi rabitənin təbiəti əsaslı surətdə dəyişir. Belə maddələrin elektrik keçiriciliyi ərimə temperaturunda sıçrayışla çoxalır və keçiriciliyin temperaturdan sonrakı asılılığı əsasən metallik xarakterli olur (şəkil 5.10). şəkildə göstərilən $A^{III}B^{IV}$ tip birləşmələrin ərimə temperaturunda maye və bərk fazaların elektrik keçiriciliyinin qiyməti cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 6.2.

$A^{III}B^{IV}$ tip birləşmələrinin ərimə temperaturunda maye və bərk fazalarda elektrik keçiriciliyi

Birləşmə	Bərk $\text{sm}^{-1}, \text{sm}^{-1}$	Maye sm, sm	Maye/Bərk
AlSb	~ 160	~9900	~60
GaSb	~ 280	~10600	~ 40
InSb	~2900	~10000	~ 3,5
GaAs	~300	~7900	~26
InAs	~3600	~6800	~1,9

Cədvəldən göründüyü kimi, eyni tip birləşmələrə kationun $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$ sırasında daha ağır atomla əvəz olunması bərk və maye haldakı elektrik keçiriciliyi fərqi (ərimə temperaturunda) azaldır. Bu da məsələn, $\text{AlSb} \rightarrow \text{GaSb} \rightarrow \text{ZnSb}$ sırası boyunca birləşmələrdə metallıq xassələrinin, yəni bərk halda elektrik keçiriciliyinin çoxalması ilə izah edilə bilər. Ümumiyyətlə, ərimə temperaturunda elektrik keçiriciliyi sıçrayışının ədədi qiyməti

maddənin bərk və maye halda metallaşma dərəcəsiindən asılıdır. Ona görə də sıçrayışın ədədi qiymətinə maddənin əriyərkən yaxın düzülüşünün pozulması, eləcə də kimyəvi rabitənin dəyişmə dərəcəsi haqqında ümumi də olsa fikir söyləmək olar.

Eyni tip birləşmələrin analoji sırasında (məs., $\text{GaSb} \rightarrow \text{GaAl}$; $\text{ZnSb} \rightarrow \text{ZnAs}$) elementin daha yüngül anionla əvəz edilməsi nəticəsində elektrik keçiriciliyinin sıçrayışlı dəyişməsi bir qədər başqa xarakterlidir. Yəni bu zaman, əksinə olaraq, sıçrayışının qiyməti azalır. Yəqin ki, bunun səbəbi birləşmələrdəki ionluq dərəcəsiindən asılıdır. Doğrudan da III qrup elementlərinin arsenidlərində ionluq dərəcəsi stibitlərindəkinə nisbətən çoxdur.

Ərimə zamanı kristallik strukturunun pozulması ilə əlaqədar olaraq, silisium, germanium, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ kimi birləşmələrdə xüsusi çəki kəskin artır. Bu da kovalent əlaqənin doymuşluq və xassələrinə zidd olan haldır. Buradan belə nəticə çıxartmaq olar ki, bu maddələrdə eləcə də yarımkəçirici (bərk) $\rightarrow$ metal (maye) xarakterli keçidə malik olan maddələrdə ərimə zamanı kovalent əlaqələrin payı kəskin azalır. Bu növ birləşmələrdə ionluq dərəcəsi çoxaldıqca əridikdə xüsusi çəkinin böyüməsi də azalır. Məsələn, ZnTe , CdTe ərintilərinin xüsusi çəkisi bərk haldakından cüzi fərqləndiyindən, eləcə də elektrik keçiriciliyinin maqnit həssaslığı və s. ərimə temperaturunda o qədər də çox artmaması göstərir ki, $\text{A}^{\text{II}}\text{Te}$ tip birləşmələrdə ərimə zamanı kimyəvi rabitənin xarakteri $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ tip birləşmələrinkindən az dəyişir. Bu hal ionluq dərəcəsi daha çox olan $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ tip birləşmələrdə, məsələn, CuI -də daha aydın görünür. Xüsusi çəkiyə gəldikdə isə $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ birləşmələrinin əksinə, ərimiş CuI xüsusi çəkisi bərk haldakından 9% azdır. Digər tərəfdən, məlum olduğu kimi, ərimə zamanı vakansiyaları eləcə də molekullar arası məsafələr böyüyür. Yəni ərimə zamanı xüsusi çəkinin

azalması daha normal haldır: əsl maye yarımkeçiricilərdə bu qanunauyğunluq ödənilir. Maye yarımkeçiricilərin digər xüsusiyyətlərindən biri ərimə temperaturundan sonra maqnit həssaslığının artması (sıçrayışla), termo e.h.q. əmsalının azalmasıdır.

Elektrik keçiriciliyinin qiymətinin maye fazada cuzi dəyişmələrinə görə $A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələr daha maraqlıdır. Müqayisə üçün onların hər iki aqreqat halında keçiriciliklərinin qiyməti cədvəl 5.3-də verilmişdir.

Cədvəl 5.3

Birləşmə	$\sigma_b \cdot 10^{-3}, \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$	$\sigma_m \cdot 10^{-3}, \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$	$\sigma_{\text{maye}}/\sigma_{\text{börk}}$
GaTe	~2,40	~2,60	~0,92
SnTe	~1,44	~1,80	~0,80
PbTe	~0,42	~1,52	~0,28
PbSe	~0,30	~0,45	~0,67
PbS	~0,25	~0,22	~1,14

5.3. Üzvi yarımkeçiricilər

Son zamanlar yarımkeçirici xassəli yüksək molekullu üzvi birləşmələrin sintezinə elm və texnikanın artan tələbatı ilə əlaqədar olaraq geniş fikir verilir. Bu məqsədlər üçün sintez edilən yüksək molekullu birləşmələrin termiki davamlı, çətin yanan olması ilə yanaşı yarımkeçirici və maqnit, eləcə də bir çox kompleks fiziki xassələri özündə cəmləşdirməsi əsas məsələdir.

Üzvi yarımkeçiricilər öz quruluşlarına görə iki üç qrupa bölünürlər: alçaq molekullu üzvi birləşmələr, molekulyar komplekslər və polimerlər.

Üzvi birləşmələrin yarımkeçirici xassələri göstərməsi və, ümumiyyətlə, elektriki keçirməsi onlardakı ikiqat (çoxqat) rabitələrin miqdarı və molekulun spesifik quruluşu ilə əlaqədardır. sp^3 hibrid orbitalları hesabına doymuş üzvi birləşmələrdə hər bir karbon atomu yalnız σ rabitələri ilə

əlaqəyə girir. Doymamış üzvi birləşmələrdə isə C-C arasında σ əlaqəsindən başqa qantelvari p orbitalının hər iki ucu vasitəsilə örtülmüş rabitə, yəni π rabitəsi də yaranır. Rabitəsində əlaqədə iştirak edən elektron buludu sıxlığının maksimum qiyməti atomları birləşdirən ox üzərində deyil, ondan kənarlarda yerləşir, yəni bu cür elektron buludları karbon atomları tərəfindən nisbətən zəif cəlb edilir. Belə ki, birqat rabitənin yəni σ -rabitəsinin enerjisi 62,77 kkal/mol, π -rabitəsinin enerjisi isə 38,39 kkal/mol-dur. Məlumdur ki, elektromənfiliyi müxtəlif olan atomlar polyar əlaqə yaradır. Karbohidrogenlərdə π -əlaqəsinin polyarlaşma dərəcəsi σ - əlaqəsindəkindən çoxdur. Bundan başqa əgər π rabitələri karbohidrogen zəncirində növbələnersə, yəni $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ olarsa, o zaman p(π)-elektron buludları bir-birini örtərək molekul boyunca kəsilməz energetik müstəvilər əmələ gətirir. Bu növ molekulun əsas özəyini əhatə edən elektron örtüyünün hesabına müxtəlif rabitələrin qiymətləri müəyyən dərəcədə bərabərləşir. Aromatik karbohidrogenlərdə bir və ikiqat rabitələrin uzunluqlarının bərabərləşməsi daha güclüdür.

Növbələnmiş π -rabitələri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olur və bu zaman yaranan elektron buludu molekula bir çox xüsusiyyətlər verir. Məsələn, bu cür molekullar yüksək birləşmə, polimerləşmə reaksiyalarına girməklə yanaşı; mütəhərrik daha böyük və delokalizə olunmuş π - elektronları hesabına elektriki də (müəyyən şəraitdə) keçirirlər. Ona görə tərkibində bu növ əlaqələr olan üzvi birləşmələr: antrasen, karogen, ftalosianin, fuksin, radomin və s. kristallik şəkildə nəzərə cərpacaq dərəcədə elektriki keçirir. Benzolda π -elektronları tam delokalizə olduğundan və molekul boyu sərbəst hərəkət etdiyindən, benzolu ifrat keçiricilərdə müqayisə etmək olar. Lakin bərk və maye benzol bütövlükdə izolyatordur. Bunun səbəbi elektronun bir molekuldan

digərinə keçməsi üçün lazım olan enerjinin böyük olması ilə izah edilir. Bu hal əksər üzvi birləşmələrə də aiddir.

Doymamış növbəli ifrat rabitəli üzvi birləşmələrdə elektronların valent zonasından keçiricilik zonasına keçməsi üçün lazım olan enerji böyük deyildir. Bu növ maddələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı yarımkeçirici xarakterlidir. Aşağı molekullu yarımkeçiricilər elektrik müqaviməti çox böyük kəmiyyətdir. Bundan başqa, termiki qadağan olunmuş zolağın eni doymamış karbohidrogenlərdəki π - elektronların sayından asılıdır. Göründüyü kimi, qadağan olunmuş zolağın eni π - elektronların sayı artdıqca azalır.

Aromatik karbohidrogenlərin əsasında yaranan molekulyar kompleks üzvi birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin qiyməti alçaq molekullu üzvi birləşmələrinə nisbətən böyükdür. Bunun səbəbini molekullar arası qüvvənin xarakteri ilə izah edirlər. Burada Van der Vaals qüvvələrindən fərqli olaraq molekullar arası qüvvənin təbiəti əsasən molekulların quruluşundan asılıdır. Molekulyar kompleks üzvi birləşmələrdə molekullar arası qarşılıqlı təsir zamanı elektron buludunun sürüşməsi baş verir ki, bu da molekulların yüklənməsinə səbəb olur. Bəzən bu növ molekullara kimyəvi birləşmə kimi baxırlar. Burada aromatik karbohidrogenlər özlərini π - orbitallarının əmələ gətirdiyi delokalizə olunmuş elektronların hesabına donor kimi aparır. Akseptor isə I_2 , Br_2 , tetrasian – etilen $C_2(CN)_4$, tetrasian – dimetan $C_6H_4C_2(CN)_4$ və s. elektrona həris molekullar götürülə bilər. Aromatik karbohidrogenlərdə NH_2 qurupunun olması, onların donorluq xassəsini daha da genişləndirir. Aromatik karbohidrogenlərin məsələn, antrasenin qələvi metallarla əmələ gətirdiyi $ArM_x (0 < x < 2)$ tipli kompleks birləşmələr komplekslərdə də maraqlı xüsusiyyətlərə malikdir. Əksərən molekulyar komplekslərdə molekulların nisbəti dəyişkən olur. Onlar əsasən kristallik maddələrdir. Molekulyar komplekslərin otaq temperaturunda elektrik

müqaviməti çox geniş intervalda (10^{15} om·sm-dən 10^{-2} om·sm-ə kimi) dəyişir. Onların müqavimətinin temperatur asılılığı $\rho = \rho_0 e^{E/kT}$ tənliyinə tabe olur və $\ln \sigma$ -nın $1/T$ -dən asılılıq əyrisi əsasən iki qırıq xətdən ibarətdir. Piren $2I_2$ -nin $\ln \sigma = f(1/T)$ əyrisi molekulyar komplekslər üçün xarakterikdir.

Müxtəlif molekulyar komplekslərin termiki qadağan olunmuş zolaqlarının eni 0 – 1,5 ev intervalında dəyişir. Bu növ komplekslərdə yürüklüyün qiyməti sıfıra yaxındır. Bu da donor və akseptor molekulaların elektron buludlarının bir-birini örtməsi və beləliklə elektronlarının güclü lokalizə olunması ilə izah edilə bilər. Molekulyar komplekslərdə cütləşməmiş (spinə görə) elektronların sayı 10^{19} – 10^{18} sm⁻³ tərtibində olur. Əgər bu cür elektronların özlərini yük daşıyıcı kimi apardığını nəzərə alsaq, onda $\sigma = enu$ tənliyinə görə u -nun 10^{-2} sm²/v·san tərtibində olacağını hesablamaq olur ki, bu da təcrübədə təqribən də olsa təsdiq edilir.

Yarımqeçirici polimerlər molekulyar quruluşlarının spesifik xüsusiyyətlərilə əlaqədar olaraq bir çox üstünlüklərə malikdir. Belə ki, polimer maddələr bərkliyi və deformasiya etmə qabiliyyətinə görə bərk və maye maddələr arasında yerləşir. Bundan başqa polimer məhlullar yüksək özlülüyə və müxtəlif anomaliyalara malik olması ilə fərqlənir. Onlarda molekulaların uzun zəncir şəklində düzülməsi və bu zəncirlər arasında yeni rabitələrin yaranması onların mexaniki xassələrində də anizotropluğa səbəb olur. Polimer yarımqeçiricilərin sintezində bu xüsusiyyətdən geniş istifadə olunur. Bu zaman zəncirdə ikiqat rabitələrin qalması, daha doğrusu növbələnmiş π - əlaqələrin olması polimerin elektriki keçirməsinə səbəb olur. Molekulun quruluşu, qarşılıqlı təsirdə olan (yəni növbələnmiş) π - əlaqələrinin çoxluğu, kənar qarışıqlar və termiki işləmə elektrik keçiriciliyinin qiymətinə təsir edir. Üzvi birləşmələrdə yarımqeçiriciliyin

qiyməti həmçinin elektronlar atomlar arasındakı cazibə qüvvəsindən də asılıdır. Ona görə də, çox zaman polimer zəncirində xarici elektronları nisbətən zəif cəzb edən atomlar:məsələn, azotun olması elektrik keçiriciliyini çoxaldır. Zəncir daxilində ayrıca – əlaqəsinin (izolə edilmiş) olması, demək olar ki, polimerin keçiriciliyinə təsir etmir. Bundan başqa keçiricilik ikiqat rabitənin yerdəyişməsilə də əlaqədar olduğundan yarımkeçirici polimer sintez edən zaman yuxarıdakı şərtlərlə yanaşı bunu da nəzərə almaq lazımdır, yəni növbəli ikiqat rabitəli tsiklik molekulların polimerdə iştirakı vacibdir.

ÜMUMİ ƏDƏBİYYAT

Абдуллаев Г.Б., Искендер-заде З.А. Некоторые вопросы физики электронно-дырочных переходов. Изд-во «Элм», Баку, 1971.

Abdullayev H.B. Axundov, Q.Ə. Yarımkeçiricilər. Azərb. SSR EA-nın nəşriyyatı. Bakı, 1961.

Абрикосов И.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. Изд-во «Металлургия» М., 1967.

Алиев М.И. Теплопроводность полупроводников. Изд-во АН Азерб.ССР, Баку, 1963.

Axundov Q.Ə., Əliyev M. Yarımkeçiricilər. Azərnəşr. Bakı. 1966.

Блекмор Д.Ж. Статистика электронов в полупроводниках. Изд-во «Мир». М., 1964.

Виноградов В. Основы электронной и полупроводниковой техники. Изд-во «Энергия». М., 1972.

Babanlı M.B., İlyashlı T.M., Sadıqov F.M., Yusibov Y.Ə. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları: Bakı, Bakı universitetinin nəşriyyatı, 2002, 250 s.

Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, Л., 1963.

Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. Изд-во «Советское радио», М., 1968.

Данлеп У. Введение в физику полупроводников. Изд-во Л., М., 1959.

Иоффе А. Физика полупроводников. Изд-во АН СССР. М., Л., 1957.

Киреев П.С. Физика полупроводников. Изд-во «Высшая школа». М., 1969.

Медведева.Е.С. Халькогениды элементов III^B подгруппы периодической системы. Изд-во «Наука», М.,1968.

Əliyev Ö.M., Sadıqov F.M., Əbilov Ç.İ. Yarımkəçiricilərin kimya və texnologiyası praktikumu. Bakı, Bakı universitetinin nəşriyyatı, 1996, s. 187

İlyasov T.M., Sadıqov F.M., Eynullayev A.B., Yusibov Y.Ə. Fiziki-kimyəvi analiz praktikumu. Bakı, Bakı universitetinin nəşriyyatı, 1999, s. 208

Метфесел З.,Маттио Д. Магнитные полупроводники. Изд-во «Мир»,М.,1972.

Мирдел Г. Электрофизика. Изд-во «Мир», М.,1972.

Могилевский Б.М., Удновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. Изд-во «Наука». Главная редакция физико-математической литературы. М., 1972.

Некрасов Б.В. Курс общей химии. Изд-во Госхимиздат., М.,1963.

Новые полупроводниковые материалы. Под редакцией П.Г. Рустамова. Изд-во «Элм», Баку,1972.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия 1,2,3 части, Изд-во «Мир», М,1969.

Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд-во «Высшая школа», М., 1968. Полупроводники. Под.ред. Хеннэя. ИЛ., 1962.

Раусон Г. Неорганические стеклообразные системы. Изд-во «Мир», М., 1970.

Рустамов П.Г. Халькогениды галлия. Изд-во АН Азерб. СССР. Баку, 1968.

Смит Р. Полупроводники. ИЛ., 1962.

Снэттер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Изд-во «Мир», М., 1969.

Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. Изд-во «Советское радио», М., 1967.

Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. Изд-во «Высшая школа», М., 1965.

Uqay Y.A. Ümumi kimya (ruscadan tərcüməsi, tərcüməçi D.M. Babanlı) Bakı, Bakı universitetinin nəşriyyatı; 2003, s. 300

Физика металлов. Электроны. Под редакцией. Дж. Займана. Изд-во «Мир», М., 1972.

Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос). Изд-во «Наука», М., 1969.

Харрисон У. Теория твердого тела. Изд-во «Мир», М., 1972.

Хилсум К., Роуз-инс А. Полупроводники типа $A^{III}B^{V}$. Изд-во ИЛ, М., 1963.

Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнера. ИЛ., 1961.

Хюккел. Химическая связь. Изд-во ИЛ, М., 1960

Цидельковский. Электроны и дырки в полупроводниках. Изд-во «Наука», М., 1972.

Шалабутов Ю.К. Введение в физику полупроводников. Изд-во «Наука», Л., 1969.

Шульце Г. Металлофизика. Изд-во «Мир», М., 1971.

Əfəndiyev H.X., Rüstəmov P. H., Qarayev Z.Ş. Nadir elementlərin kimyasına giriş. Azərnəşr, Bakı, 1964.

I fəslə aid ədəbiyyat

Агеев Н.В. Природа химической связи в металлических сплавах. Изд-во АН СССР, М., 1947.

Басанов С.С. Электроотрицательность и химическая связь. Изд-во Сиб. Отд. АН СССР, Новосибирск, 1962.

Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1955.

Волькенштейн Ф.Ф. Электропроводность полупроводников. ГИТТЛ, М.-Л., 1947.

Всилов Я.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. ГИТТЛ, М., 1955.

Зейту Ф. Современная теория твердого тела. ГИТТЛ, М.-Л., 1949.

Иоффе А.Ф. ЖТФ, 27, 6, 1153 (1957).

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. ГИТТЛ, М., 1957.

Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1960.

Коттрелл Т. Прочность химических связей. Изд-во ИЛ., 1956.

Крестовников А.Н., Уфимцев В.Б., Пелевин О.В., Егорин В.В. ДАН СССР, 6, 1365 (1970).

Логачев Ю.А., Мойжес Б.Я. Извес. АН СССР. Неорганические материалы. 6, 10, (1970).

Лужная Н.П., Никольская Г.Ф., Ковалева И.С. Извест. АН СССР. Неорганические материалы. 2, 8, 1390 (1966).

Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ., 1950. Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. Изд-во Ужгород, 1970.

Пайерес Р. Квантовая теория твердых тел. ИЛ., 1956.

Паулинг Л. Природа химической связи. Изд-во Госхимиздат, М.-Л., 1947.

Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.-Л., 1951.

Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи. Сб. статей. Изд-во ИЛ., М., 1960.

Райс О.К. Электронное строение и химическая связь. И.Л., 1949.

Сыркин Я.К. Усп. хим. 28, 8, 903, (1959).

Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул. Изд-во Госхимиздат, М.-Л., 1946.

Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, М.-Л., 1950. Журнал ВХО, 5,5 (1960).

Шокли В. Теория электронных полупроводников. И.Л., 1953.

Эванс Р.К. Введение в кристаллохимию. Изд-во. Госхимиздат, М.-Л., 1948.

Эйринч Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. Изд-во ИЛ., 1948.

Houston W.V. Phys. Rev., 85, 4, 743, 1952.

Pritchard H.O., Skinner H.A. Chem. Rev., 65, 4, 743, 1952.

Scubert K.Z. Metallkunde, 43, 1, 1, 1952.

II fəslə aid ədəbiyyat

Борщевский А.С. Третьяков Д.Н. ФТТ, 1, 9, 1483, 1959.

Борщевский А.С. Тройные полупроводники $A^{II}B^{IV}C_2^V$ и $A^{II}B^{III}_2C_4^{VI}$. Изд-во «Щтинца», Кишинев, стр. 39, 1972.

Веншинский С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов. Изд-во ГИТТЛ, М.-Л., 1944.

Вигдорович В.К., Нашельский А.Я. Успехи химии. 33, 9, 1085, 1964.

Гаджиев С.Н., Наджафов Ю.Б., Шарифов К.А. Изв. АН Азерб. СССР сер. физ.-мат. и тех. наук, 5, 51, (1961).

Зыков А.М., Олейников Ю.Г. ЖНК, 19, 9, 1590, (1974).

Качество материалов для полупроводниковой техники, труды коллоквиума. Металлургиздат, М., 1959.

Коренман И.М. Успехи химии. 28, 6, 772, 1959..

Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. ГИТТЛ, М., 1953.

Ляликов Ю.С. Физико – химические методы анализа. Госхимиздат, М., 1960.

Нашельский А.Я. Основы зонной плавки. Изд-во Гиредмета, М., 1962.

Новое в получении монокристаллов полупроводников. ИЛ., 1962.

Петров Д.А. Изв.АН СССР, ОТН, 11,82, 1956.

Процессы поста и выращивании монокристаллов. ИЛ., 1963.

Ифани В.Д. Зонная плавка. Metallurgizdat, М., 1960.

Риз А. Химия кристаллов с дефектами. ИЛ., 1956.

Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Докл. АН Азерб. СССР, 20,9, 1964. Технология полупроводниковых материалов. Оборонгиз, 1961.

Чистые металлы и полупроводники. Metallurgizdat, М., 1959.

Шашков Ю.М. Metallurgia полупроводников. Metallurgizdat, 1960.

Шеффер Г. Химические транспортные реакции. Изд-во «Мир», М., 1964.

Шелимова Л.Е., Джобуа З.У., Абрикосов Н.Х. Изв АН СССР. Неорганические материалы.9, 7, 1973.

Элементарные процессы роста кристаллов. ИЛ., 1959.

Fischer A.Z. Naturforsch, 132, 2, 105, 1958.

Foibert O.G. Halbleiterprobleme, 5, 540, 1960.

Folberth O.J. Phys. Chem. Solids, 7, 295, 1956.

Hant A., Cali I.P., Thompson H.D. analyt. Chem. 28, 1867, 1956.

Heller W.Z. angew. Phys., 11, 346, 1959.

Huldt L. Phys. Rev., Letters, 2, 3, 1959.

Hessler F.R. Naturforsch., 13a, 295, 1958.

Lorenz M.R. J. Appl. Phys., 33, 3304, 1962.

Metallurge of elemental and compound Semiconductors, Proc. Metall Soc. Conf., vol. 12, 1961.

Nitsche R. Fortschr. Miner., 44, 231, 1967.

Smits F.M. Bell Syst Techn. 1, 37, 711, 1958.

III fəslə aid ədəbiyyat.

Аббасов А.С., Мамедов К.Н Изв. АН СССР, сер. физ. техн. и матем. наук, 3, 142, 1970.

Абрикосов Н.Х., Глазов В.М., Лю Чжень-юань. ЖНХ, 7, 4, 931, 1962.

Бережной А.С. Кремний и его бинарные соединения. Изд-во АН УССР, Киев, 1961.

Болховитянов, Строителев. Сб. «Процессы роста крист. и пленок полупроводников», Новосибирск, стр. 360, 1970.

Боем Е.А., Химия редких элементов, 1, 121, 1954.

Бор Сб. трудов конференции по химии бора и его соединений. Госхимиздат, М., 1958.

Блум А.И., Горюнова Н.А. ДАН СССР, 75, 3, 367, 1950.

Васенин Ф.И., ФММ, 3, 2, 360, 1956.

Вещества высокой чистоты и реактивы. Сб. статей, Госхимиздат, М., 1959.

Вигдорович В.Н., Ивлева В.С., Краль Л.Я. Изв. АН СССР, ОТН, металлургия и топливо, 1, 44, 1960.

Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 2^{го} совещания по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР М., 1957.

Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 3^{го} совещания по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, М., 1959.

Германий. Сб. статей. ИЛ, 1955.

Горюнова Н.А. ДАН СССР, 76, 1, 51, 1956.

Горюнова Н.А. Крадилова Л.В., Соколова В.И.,
Соколова Е.В. ЖПХ, 33, 6, 1409, 1960.

Донецкий В.Ч., Соболев В.В. Изв. АН СССР, журн.
Неорган. Материалы, 7, 4, 570, 1971.

Джонсон О. Успехи химии, 25, 1, 105, 1956.

Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия
германия и кремни. Госхимиздат, М., 1963.

Жузе В.П., Полупроводниковые материалы, сер.
«Полупроводники», вып. 17, л, 1957.

Кировский Г.И., Мануйлов М.А. Физическая химия и
химия кремния. Госхим. М., 1957.

Красюк Б.А., Грибов А.И. Полупроводники-германий
и кремний. Металлургиздат, М., 1961.

Кудрянцев А.А. Химия и технология селена и теллура,
Из-во «Высшая школа» М., 1961.

Лю Цинь-хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В. ДАН
СССР, 152, 6, 1335, 1963.

Наследов Д.Н. Изв. Военной электротехнической
академии РККА и Буденного, вып. 20, 77, 1939.

Наследов Д.Н. Малышев е.к. ЖТФ, 15. 1-2, 42, 1945.

Наследов Д.Н., Малышев Е.К. Е.К. Тр.ВКАС, вып. 14,
119, 1947.

Неорганические полимеры. Сб. статей, ИЛ, 1961.

Новое в получении монокристаллов полупровод-
ников. ИЛ, 1962.

Новоселова А.В., Пашинкин А.С., Меньков А.А.,
Гольденберг А.А. Изв.вузов, сер. «Химия и химическая
технология», 9, 1958.

Петров Д.А., Бутов В.А., Гильянова Н.Г. ЖНХ, 4, 9,
1970, 1959.

Пинкер З.Г., Журнал струк.химии, 1, 2. 238, 1960.

Проблемы физики полупроводников. Сб. статей, ИЛ, 1957.

Поверхностные свойства полупроводников. Сб. статей, Изд. АН СССР, 1962.

Полупроводниковые материалы. Сб, статей, ИЛ, 1954.

Процессы роста и выращивания монокристаллов. ИЛ, 1963.

Сурьма. Сб. статей, ИЛ, 1954.

Технология полупроводниковых материалов. Оборонгиз. 1961.

Торонов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. Госхимиздат., М., 1957.

Угай Я.А., Маршакова Т.А., Гончаров Е.Г. ЖНХ, 8, 1, 177, 1963.

Угай Я.А., Хухрянский Ю.П., ФТТ, 6, 1, 3, 1964.

Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И., Нисельсон Л.А., Петрусевич И.В., ЖНХ, 5, 1, 226, 1960.

Хансен М., Андерко К. Структуры бинарных сплавов. Метал. изд.

Чистые металлы и полупроводники. Metallurgizdat. М., 1959.

Шашков Ю.М., Металлургия полупроводников. Мет. Изд. М., 1960.

Электрофизические свойства германия и кремния. Изд-во Сов. Рад. М., 1956.

Юхтанов Д.М., Производство селена и теллура. Мет. Изд., 1959.

Austin I.G., Wolfe R. Phys. Soc. B69, 329, 1956.

Dusterhofer H., Fritze G., Iinf R. Phys. Status Solidi. 1, 1, 12, 1961.

Echort F. Ann. Phys., 17, 23, 84, 1956.

- Ewald A.W., Tufton O.N. Jor.Phys. and Chem. Solids. 8, 523, 1959.
- Giessen B., Vogel R.Z. Metallkunde, 50, 274, 1959.
- Jounson O.H. Chem. Rev. 51, 3, 431, 1952.
- Keyes L.W. Phys. Rev. 92, 3, 580, 1953.
- Klemm W., Klemm Z.Z. Anorg. Chem. 2565, 244, 1948.
- Krebs H. Schultze-Gebhardt F., Trees R. Zor. Anorg. Chem., 282, 1, 177, 1955.
- Nielsen S., Heritage R.I. Jor. Elecktrochem. Soc. 106, 1, 33, 1959.
- Penning P. Philtps. Res. Red. 13, 17, 1958.
- Ratz K. Monatsber.Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, 1, 5, 290, 1959.
- Rell E.M. Jor. Phys. Chem. Solids. 3, 74, 1957.
- Ruhle W., Breuninger K., Pilkuhu M., Jukowets W.J. Phys. status solidi. 12, 1, 169, 1972.
- Rosner O.Z. Metallkunde, 48, 3, 137, 1957.
- Sangster R.C., Maverick E.F., Croutch M.Z., Jor. Elecktrochem. Soc. 104, 5, 317, 1957.
- Stern D.K., Lynds L. Jor.alv Elecktrochem. Soc., 105, 1, 676, 1958.
- Uno R. Jor. Phys. Soc. Japan. 13, 7, 667, 1958.

IV fəslə aid ədəbiyyat

- Абилов Ч.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. Изв. АН СССР. Неогранические материалы. 10, 1, 1974.
- Абрикосов Н.Х. Труды научно-технической конференции им. Жуковского. М., 75, 1956.
- Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф. ДАН СССР, 108, 4, 627, 1956.
- Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Федорова Г.А. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 2-го совещания по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР. 91, 1959.

Абрикосов Н.Х., Порецкая Л.В. ЖНХ, 4, 11, 2525, 1959.

Абрикосов Н.Х., Гончарова Л.С. Материалы III Всесоюзного симпозиума. Полуметаллы и полупроводники с узкими запрещенными зонами. Львов, 1973.

Абрикосов Н.Х., Данилова Г.Т., Робакидзе Б.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 8, 1974.

Абрикосов Н.Х., Макареева Е.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 9, 2103, 1973.

Абрикосов Н.Х., Макареева Е.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 1200, 1974.

Абрикосов Н.Х., Макареева Е.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 1204, 1974.

Алиев М.И., Алиева М. А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 3, 2104, 1967.

Алиджанов М.А., Бабаев Я.С., Рустамов П.Г. Труды конферен. «Исследование материалов для новой техники» Изд-во Мецниереба, Тбилиси, 153, 1971.

Алиджанов М.А., Абилов Ч.И., Рустамов П.Г. Материалы III Всесоюзного симпозиума. "Полуметаллы и полупроводники с узкими запрещенными зонами". Львов, стр. 133, 1973.

Алиджанов М.А., Абилов Ч.И., Рустамов П.Г. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 7, 1974.

Андроник И.К., Кот М.В. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 4-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, 76, 1961.

Белоцкий Д.П. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Полупроводниковые соединения и твердые сплавы. Изд-во АН СССР, 18, 1961.

Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 6, 572, 1970.

Белоцкий Д.П. Бабюк П.Ф., Банкина В.Ф. Изв. АН СССР Неорганические материалы. 6, 988, 1970.

Белоцкий Д.П. Бабюк П.Ф., Демянчук Н.В. Сб. Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев, 29, 1970.

Белоцкий Д.П., Демянчук Н.В., Донов АН УССР, 10, 940, 1970.

Белоцкий Д.П., Легета Л.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 8, 1908, 1972.

Белоцкий Д.П., Легета Л.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 28, 1974.

Берг Л.Г., Латыпов З.М., Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 8, 9, 1573, 1972.

Берг Л.Г., Латыпов З.М., Чечеткин Р.М. ДАН СССР, 185, 2, 335, 1969.

Бурдинян И.И. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 7, 3, 414, 1971.

Болтакс Б.И., Васение Ф.И., Салунина А.Э. ЖТФ, 21, 5, 532, 1951.

Болтакс Б.И., Жузе В.П. Изв. АН СССР сер. физ. 14, 2, 155, 1952.

Верацагин И.К. Изв. вузов, физ. 2, 31, 1960.

Виноградова К.И., Галаванов В.В., Наследов Д.Н., Соловьева Л.И. ФТТ, 1, 3, 403, 1959.

Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 4-го совещ. По полупровод. Материалам. Изд-во АН СССР, 1961.

Вуль А.А., Голубев Л.В. Полянская, Шмарцев Ю.В. Физ. и технике полупроводников. 3, 5, 786, 1969.

Гольдшмит В.М. УФН. 9а, 6, 811, 1929.

Горюнова Н.А. Изв. АН СССР сер. физ., 21, 1, 120, 1957.

Горюнова Н.А., Григорьева В.С., Коноваленко Б.М., Рывкин С.М. ЖТФ, 25, 10, 1675, 1955.

Горюнова Н.А., Федорова Н.Н., Соколова В.И. ЖТФ, 28, 8, 1672, 1958.

Дудкин Л.Д. ЖТФ, 28, 12, 240, 1958.

Дудкин Л.Д. ДАН СССР, 127, 6, 1203, 1959.

Дудкин Л.Д., Абрикосов Н.Х. ФТТ, 1, 1, 142, 1959.

Дудкин Л.Д., Абрикосов Н.Х. Вопросы металлургии и физ. полупроводников. Труды 2-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, 97, 1957.

Дудкин Л.Д., Вайданич В.И. ФТТ, 2, 7, 1526, 1960.

Жузе В.П., Сергеева В.М., Шелых А.И. ФТТ, 2, 11, 2558, 1960.

Зуев К.П. ФТТ, 1, 1 и 5. 124, 134, 774, 1959.

Ковальчик Т.Л., Маслаковец Ю.П. ЖТФ, 26, 11, 2417, 1956.

Компаниченко Н.М., Чаус И.С., Сухенко В.Д., Шека И.А., Лугин В.Н. ЖНХ, 18, 4, 1080, 1973.

Кот М.В., Крецу И.В. Уч. Зап. Кишиневск. ун-та 39, 39, 1959.

Кот М.В., Крецу И.В. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 4-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, 92, м. 1961.

Кот М.В. Лопушнер С.Х. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 29, 139, 1958.

Крыжановский Б.П., Кузнецов Ю.П. ЖФТ, 35, 1, 80, 1961.

Ксендзов Я.М. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 3, 237, 1958.

Кузнецов А.Я. ФТТ, 2, 1, 35, 1960.

Мадан И.А. Сб. «Сложные полупроводники и их физ. свойства», Кишинев, Штинца, 32, 1971.

Миргаловская М.С., Скуднова Е.В. Изв. АН СССР О.Т.Н., металлургия и топливо, 2, 104, 1959.

Миргаловская М.С., Скуднова Е.В. Изв. АН СССР, О.Т. Н., 4, 148, 1959.

Миргаловская М.С., Маткова Л.И. ЖНХ, 5, 7, 1551, 1960.

Наследов Д.Н., Патракова А.Я., Царенков Б.В. ЖТФ, 28, 4, 779, 1958.

Насиров Я.Н., Фейзиев Я.С. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 7, 10, 1859, 1971.

Находкова А.П. ЖФХ, 30, 7, 1469, 1956.

Несмеянов А.Н. ИОФА Б.З., Поляков А.С. ЖНХ, 5, 2, 246, 1960.

Нешпор В.С., Самсонов Г.В. ДАН СССР, 133, 4, 817, 1960.

Новые полупроводниковые материалы. Сб. статей, И.Л., 1968.

Ормонт Б.Ф., Горюнова Н.А., Агеева И.Н., Федорова Н.Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1, 133, 1956.

Ормонт Б.Ф. Вопросы металлургии и физ. полупроводников. Труды 4-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР. 5, М., 1961.

Ормонт Б.Ф. ЖНХ, 4, 9, 2176, 1959.

Пилат И.М. ЖТФ, 27, 1, 119, 1957.

Пилат И.М. Вопросы металлургии и физ. полупроводников. Труды 4-го совещ. по

полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Полупроводниковые вещества. Сб. статей, И.Л., 1960.

Полупроводниковые преобразователи энергий излучений. Сб. статей, И.Л., 1959.

Порецкая Л.В., Абрикосов Н.Х., Глазов В.М. ЖНХ, 8, 5, 1196, 1963.

Преснов В.А., Малисова М.А., Вертопрахов В.Н., Григорьева А.Г., Кривов М.А. Вопросы металлургии и физ. полупроводников. Труды 3-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, М., 1959.

Процессы роста и выращивания монокристаллов. ИЛ., 1963.

Рогачева Е.И., Панасенко Н.М., Мелихова А.И. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 7, 1974.

Рустамов П.Г., Гаджиева А.З., Мардахаев А.Н. Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 10, 10, 1974.

Рустамов П.Г., Алиджанов М.А., Труды конферен. «Химии и физ. полупроводников сложного состава», Ужгород, 94, 1970.

Рустамов П.Г., Бабаев Я.С., Алиджанов М.А. Уч. записки Азгос. Ун-та, сер. хим. Наук, 1, 4, 1973.

Рустамов П.Г., Абилов Ч.И., Алиджанов М.А. Сб. «Халькогениды» Изд-во «Науково Думка», вып III, Киев, стр. 98, 1974.

Рустамов П.Г., Бабаева П.К. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 7, 4, 1972.

Самсонов Г.В., Баженов Л.М., Иванько А.А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 7, 1966.

Самсонов Г.В., Верейкина Л.Л. Фосфиды. Изд-во АН УССР. Киев, 1961.

Сирота Н.Н., Гололобов Е.М. ДАН СССР. 144, 2, 398, 1962.

Угай Я.А. УШ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секц. Металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 62, 1958.

Угай Я.А. Вопросы металлургии и физ. Полупроводников. Труды 4-го совещ. по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР., 107, М., 1961.

Угай Я.А., Авербах Е.М. ФТТ, 5, 5, 1291, 1963.

Угай Я.А., Авербах Е.М., Лавров В.В. ФТТ, 4, 11, 3270, 1962.

Угай Я.А., Авербах Е.М., Лавров В.В., Гукова Ю.Я. ДАН СССР, 149, 6, 1387, 1963.

Угай Я.А., Маршакова Т.А., Матвеева О.В. ФТТ, 4, 3, 615, 1962.

Угай Я.А., Авербах Е.М., Фогельсон Ф.Л., Гольдфарб В.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 6, 998, 1964.

Угай Я.А., Вигунова Т.Н. ФТТ, 1, 12, 1786, 1959.

Угай Я.А., Гордин В.Л. ЖНХ, 7, 3, 703, 1959.

Угай Я.А., Гордин В.Л., Анохин В.З. ЖНХ, 9, 1, 218, 1964.

Угай Я.А., Долгова Ю.Я., Зюбина Т.А. ДАН СССР, 138, 4, 856, 1961.

Угай Я.А., Домашевская Э.П. ДАН СССР, 156, 2, 430, 1964.

Угай Я.А., Котосонов Н.В., Фогельсон Р.Л., Ткачева Г.С. ЖНХ, 7, 4, 930, 1962.

Уразов Г.Г. ЖРФХО, 51, 461, 1919.

Усачев П.В., Голубков Л.В., Волосатова Н.С. ЖПХ, 33, 12, 2771, 1952.

Филоненко Н.Е., Кудрявцев В.И., Лавров И.В. ДАН СССР, 3, 86, 561, 1952.

Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. ИЛ., 1962.

Хильсум К., Роуз-инс А. Полупроводники $A^{III}B^V$, ИЛ., 1963.

Цидильковский Термомагнитные явление в полупроводниках. Физматгиз, М., 1960.

Черник И.А., Кайданов В.И., Виноградов М.И., Коломоец Н.В. ЖФТП, 2, :, 773, 1968.

Шпанов В.П., Золоманов В.П., Новоселов А.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 10, 2, 1974.

Baumhener H. Zcits. Kristallogr., 55, 3, 249, 1945.

Bell R.L. Wolloughly F.W. J. Matet Sci 5, 3, 198, 1970.

Bloem I. Philips Res. Rep., 11, 4, 273, 1956.

Bloem I., Kroger F.A., Vink H. Jorn. Rep. Conf. Defects. Crystalline Solids. Bristol, 1954. Phys. Soc., London, 273, 1955.

Blunt R.F., Frederikse H.P.R., Hosler W.R. Phys. Rev., 100, 2, 663, 1955.

Effer D., Intell G.R. Jorn Electrochem. Soc., 108, 12, 1127, 1961.

Folbert O.G. Halbleiterprobleme. 5, 40, 1960.

Freieding P., Fischer G., Mooser E. Phys. and Chem. Solids, 8, 434, 1959.

Fridrich W., Klemm W. Zeit. anorg. Chem. 309, 34, 189, 1961.

Frosh C.I., Derik L. Jor. Electrochem. Soc., 3, 251, 1961.

Gershenson M., Mikulyak R.M. Jorn. Electrochem. Soc., 108, 6, 548, 1961.

Goodman C.H. Jorn. Phys. Chem. Solids. 6, 4, 305, 1958.

Gunter S.E. Zcitsc. Electrocyhem., 65, 5, 453, 1961.

Hamilton D.R. Jorn. Electrochem. Soc., 105, 12, 735, 1958.

Harman T.C. Jorn. Electrochem. Soc., 103, 128, 1956.

- Harman T.C. Logan M.I., Goering H.L. Phys. and Chem. Solids. 7, 2-3 228, 1958.
- Inza R., Bar K. Zcitsc anorg. Chem. 283, 1-6, 290, 1956.
- Junod P. Helv. Phys. acta., 32, 6-7, 567, 1959.
- Kafalas J.A., Gatos h. c., Batton M. J. Jorn. Amer. Chem. Soc., 79, 16, 4260, 1957.
- Kannel F.I., Edmond J.T., Harding W.R. Solid State Electronics. 1, 2, 97, 1960.
- Kuliev B.B., Rustamov P.G., Ilidzhanov M.I., Kuliev E.M. J. Phys. Stat. Sol., 4, 127, 1971.
- Koster W., Thoma B.Z. Metallkunde, 46, 291, 1955.
- Miyatani S.J. Phys. Soc. Japan. 13, 4, 341, 1958.
- Hewmann R.L., Goldsmith N. Jor. Mectrochem. Soc., 108, 6, 548, 1961.
- Nguyen Qan Mai Albeat, Averous M.B.G. "C r. Acad Sci. 217, 17 B 900, 1970.
- Nobel D. Philips Res. Rep., 14, 4, 361, 1959.
- Pincherle L., Raddiff J.M. Idv. Phys., 5, 19, 271, 1956.
- Potter F.J. Phys. Chem. Solids., 3, 223, 1957.
- Racette J.H. Phys. Rev., 107,-, 1542, 1957.
- Renner T. Solid State Electronics. 1, 39, 1960.
- Renner T. Zcitsc. anorg. Chem. 298, 1-2, 22, 1959.
- Rodot M., Rodot H.C. r. Acad. Sci., 250, 8, 1447, 1960.
- Rustamov P.G., Ilidzhanov M.I.,Ibulov Ch. J., Kuliev B.B. J. Phys. Stat. Solid. 20, K17, 1973.
- Rustamov P.G., Ilidzhanov M.J., Ibulov Ch.J. I. Phys. Suppl., 32, 10, 2241, 1961.
- Vander J. Boomgaard, Schol K. Philips. Res. Rep.12, 127, 1957.
- Williams F., Ruehrwein R. Jorn. Amer. Chem. Soc., 82, 6, 13330, 1960.
- Winkler U. Helv. Phys. acta, 28, 7, 633, 1955.

V fəslə aid ədəbiyyat

Алексеев Н. В., Герасимов Я.И. ДАН СССР, 121, 3, 488, 1958.

Айрапетянц А.В. и др. ДАН СССР 148, 605, 1963.

Бельский Н.К., Цикунов В.Н. ДАН СССР, 142, 380, 1962.

Бенерский В.А., Блюменфельд А.А. ДАН СССР, 144, 813, 1962.

Берлин А.А., Матвеева Н.Т., Шерле А.И., Кострова Н.Д. Высокомолекулярные соединения, 4, 860, 1962.

Берлин А.А., Блюменфельд Л.А., Семенов Н.Н. Изв. АН СССР, ОХН, 9, 1689, 1959.

Блюменфельд А.А. и др. Структурная химия, 1, 103, 1960.

Вартанян А.Т. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 1541, 1956.

Вартанян А.Т. ЖФХ, 31, 1792, 1957.

Вартанян А.Т. Карпович И.А. ЖФХ, 32, 543, 1958.

Вартанян А.Т. Розенштейн А.Д. Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 428, 1961.

Вартанян А.Т. Розенштейн А.Д. ФТТ, 3, 713, 1961.

Венгель Г.Н. Коломиец Б.Т. ЖТФ, 27, 11, 2484, 1957.

Глазов В.М. Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники, Изд-во «Наука», М., 1967.

Горюнова Н.А. Коломиец Б.Т. ЖТФ, 25, 12, 2069, 1955.

Горюнова Н.А. Коломиец Б.Т. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 12, 1469, 1956.

Горюнова Н.А. Коломиец Б.Т. Вопросы металлургии и физики полупроводников. Труды 2-го совещания по полупроводниковым материалам. Изд-во АН СССР, М., 140, 1957.

Горюнова А.Н. Коломиец Б.Т. Шилло В.П. ЖТФ, 28, 5, 981, 1958.

Гоюнова А.Н. Коломиец Б.Т. Шилло В.П. ФТТ, 2, 2, 1960.

Горюнова А.Н. Коломиец Б.Т. ЖТФ, 28, 9, 1922, 1958.

Горечаник Л.А., Петровых Н.В., Карпенко В.Т. ФТТ, 2, 9, 2931, 1960.

Давыдов Б.Е., Раскина Э.М. Высокомолекулярные соединения. 4, 10, 1962.

Данилов В.Н. Строение и кристаллизация жидкости. Изд-во АН УССР, Киев, 1956.

Дрофман Я.Г. ДАН СССР, 142, 815, 1962.

Дулов А.А., Слипкин А.А. и др., ДАН СССР, 143, 1355, 1962.

Дутчак Я.И., Бондарь Н.М. Укр. физ. журн., 4, 3, 402, 1959.

Дутчак А.И., Миколайчук А.Т., Клым Н.Н. Физика металлов и металловедение, 14, 4, 548, 1962.

Кейер Н.П., Боресков П.К., Рубцова Л.Ф., Рухадзе Е.Г., «Кинетика и катализ». 3, 680, 1962.

Кейер Н.П., Троцкая М.Г., Рухадзе Е.Г. «Кинетика и катализ», 3, 391, 1962.

Клигер М.И. ДАН СССР, 142, 1065, 1962.

Кобеко П.П., Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, М., 1952.

Коломиец Б.Т., Мамонтова Т.Н. ДАН СССР, 25, 1, 73, 1959.

Коломиец Б.Т. Журнал ВХО им. Менделеева, 5, 5, 553, 1960.

Коломиец Б.Т., Назарова Т.Ф. ФТТ, 2, 3, 395, 1960.

Коломиец Б.Т., Павлов В.В. ФТТ, 2, 4, 637, 1960.

Коломиец Б.Т., Пазнов В.Т. ФТТ, 2, 1, 28, 1960.

Коломоец Н.В., лев Е.А., Сысоева Л.М. ФТТ, 6, 3, 706, 1964.

Котляревский И.А. и др. «Высокомолекулярные соединения», 4, 174, 1962.

Ланге В.Н., Регель А.Р. ФТТ, 1, 4, 559, 1959.

Левич В.Г., Маркин В.С., Чирков Ю.Т. ДАН СССР, 149, 897, 1969.

Лешко А.С. Журнал Физ. Химии., 33, 8, 1730, 1959.

Мальцев Ф.И., Лебедев В.Б. и др. «Высокомолекулярные соединения», 4, 848, 1962.

Мошковский Ю.Ш. ДАН СССР, 130, 1277, 1960.

Мюллер Р.Л. ЖФХ, 28, 1831, 1954.

Мюллер Р.Л. «Стеклообразное состояние» Сб. статей, Изд., АН СССР, 1960.

Несмеянов А.К. и др. ДАН СССР, 138, 125, 1961.

Ормонт Б.Ф. ЖНХ, 5, 2, 265, 1960.

Праини В.П., Козакова Е.С., Окоркова М.Н. и др. «Высокомолекулярные соединения», 4, 402, 1961.

Пинес Б.Л. ЖФХ, 23, 625, 1949.

Попов В.А., Давыдов Б.Э., Прокофеева Л.В. и др. Изв. АН СССР, ОХН, 4.

Пузейко Е.К., ДАН СССР, 38, 1381, 1961.

Регель А.Ф. Сб. «Структура и свойства жидких металлов», 3, 1959. Изд-во, ИМЕТ им. Байкова.

Регель А.Ф. Укр. физ. журнал, 7, 8, 833, 1962.

Регель А.Ф., Мокровский Н.П. ЖТФ, 28, 12, 2093, 1955.

Рухадзе Е.Т. «Кинетика и катализ», 2.

Семенов Н.Н. Химия и технология полимеров, 7, 196, 1960.

Фитер И.З. Статическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1962.

Фрумкин А.Н., Богуславский Л.И., и др. ДАН СССР, 142, 878, 1962.

Хаит Ю.Л., Ргинский С.З. ДАН СССР, 148, 605, 1963.

Халилов Х.М. Изв. АН Азерб. СССР, сер. физ-мат. и техн. Наук, 6, 67, 1959.

Чернявский Ф.П., Калманова А.Э. и др. «Оптика и электроскопия», 9, 786, 1960.

Шахпаронов М.И. Сб. «Структура и свойства жидких металлов» Изд-во ИМЕТ, им. Байкова, 103, 1959.

Baynton R.L., Rawson H., Stanworth J.E. J. Electrochem. Soc., 104, 4, 240, 1957.

Busch G., Tieche J. Helv. Phys. Acta, 35, 4, 273, 1962.

Busch G., Tieche J., Phys Kondens. Materie, 1, 78, 1963.

Duwez P., Willens R.H., Klement W.J. Apple Phys., 31, 113, 6, 1960.

Eley D.D., Rescarch, 12, 8-9, 1959.

Eley D.D. Advances in Catalysis, 9, 372, 1957.

Eley D.D., Inokuchi H., D3. Elektrochem, 63, 29, 1959,

Eley D.D., Spivey D.I. Trans Faraday Soc., 57, 2280, 1961.

Gebhardt E., Becker M., Kostlink., Z. Metallkunde, 47, 10, 684, 1956.

Gebhardt E., Kostlink K.Z. Metallkunde, 48, 11, 601, 1957.

Inokuchi H., Akamatu. J. Phys. Stat. Solid. 12, 93, 1961.

Kolomic B.T. Proc. intern. Conf. Semikondutor. Phys. Prague, 884, 1960.

Kommandeur J. and ets. Conad J Chem. 36, 607, 1958.

Kontecky J., Zahradnik R, Abstr. Internat. conf. Semikondutor. Phys. Prague. 112, 1960.

Logns J.E. J.Chem. Sok. 5001, 1957.

Saweweld F., Zeitsc. Metalkkunde, 14, 12, 457, 1922.

Warthrop D.C. Proc. Phys. Soc., 74, 756, 1959.

ANNOTASIYA

Bu kitabda yarımkeçiricilərin xammal mənbələri, fiziki-kimyəvi və bəzi fiziki xassələri, alınma üsulları, monokristal yetişdirilməsi və xalq təsərrüfatında tətbiqi haqqında məlumat verilir.

Burada elementar (bəsit) yarımkeçiricilər və əsas yarımkeçirici birləşmə sinifləri lazımi dərəcədə əhatə edilmişdir.

Kitabda zolaq nəzəriyyəsi, eləcə də kimyəvi rabitə nöqtəy-nəzərindən yarımkeçiriciliyin yaranmasının səbəbləri aydınlaşdırılır.

Kitab həcm və tərtibinə görə ali məktəblərin kimya fakültələri və yarımkeçiricilər fizikası üzrə ixtisaslaşan tələbləri üçün tədris vəsaiti kimi yazılmışdır.

Bundan başqa ondan yarımkeçiricilər sənayesində çalışan mühəndis və texniklər, tədqiqat institutlarının elmi əməkdaşları və aspirantlar da istifadə edə bilər.

Yarımkeçiricilər kimyası anlayışı

Əsrimiz bir sıra ələmətdar hadisələrlə bəşər tarixində misli görünməmiş elmi kəşflərlə fərqlənir.

Atom enerjisi sirlərinin öyrənilməsi, kosmosun fətni, Aya və Marsa uçuşlar və s. Bir sıra münüm məsələlərin nəlli XX əsrə mənsubdur. Məhz müasir dövürdə elm və texnikanın inkişafı bir sıra yeni elm sahələrinin yaranmasına səbəb olmuşdur. Bu cür yaranmış elm sahələrinin biri də yarımkeçiricilər kimyasıdır.

O kimyanın, fizikanın və s. Elmlərin əsasında yaranmış və axırncı 20 ildə sürətlə inkişaf edərək özünə elə bir möhkəm mövqe qazanmışdır ki, hal-hazırda nəinki öz çərçivəsi daxilində inkişaf edir, hətta bir sıra elmlərin bir çox anlaşılmaz məsələlərinin izahına yarımkeçiricilər nəzəriyyəsini cəlb etmək lazım gəlir.

Ümumiyyətlə, təbiətdə bizə rast gələn bərk maddələri iki sifə ayırmaq olar; 1) Metallar və metalaoxşar maddələr. 2) Yarımkəçiricilər və izolyatorlar. Metallar və metalaoxşar maddələr bərk maddələrin az hissəsini təşkil etməklə çox qədimdən özlərinə tətbiq sahələri tapmışlar. Onlarda valentlik elektronları delokalizə edilmiş halda olduğundan qadağan olunmuş zolaqları yoxdur, yəni sıfıra bərabərdir. Bu o deməkdir ki, valentlik elektronlarının keçiricilikdə iştirak etməsi üçün əlavə enerji tələb olunmur, halbuki bərk maddələrin böyük əksəriyyətini təşkil edən yarımkəçirici və izolyatorlarda valentlik elektronları lokallaşmış halda olduğundan onların keçiricilikdə iştirak etməsi üçün müəyyən miqdarda enerji almamışlar, yəni onların qadağan edilmiş zolaqları vardır.

Hal-hazırda yarımkəçirici maddələrin miqdarı bərk maddələrlə yanaşı maye, qaz aqrekat halında olan kimyəvi birləşmələr hesabına daha da çoxalmış və tətbiq sahələri sürətlə genişlənir. Şübhəsiz gələcəkdə qadağan edilmiş zolaqları daha böyük olan izolyatorların hesabına yarımkəçiricilərin sayı daha da artacaqdır. İzolyatorlara potensial yarımkəçiricilər etmiş olmaıq. Bəs yarımkəçiricilərə diqqətin artmasına səbəb nədir. Nə üçün bu elm sahəsi sürətlə inkişaf etməyə başlamışdır.

Bu suallara cavab hər şeydən əvvəl yarımkəçirici maddələrin tətbiq sahələrinin getdikcə sürətlə artmasında axtarılmalıdır. Yarımkəçiricilər düzləndiricilərdə, radioelektronikada, lazer texnikasında, bir enerji növünün başqa enerjiyə çevrilməsində, avtomatikada hesablama texnikasında və s. Müasir elm və texnikanın mühüm sahələrində geniş tətbiq olunur. Buna görə də onların öyrənilməsi dövrün ən vacib tələblərindən birinə çevrilir.

Digər tərəfdən məlum olan yarımkəçiricilər elm və texnikanın tələblərini heç də tam ödəyə bilmir. Burada müxtəlif fiziki kimyəvi və fiziki parametrlərin özündə böyük

dəyişən nisbətlərdə cəmləşdirən materiallara ehtiyac var idi. Belə materiallar yaratmaq məqsədilə yarımkeçiricilər kimyası inkişaf etdirilməli idi.

Sovet və xarici ölkə alimlərinin apardıqları tədqiqatlar göstərdi ki, elm və texnikanın yarımkeçiricilər kimyası qarşısında qoyduğu tələbatı ödəmək mümkündür. Doğrudan da son 30-35 il ərzində minlərlə yarımkeçirici xassəli ikili, üçlü və daha mürəkkəb tərkibli birləşmələr sintez edilib hərtərəfli öyrənilməyə başladı. Bu elmi tədqiqat işlərinin nəticəsində möhkəm nəzəri əsaslara arxalanan yeni elm sahəsinin bütöv və olduqca yolla inkişaf edən yarımkeçiricilər kimyasının əsasları yarandı. Bütün elm sahələrinin inkişafı tarixində olduğu kimi yarımkeçiricilər kimyası da boş quru yerdə, heç bir elmdən miras olmadan birdən-birə yaranmamışdır. Bunun əsasları rüşeym halında bir sıra elmlərin içərisində, xüsusilə kimya və fizikanın ümumi qanunları əsasında hazırlanmağa başlamışdır. Onun yaranma tarixini 1955-ci ildə Peterburqda keçirilən Ümumittifaq yarımkeçiricilər konfransında ayrıca fəaliyyət göstərən yarımkeçiricilər kimyası bölməsi ilə bağlamaq səhv olmazdı.

Hal-hazırkı dövrdə yarımkeçiricilər kimyası müstəqil elm sahəsi olmaqla aşağıdakı vəzifələrin həllini öz qarşısında bir məqsəd kimi qoyur.

I. Yeni yarımkeçirici maddələrin sintezi. Məsələ orasındadır ki, hələlik müəyyən, qabaqcadan verilmiş xassəli maddənin alınması problemi tam həll edilməmişdir.

Buna görə də yeni, müasir texnika və elmin artan tələbini ödəyəcək materialların yaranması çox zəhmət tələb edən vacib bir vəzifədir. Eyni zamanda tətbiq olunan məlum yarımkeçiricilərin bir sıra nöqsanları vardır. Məsələn, qadağan edilmiş zolaqlarının kiçikliyinə görə germaniumdan hazırlanmış cihazların işçi temperaturu 60-80° C-dən yuxarı olmur. Germanium olduqca nadir və səpələnmiş elementdir. Silisiumun qadağan edilmiş zolağının qiymətini

çoxluğu onun işçi temperaturunun 200-220°C-dək artırmağa imkan verir. Lakin onun təmizlənməsindəki çətinliklər germaniuma nisbətən dəfələrlə çətinidir. Yürlüklüyün azlığı nəticəsində silisium cihazlarının tezlik hədudu germaniumdan hazırlanmışlardan aşağıdır.

2. Yarımkəçiricilərin təmizlənməsi. Yarımkəçiricilərdəki aşqarların onların xassələrinə təsiri çox böyükdür. Belə ki əgər 10^9 atom silisiuma 1 atom bor vurulsa onun elektrik xassələri dəyişilir və ya 1qr germaniumda 10^{-13} qram bor onun elektrik xassələrinə təsir edir. Məlumdur ki, diodların oks-gərginliyi materialların təmizliyindən asılıdır. Beləliklə, yarımkəçiricilərdə təmizlik əsas məsələdir. Buna görə də effektiv və əlverişli təmizləmə üsullarının işlənilib hazırlanması yarımkəçiricilər kimyası qarşısında duran əsas vəzifələrdən biridir.

3. Analiz üsulları. İstənilən təmizliyi yaratmaq problemi ona nəzarət üsullarının olması ilə sıx bağlıdır. Buna görə də dəqiq və həssas nəzarət üsulları işlənilib hazırlanmalıdır, çünki klassik analitik kimya qoyulan tələbi ödəmək imkanına malik deyildir. Əlbəttə, burada əsas sözü fiziki kimyövi- və fiziki üsullar deməlidirlər. Lakin bunlar da çox hallarda lazımi nəticəni vermirlər. Məsələn, elektrik keçirmə və maqnit xassələrinə görə maddə azacıq bir aşqarın olduğunu demək mümkündür, lakin onun məhz hansı aşqar olduğu məlum olmayır.

4. Kimyövi rabitə. Yarımkəçiricilərdə kimyövi rabitənin həlledici amil olduğunu ilk dəfə akademik A.F. İoffe göstərmişdir: «Yarımkəçiricidə bütün xassələr: qadağan edilmiş zolağın eni, enerji səviyyələrinin forması, effektiv kütlə, yüyürlük, istilik keçiriciliyi, foto keçiricilik və s. Bərk maddələrin kristallik və ya amorf quruluşunun əsası olan kimyövi rabitə ilə müəyyənləşdirilir. Buna görə də yarımkəçiricinin ilkin xarakteristikasını onun daxilində

Süşəvari yarımkeçiricilər

elektron buludunun strukturası ilə əlaqələndirmək olar, yəni əsasən kimyəvi rabitənin xarakteri ilə əlaqədardır».

Məlumdur ki, kovalent və ion-kovalent rabitə yarımkeçiricilərə xas olduğu halda metallik əlaqə yarımkeçirici xassələrinin olmadığını göstərən amildir. Ona görə də bir sıra xassələr; o cümlədən məxsusi və qarışıq keçiricilik, qadağan olunmuş zolağın eni və s. kovalent əlaqə ilə izah etmək olar.

MÜNDƏRİCAT

Giriş.....	3
I fəsil. Yarımqeçiricilərin fizikası haqqında qısa məlumat ..	9
1.1. Yarımqeçiricilərin bəzi fiziki xassələri haqqında anlayış.....	9
1.2. Metalların elektrik keçiriciliyi.....	19
1.3. Zona nəzəriyyəsinin əsasları	24
1.4. Yarımqeçiricilərdə aşqar keçiriciliyinin mexanizmi.....	36
1.5. Yarımqeçiricilərdə elektronların statistikasi.....	44
1.6. Elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı.....	54
1.7. Yarımqeçiricilərdə kütlələrin təsiri qanunu	59
II fəsil. Yarımqeçiricilər texnologiyasının əsasları.....	63
2.1. Yarımqeçiricilərin alınma üsulları	64
2.2. Dolaylı sintez üsulları.....	68
2.3. Yarımqeçirici maddələrin təmizlik dərəcəsi.....	71
2.4. Qeyri-üzvi yarımqeçirici maddələrin təmizlənmə üsulları.....	73
2.5. Monokristal yetişdirmə üsulları	76
III fəsil. Elementar yarımqeçiricilər.....	100
3.1. Yarımqeçiricilərin təsnifatı.....	100
3.2. Elementar (bəsit) yarımqeçiricilər.....	102
3.3. Germanium.....	104
3.4. Silisium.....	123
3.5. Karbon.....	134
3.6. Qalay	142
3.7. Dövri sistemin V qrupunun yarımqeçirici elementləri....	147
3.8. Fosfor.....	147
3.9. Arsen	153
3.10. Stibium	157
3.11. Dövri sistemin VI qrupunun yarımqeçirici elementləri. yarımqeçirici elementləri.....	161
3.12. Kükürd.....	162
3.13. Selen.....	167
3.14. Tellur.....	181
3.15. Bor	190

Mündəricat

3.16. Yod.....	197
IV fəsil. s və p elementləri əsasında mürəkkəb yarımkeçiricilər.....	204
4.1. Almazaoxşar yarımkeçiricilər.....	207
4.2. Alüminium əsasında $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr.....	219
4.3. İndium əsasında $A^{III}B^V$ tipli birləşmələr.....	239
4.4. $A^{II}B^{VI}$ tipli almazaoxşar birləşmələrin ümumi xarakteristikası.....	247
4.5. Defekt quruluşlu almazaoxşar yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası.....	256
4.6. Qallium əsasında $A_2^{III}B_3^{VI}$ tipli birləşmələr.....	259
4.7. $A^{III}B^{VI}$ tipli yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası....	262
4.8. Qallium əsasında $A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələr.....	265
4.9. Tallium əsasında $A^{III}B^{VI}$ tipli birləşmələr.....	274
4.10. Germanium əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli yarımkeçiricilər.....	278
4.11. Qalay əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli yarımkeçiricilər.....	283
4.12. Qurğuşun əsasında $A^{IV}B^{VI}$ tipli yarımkeçiricilər.....	287
4.13. $A_2^VB_3^{VI}$ tipli yarımkeçiricilərin ümumi xarakteristikası.	294
4.14. Arsen əsasında $A_2^VB_3^{VI}$ tipli birləşmələr.....	295
4.15. Stibium əsasında $A_2^VB_3^{VI}$ tipli birləşmələr.....	296
V fəsil. Bəzi yarımkeçirici birləşmələr haqqında qısa məlumat	307
5.1. Şüşəvari yarımkeçiricilər.....	307
5.2. Maye yarımkeçiricilər.....	318
5.3. Üzvi yarımkeçiricilər.....	321
Ədəbiyyat.....	326
Mündəricat.....	353