

Министерство образования Российской Федерации  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра "Общая и неорганическая химия"

14

**ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
(СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА)**

Методические указания к практическим занятиям по курсу общей химии  
для студентов химических и нехимических специальностей

Нижний Новгород  
2004

Составители: А.Л.Галкин, Г.А.Паничева, В.И.Наумов, А.В.Борисов

УДК 54 (07)

Химия полупроводников (строение и свойства): Метод. указания к прак. занятиям по курсу общей химии для студентов химических и нехимических специальностей/ НГТУ; Сост.: А.Л. Галкин, Г.А. Паничева и др., Н.Новгород, 2004. 21 с.

Методические указания включают краткое теоретическое введение, задания для текущего контроля знаний и описание лабораторных работ по теме.

Научный редактор Ю.М.Тюрин

Редактор Э.Б. Абросимова

Подп. к печ. 22.01.04. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Печать офсетная. Печ.л. 1,25. Уч.-изд.л.1,1. Тираж 800 экз. Заказ *123*.

---

Нижегородский государственный технический университет  
Типография НГТУ. 603600, Н.Новгород, ул.Минина, 24.

©Нижегородский государственный  
технический университет, 2004

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Все три типа веществ в кристаллическом состоянии относятся к проводникам первого рода, т.е. материалам, у которых единственным переносчиком зарядов являются электроны.

**МЕТАЛЛЫ.** Это материалы, обладающие высокой электропроводностью ( $>10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Кристаллическая решетка металлов характеризуется «плотнейшей» упаковкой, когда в  $1 \text{ см}^3$  вещества сосредоточено  $\sim 10^{22}$  атомов. При образовании кристаллической решетки располагающиеся в ее узлах нейтральные атомы из-за малой энергии ионизации теряют в среднем по одному электрону, превращаясь в однозарядные катионы. Результатом этого является наличие в металлах определенной концентрации свободных электронов, которая слабо зависит от температуры (для отрыва второго электрона от катиона требуется довольно большая энергия). Поскольку концентрация свободных носителей заряда в металле слабо зависит от температуры, то ее влияние на электропроводность материала определяется величиной их подвижности (длинной свободного пробега). При повышении температуры возрастает амплитуда колебаний ионов металла в узлах кристаллической решетки (тепловые флуктуации или фононы), которые являются препятствием для свободного движения электронов, вследствие чего длина свободного пробега электронов и электропроводность металла снижается. При понижении температуры наблюдается обратная картина: электропроводность металлов повышается и при приближении к абсолютному нулю температур, в силу особых квантовых состояний, металлы становятся сверхпроводниками, т.е. теряют электрическое сопротивление.

Любые примеси в металлах снижают их электропроводность, так как нарушают структуру кристаллической решетки. Поэтому все электротехнические металлы должны иметь высокую степень чистоты.

**ДИЭЛЕКТРИКИ.** Это материалы, у которых валентные электроны локализованы между конкретными атомами, т.е. образуют ковалентные связи, либо это вещества с преимущественно ионными связями. Электропроводность диэлектриков не превышает  $10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . К ним относится подавляющее число органических соединений, газы, некоторые неорганические вещества, например углерод со структурой алмаза или галогениды щелочных металлов ( $\text{NaCl}$ ). В диэлектриках практически полностью отсутствуют свободные носители зарядов, а энергия ионизации атомов очень велика, поэтому с ростом температуры (до определенных пределов) их электропроводность изменяется очень слабо.

**ПОЛУПРОВОДНИКИ.** Это класс элементарных веществ и соединений, занимающих по своим электрофизическим свойствам промежуточное положение между металлами и диэлектриками.

Металлы и полупроводники различаются числом имеющихся у них свободных электронов. В полупроводниках один свободный электрон приходится на  $10^3 - 10^{10}$  атомов и, следовательно, их концентрация составляет  $10^{12} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а электропроводность колеблется в диапазоне  $10^4 - 10^{10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При низких температурах они ведут себя как типичные диэлектрики, т.е. у них практически полностью отсутствуют свободные электроны. С ростом температуры концентрация электронов проводимости начинает возрастать и сопротивление материала начинает снижаться. При высоких температурах полупроводники имеют электропроводность близкую к электропроводности металлов. Таким образом, электропроводность полупроводников практически полностью определяется концентрацией свободных электронов.

Большинство различий в электрофизических свойствах металлов, полупроводников и диэлектриков может быть объяснено в рамках квантовой теории строения кристаллических веществ, называемой «зонная теория».

### ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ

Зонная теория служит для объяснения физических явлений, происходящих в твердом теле при воздействии на него внешнего электромагнитного поля. Зонная теория – это теория валентных электронов, находящихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки. В отдельно взятом атоме электроны могут занимать лишь вполне определенные энергетические уровни, причем в невозбужденном состоянии атома часть из них заполнена, а часть может быть свободна. Переход электрона на более высокую орбиталь (возбуждение атома) сопровождается поглощением строго определенной порции энергии, называемой квантом. При конденсации газообразного вещества сначала в жидкость, а затем в кристалл расстояние между атомами уменьшается и их электронные оболочки начинают взаимодействовать друг с другом. На определенных расстояниях ( $3 + 5 \text{ \AA}$ ) они перекрываются и характер движения электронов (по крайней мере валентных) полностью изменяется. Электроны получают возможность практически без затрат энергии (безбарьерно), посредством обмена переходить от атома к атому, перемещаясь по объему кристалла. Обменное взаимодействие имеет квантовую природу и является следствием неразличимости электронов. В результате такого взаимодействия энергетические уровни отдельных атомов с фиксированным значением энергии претерпевают изменение, называемое «расщеплением энергии». Энергетический уровень превращается в некоторую энергетическую полосу, называемую «энергетической зоной», при этом, энергия электрона может изменяться в некотором интервале практически непрерывно.

Степень расщепления атомных орбиталей (количество локальных уровней внутри зоны) определяется количеством взаимодействующих в кристаллической решетке атомов, а общая ширина зоны (выражаемая в единицах энергии, например в электрон-вольтах  $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{Дж}$ ) определяется степенью перекрытия атомных орбиталей (межатомным расстоянием) и поэтому максимальному расщеплению подвергаются валентные (внешние) уровни атомов. Расположенные внутри энергетической зоны уровни можно рассматривать как обычные атомные, но отстоящие друг от друга всего на  $10^{-22}$  эВ (по числу взаимодействующих атомов). Таким образом, для перехода электронов с уровня на уровень внутри зоны достаточно минимального количества энергии, однако эти переходы становятся возможны только в том случае, если на вышестоящем уровне (в соответствии с принципом Паули) имеется электронная вакансия.

На рис.1 представлена схема образования энергетических зон из локальных атомных уровней при сближении атомов углерода, имеющих электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

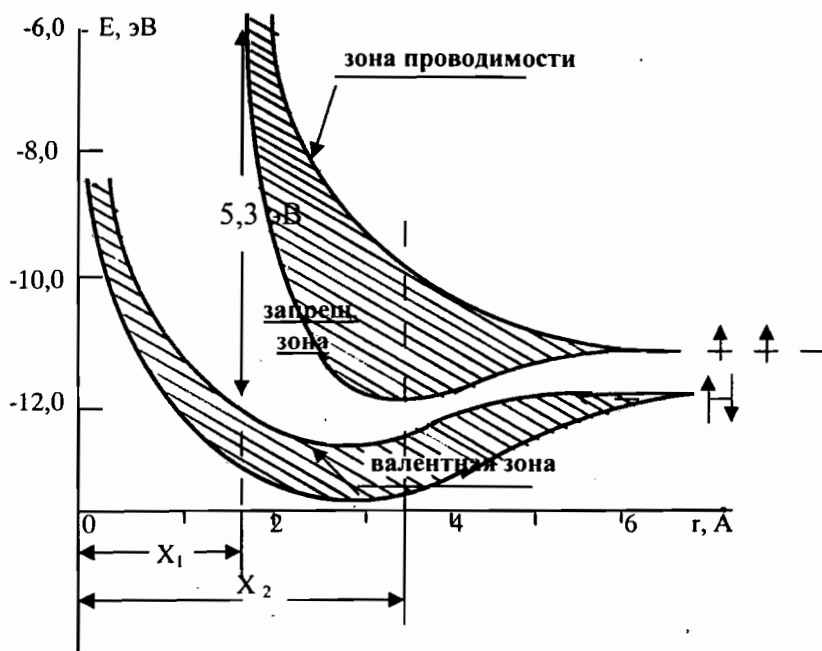


Рис.1

При межатомном расстоянии более  $5 \text{ \AA}$  электронные облака практически между собой не взаимодействуют и у атомов реализуются

чисто валентные орбитали с емкостями равными двум электронам на  $s$ - и шестью электронам на  $p$ -подуровне. При сближении атомов до  $4 - 5 \text{ \AA}$  валентные орбитали углерода расщепляются на две обособленные энергетические зоны аналогичной вместимостью 2 и 6 электронов соответственно. При расстояниях  $3 - 4 \text{ \AA}$  (соответствующих кристаллической решетке графита) эти две зоны становятся очень близкими. По этой причине электропроводность графита, как у типичного полупроводника, растет с температурой, а по абсолютной величине она близка к электропроводности металлов (при  $273 \text{ K}$  она равна  $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). При дальнейшем сближении атомов углерода его кристаллическая решетка перестраивается в решетку алмаза (длина связи  $1,8 \text{ \AA}$ ), что сопровождается новым расхождением зон. Между ними появляется зона энергий, в которой электроны находиться не могут. В решетке алмаза все четыре валентных электрона углерода располагаются в нижней зоне, которая называется валентной. Верхняя разрешенная зона энергий называется зоной проводимости, а разделяющий их промежуток энергий – запрещенная зона. При межатомном расстоянии  $X_1$  ширина запрещенной зоны равна  $5,3 \text{ эВ}$ . Это очень большая величина, и поэтому алмаз является одним из лучших диэлектриков, находящих все большее применение в микроэлектронике. В состоянии алмаза все четыре валентных электрона углерода располагаются в полностью заполненной валентной зоне, а зона проводимости оказывается свободной. Если сообщить атому энергию в  $\geq 5,3 \text{ эВ}$ , то его ковалентные связи начнут разрушаться и в кристалле появятся свободные электроны. В зонной теории этот процесс означает переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Кристалл становится электропроводным.

Используя представления зонной теории, легко объяснить закономерности электропроводности кристаллических материалов. Например, у щелочных металлов валентная зона заполнена не полностью и в ней имеются электронные вакансии, по которым электроны могут легко перемещаться под действием внешнего электрического поля, повышающего энергию электронов. У металлов второй группы валентная зона полностью занята, а зона проводимости свободна, что должно означать отсутствие у них проводимости. В реальных условиях металлы 2-й группы являются хорошими проводниками, т.к. у них валентная зона и зона проводимости перекрываются и электроны при наложении внешнего поля переходят на вышестоящие разрешенные энергетические состояния, обеспечивая проводящие свойства. У переходных металлов ( $d$ -элементов) проводящие свойства объясняются неполностью заполненной электронами  $d$ -зоной, лежащей между полностью упакованной валентной  $s$ -зоной и свободной  $p$ -зоной проводимости. Наличие в промежутке между этими энергетическими зонами  $d$ -электронов и определяет отсутствие запрещенной зоны.

В металлах валентная зона и зона проводимости либо соприкасаются либо перекрываются. В полупроводниках они разделены зоной запрещенных состояний шириной  $\leq 3$  эВ. У диэлектриков ширина запрещенной зоны  $> 3$  эВ. Естественно, что такое деление несколько условно. Для появления свободных носителей заряда у полупроводников и диэлектриков электроны должны приобрести некоторую дополнительную энергию для преодоления запрещенной зоны энергий и перейти из валентной зоны в зону проводимости, и при этом в валентной зоне образуются электронные вакансии, называемые «дыркой» (разорванная ковалентная связь). Естественно, что у диэлектриков эта дополнительная энергия больше.

При температурах, близких к абсолютному нулю, все электроны чистых совершенных полупроводников располагаются в валентной зоне, где отсутствуют свободные электронные состояния. Поэтому в этих условиях полупроводники ведут себя, как типичные диэлектрики. С повышением температуры электроны приобретают дополнительную энергию и, начиная с некоторого момента, ее хватает для их перехода в зону проводимости, при этом образуются свободные носители заряда (в зоне проводимости – электроны, а в валентной зоне – дырки). В отсутствие внешнего электрического поля эти носители ведут себя хаотично, но при наложении разности потенциалов начинает осуществляться их направленное движение (дрейф): электроны – против поля, дырки – по полю. На самом деле в валентной зоне движутся не дырки, а валентные электроны. Электрон, расположенный рядом с вакансией (дыркой), перескакивает на ее место, при этом на его прежнем месте образуется вакансия, следующий электрон переходит на нее и т.д. Таким образом происходит дрейф вакансий по полю. Электропроводность, обусловленная одновременным участием электронов и дырок, называется собственной электропроводностью полупроводника, а сам полупроводник – собственным полупроводником. Для каждого полупроводника существует определенная температура наступления собственной проводимости. Учитывая, что в собственном полупроводнике в состоянии равновесия одному образовавшемуся электрону проводимости соответствует одна дырка в валентной зоне, произведение их концентраций является величиной постоянной:

$$n \cdot p = \text{const} \quad \text{или} \quad n \cdot p = n_i^2.$$

**Закон действия масс:** произведение концентраций электронов проводимости и дырок в полупроводнике при постоянной температуре есть величина постоянная, равная произведению их концентраций в собственном полупроводнике при той же температуре, и не зависит от характера и количества содержащихся в нем примесей.

Примесные полупроводники. В настоящее время удается изготавливать полупроводники, содержащие не более  $10^{-10}$  атомных процентов примесей. Однако даже такое незначительное содержание чужеродных атомов оказывает очень большое влияние на электропроводность кристаллов. Помимо примесей реальные кристаллы характеризуются определенным несовершенством кристаллической решетки, т.е. наличием в ней дефектов, которые ведут себя подобно примесным атомам. Любой реальный полупроводник является примесным и его проводимость до наступления собственной проводимости полностью определяется природой и концентрацией чужеродных атомов. Различают два вида примесей: донорные и акцепторные. Первые создают в полупроводнике электронную проводимость, а вторые – дырочную. Большое значение имеет место расположения примесных атомов в кристаллической решетке полупроводника. Если примесный атом замещает в узле кристаллической решетки атом основного вещества, то реализуется структура замещения. Если же он располагается в междоузлии кристаллической решетки, то образуется структура внедрения.

Структуры замещения. Кристалл кремния состоит из атомов, каждый из которых образует по четыре ковалентные связи со своими соседями (Si имеет четыре валентных электрона). Допустим, что в кристаллическую решетку кремния встраивается атом сурьмы (Sb), имеющий 5 валентных электронов. Он образует 4 связи с соседними атомами кремния, при этом один валентный электрон остается неспаренным. Такое состояние атома является крайне неустойчивым, а электрон очень слабо связан с ядром, и поэтому легко отрывается и становится свободным. В зонной теории это означает, что для перехода такого электрона из валентной зоны в зону проводимости требуется значительно меньше энергии, чем для возбуждения валентных электронов кремния. Атомы примеси располагаются на значительном расстоянии друг от друга (концентрация примесных атомов по сравнению с основными очень мала), поэтому их локальные атомные уровни не перекрываются друг с другом и не вырождаются в отдельную зону. Таким образом, энергетические уровни, на которых располагаются неспаренные электроны, электроны располагаются в запрещенной зоне основного полупроводника вблизи дна зоны проводимости. Возбуждение электронов у примесных атомов не оставляет дырки в валентной зоне кремния, и у полупроводника появляются избыточные электроны проводимости, концентрация которых зависит от концентрации примеси. Образовавшийся ион  $Sb^{2+}$  в проводимости не участвует. Энергия, необходимая для перевода электронов с примесных уровней в зону проводимости, называется энергией активации примеси ( $E_a$ ).



Полупроводник с донорными примесями, имеющий избыточную электронную проводимость, называется полупроводником *n*-типа, при этом электроны называют основными носителями заряда, а дырки – не основными.

Если в кристаллическую решетку кремния встраивается атом примеси, имеющий меньше валентных электронов, чем у кремния (например бор – 3 валентных электрона), то у бора не хватает одного электрона для образования четырех связей с соседними атомами кремния. Одна связь кремния остается одноэлектронной. При небольшом возбуждении одна из соседних связей может оборваться и электрон перейдет на место неснащенной связи. При этом у атома бора появляется отрицательный заряд, а где-то вблизи образуется электронная вакансия – дырка. Подобные примеси называются акцепторными, а их локальные энергетические уровни располагаются в запрещенной зоне основного полупроводника, вблизи верхней границы валентной зоны. Полупроводник, содержащий акцепторные примеси и имеющий избыточную дырочную проводимость, называется полупроводником *p*-типа. Энергия активации акцепторной примеси ( $E_a$ ) близка по значению с энергией активации донорных примесей.

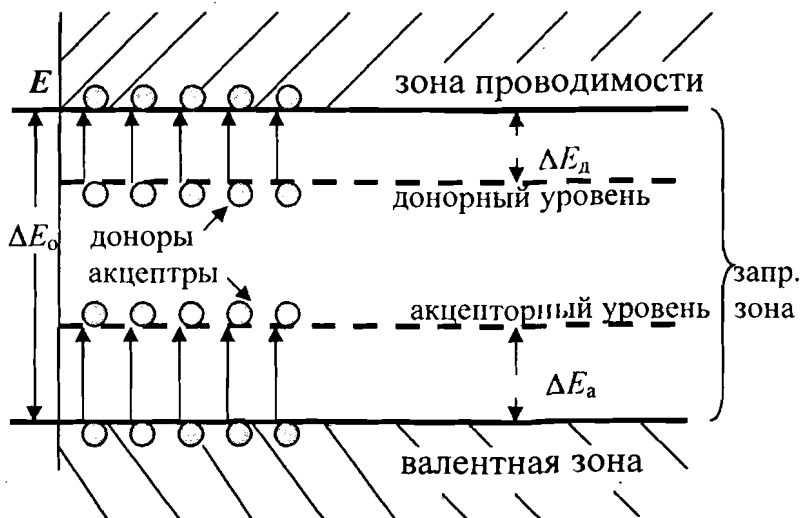


Рис.2. Схема расположения донорных и акцепторных уровней в зонной структуре основного полупроводника

**Структуры замещения.** Если атом примеси по той или иной причине не может заместить в узле кристаллической решетки атом основного вещества,

то он располагается в междоузельном пространстве и не образует ковалентных связей с атомами основного полупроводника. При возникновении подобных структур атомы металлов, как правило, ведут себя в качестве донорных примесей, т.к. имеют низкую энергию ионизации, а атомы неметаллов — как акцепторные примеси, т.к. обладают высоким сродством к электрону.

Примесные уровни в запрещенной зоне полупроводников могут образоваться не только при наличии примесей, но и в результате появления в кристаллической решетке того или иного типа дефектов. Например, наличие дислокаций (протяженных дефектов) в решетке кремния или германия создает акцепторные уровни вследствие того, что ненасыщенные ковалентные связи вблизи дефекта могут захватывать свободные электроны, не изменяя количества дырок. В результате появляется избыточная  $p$ -проводимость. Например в германии дислокации образуют акцепторные уровни, отстоящие всего на 0,2 эВ от верхнего края валентной зоны.

Образование вакансий (отсутствие атома) в узлах одной из кристаллических подрешеток полупроводникового соединения, состоящего из металла и неметалла (InSb, CdSe, GaP) (дефекты Шоттки), также может приводить к образованию примесных уровней. При появлении вакансий в подрешетке неметаллических атомов возникают донорные уровни и  $n$ -тип проводимости. При появлении вакансий в подрешетке металлических атомов образуются акцепторные уровни и  $p$ -тип проводимости. Например: наличие вакансий атомов кислорода в решетке оксида титана (TiO) усиливает электронную проводимость кристалла.

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Зонная теория объясняет многие свойства кристаллических веществ, но не дает критерия, с помощью которого можно было бы предсказать наличие у них полупроводниковых свойств. Известно, что структура энергетических зон определяется, в первую очередь, природой и характером химической связи в веществе. Рассмотрим влияние природы химической связи на проводимость вещества. К простым полупроводникам относятся В, Si, Ge, серое Sn, некоторые модификации P, As, Sb, Se, Te. Все эти вещества имеют атомные кристаллические решетки с ковалентной связью. В периодической системе эти элементы располагаются в главных подгруппах III – VII групп, занимая промежуточное положение между металлами и типичными неметаллами. Помимо перечисленных простых полупроводников известны многочисленные полупроводниковые соединения, составленные из элементов  $A_3 - B_5$  и  $A_2 - B_6$  – групп (GaAs, InP, GaInAs, CdS, ZnS и т.д.), полимерные органические материалы и оксиды  $d$ -металлов. Во всех типах перечисленных соединений преобладает ковалентная связь. Считается, что если доля ионной связи в веществе не превышает 0,5, т.е. ионна менее, чем на 50%, то вещество обладает полупроводниковыми свойствами.

Соединения, у которых связь является более полярной (степень ионности больше 50%), являются диэлектриками. Известно, что доля ионности связи уменьшается с увеличением степени окисления атомов и уменьшением разности в их электроотрицательностях. При увеличении разности в электроотрицательностях элементов, образующих полупроводник, ширина запрещенной зоны также возрастает.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых полупроводников

Свойство	ZnS	SiO	AlSb	GaAs	InP	PbS
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,60	2,86	1,60	1,35	1,29	0,37
Разность в электроотрицательностях	0,93	0,66	0,44	0,37	0,41	0,25

Таким образом, многие соединения многовалентных металлов с серой, селеном, теллуром, мышьяком, фосфором, кислородом из-за большой поляризующей способности катионов металла и большой поляризуемости соответствующих анионов характеризуются преобладанием ковалентной полярной связи и, следовательно, проявляют полупроводниковые свойства.

#### КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ

В квантовой механике вероятность заполнения энергетических состояний электронами описывается функцией Ферми:

$$F(E) = [1 + \exp(E - E_F) / KT]^{-1}, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия уровня, для которого определяется вероятность его заполнения электронами;  $E_F$  – уровень Ферми – это энергетический уровень, на котором вероятность заполнения электронами равна 0,5. Анализ ур.1 показывает, что если  $E > E_F$ , то при температуре абсолютного нуля функция Ферми обращается в ноль, и  $F(E) = 1$ , если  $E < E_F$ . Для уровня с энергией, равной энергии Ферми ( $E = E_F$ ), вероятность заполнения электронами равна 0,5. Отсюда следует, что все уровни с  $E < E_F$  при всех температурах заполнены с вероятностью больше 0,5, а уровни с большей энергией, чем  $E_F$ , заполнены с вероятностью меньше 0,5.

Энергия Ферми определяется концентрацией свободных электронов в металле, а так как она очень большая, то и энергия Ферми для разных металлов также велика и колеблется в пределах от 3 до 15 эВ.

При нагревании веществу сообщается тепловая энергия, равная  $KT$ , часть атомов переходит в возбужденное состояние, и их электроны получают дополнительную энергию. Приращение энергии за счет тепла, по сравнению с энергией Ферми, крайне мало, и поэтому средняя энергия электронов в металлах практически не меняется. Так, например, при нагревании серебра на  $1000^0$  положение уровня Ферми возрастает всего на 0,2 %. Это означает, что в металлах концентрация свободных электронов почти не зависит от

температуры.

На рис.3 приведена энергетическая диаграмма, отражающая влияние температуры на положение уровня Ферми в полупроводниках. Видно, что при низких температурах у *n*-полупроводников он расположен вблизи дна зоны проводимости, там же, где лежат донорные уровни примеси, а у *p*-полупроводников – вблизи верхней границы валентной зоны, в месте расположения акцепторных уровней. С ростом температуры уровень Ферми у обоих материалов смещается к центру запрещенной зоны. И это приводит к тому, что при высоких температурах специфическая проводимость этих материалов теряется.

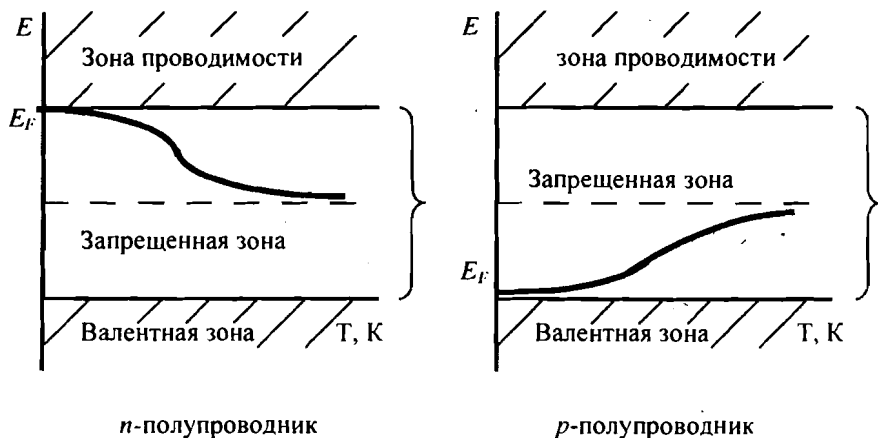
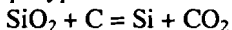


Рис.3

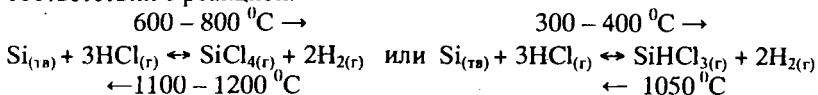
## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрим основные принципы получения полупроводниковых материалов на примере кремния. Из кварцевого песка  $\text{SiO}_2$  кремний получают путем высокотемпературного восстановления углеродом:

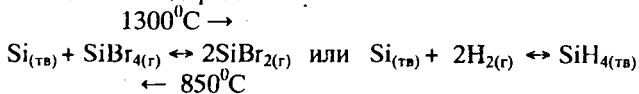


Кремний, получаемый таким путем, не удовлетворяет по чистоте требованиям промышленности полупроводниковых материалов. Чтобы повысить чистоту материала, кремний переводят в газообразное состояние в

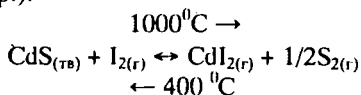
соответствии с реакцией:



Далее газообразные продукты перемещают в кварцевый реактор, где эти реакции проводят в обратном направлении, кристаллизуя кремний высокой чистоты. Вместо хлористого водорода в качестве реагентов также используют другие галогениды или водород:



В настоящее время с помощью приведенных реакций получают довольно много чистых веществ, среди которых кремний, германий, титан, цирконий, гафний, тантал, ниобий, ванадий и др. Аналогичным образом получают и полупроводниковые соединения (смешанные полупроводники):  $A_2 - B_6$  и  $A_3 - B_5$  (CdS, GaAs, GaP и др.):



Элементарные кремний и германий далее подвергают вакуумной (зонной) плавке для дальнейшего удаления примесей и превращения в монокристаллы. Монокристаллы полупроводника получают путем постепенного вытягивания стержня полупроводникового материала из его расплава, после чего стержень распиливают в соответствии с заданной кристаллографической ориентацией на отдельные пластины. Полупроводниковые пластины применяют для производства полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов, микросхем и др.), используя групповую технологию (одновременная обработка сотен или тысяч отдельных частей пластины на всех стадиях технологии, до разрезания этих частей на отдельные кристаллы, представляющие собой конечный продукт).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ОПЫТ 1. Действие кислот на сурьму (Sb) и висмут (Bi). Поместить в три пробирки по кусочку сурьмы или висмута и прилить к ним небольшие количества разбавленных (1 – 2 М) соляной, серной и азотной кислот. Отметить происходящие изменения. Повторить опыт с концентрированными кислотами. Составить уравнения реакций. Расставить стехиометрические коэффициенты, пользуясь методом электронно-ионных уравнений, либо методом электронного баланса.

ОПЫТ 2 а. Отношение кристаллического иода к щелочам. Поместить несколько кристаллов иода в пробирку и по каплям добавить 20% раствор щелочи (KOH или NaOH) до полного растворения иода. Наблюдать обесцвечивание раствора. Затем добавить разбавленной (1М) серной кислоты до кислой реакции (появление взвеси) и несколько капель бензола. Смесь осторожно встряхнуть. Наблюдать появление окрашенного бензолного коллоя. Объяснить произошедшие изменения.

ОПЫТ 2 б. (под тягой!) Взаимодействие кристаллического иода с алюминием. Поместить в сухую фарфоровую ступку равные количества кристаллического иода и алюминиевого порошка. Смесь тщательно растереть пестиком, создав однородную массу. На смесь осторожно капнуть одну – две капли воды. Наблюдать реакцию. Написать уравнение реакции. Какова может быть в этом процессе роль воды?

ОПЫТ 3 а. Взаимодействие кремния со щелочами. Поместить в пробирку несколько кристаллов кремния, добавить 2 – 3 мл концентрированного раствора щелочи и нагреть. Наблюдать растворение кремния и выделение газа. Написать уравнение реакции.

ОПЫТ 3 б. Получение малорастворимых солей кремниевой кислоты. (Демонстрационный опыт). В 3 стаканчика с раствором жидкого стекла (15 – 20 мл) опустить несколько кристаллов хлорида кальция, сульфата меди, сульфата никеля. Обратит внимание на появление длинных окрашенных нитей солей кремниевой метакислоты. Отметить цвет и записать уравнения реакций.

#### ОКСИДЫ

ОПЫТ 4. Оксидные слои алюминия и испытание их защитных свойств. Две алюминиевые пластинки (проволоки) тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть в воде, обезжирить бензолом (с помощью фильтровальной бумаги) и одну из них погрузить на 5 минут в 10% раствор бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ). Пластинку вынуть промыть водой, высушить и испытать действие на нее раствора соляной кислоты (1: 1). Сравнить скорость растворения пассивного и непассивного алюминия. Объяснить наблюдаемое, записать уравнения реакций.

ОПЫТ 5. Получение оксида хрома (III) и изучение его свойств. Пробирку с измельченными кристаллами бихромата аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  поместить в держатель и нагреть до начала реакции (очень бурно!), после чего нагревание сразу же прекратить. Объяснить наблюдаемое самораскалывание массы, выделение газа и изменение окраски. После остывания полученного порошка оксида хрома поместить его в пробирки и испытать действие на него разбавленных растворов серной и азотной кислот, щелочи и воды. В случае протекания реакций записать уравнения.

ОПЫТ 6. Свойства оксида никеля (III). Несколько крупинок оксида никеля поместить в пробирку и добавить пипеткой 5 - 6 капель 2М HCl, слегка нагреть. Что происходит? Объяснить и записать реакцию.

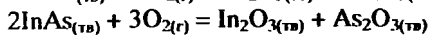
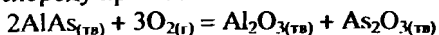
## ВАРИАНТЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

### ЗАДАНИЕ 1.

1. Напишите электронную конфигурацию атомов кремния и меди. Какие электроны могут участвовать в образовании химических связей? Объясните различия в химических связях кремния и меди в кристаллическом состоянии.
2. Какие элементы могут выступать в качестве донорных примесей в германии (структуры внедрения)?
3. Как влияют на тип проводимости серого олова примеси алюминия и сурьмы (структуры замещения)?
4. Определите можно ли получить при температуре 100°C фосфид алюминия по реакции  $2Al_{(тв)} + 2PH_{3(г)} = 2AlP_{(тв)} + 3H_{2(г)}$

### ЗАДАНИЕ 2.

1. Почему при образовании кристаллической решетки твердых веществ энергетические уровни атомов расщепляются в энергетические зоны?
2. Объясните изменение ширины запрещенной зоны в ряду веществ: C<sub>(алмаз)</sub> - 5,6 эВ; Si - 1,12 эВ; Ge - 0,78 эВ.
3. Как влияют на тип проводимости серого олова примеси индия и висмута (структуры замещения)?
4. Будут ли арсениды алюминия и индия устойчивы по отношению к кислороду при 100°C?



### ЗАДАНИЕ 3.

1. Чем отличаются зонные структуры проводника, полупроводника и диэлектрика? Какова причина различий?
2. Как изменяется степень ионности химической связи в оксидах: Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>? Какие из них могут обладать полупроводниковыми свойствами?
3. Каким типом проводимости обладает антимонид алюминия (AlSb) с вакансиями в подрешетке сурьмы?
4. Рассчитайте температуру, выше которой становится возможен термораспад фосфида галлия  $4GaP_{(тв)} = 4Ga_{(тв)} + P_{4(г)}$ ?

#### ЗАДАНИЕ 4.

1. От чего зависит ширина валентной зоны и число энергетических уровней в ней?
2. Почему оксиды *d*-элементов являются типичными полупроводниками, а оксиды металлов главных подгрупп в обычных условиях – диэлектрики?
3. Как изменится тип проводимости антимонида алюминия (AlSb) при его легировании атомами цинка и селена (структуры замещения)?
4. Определите, какой из иодидов германия более летуч при стандартных условиях?  
 $\text{GeI}_{4(\text{тв})} = \text{GeI}_{4(\text{г})}$ ;  $\text{GeI}_{2(\text{тв})} = \text{GeI}_{2(\text{г})}$

#### ЗАДАНИЕ 5.

1. Каков физический смысл уровня Ферми?
2. Какой тип проводимости будет характерен для закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) с избыточным содержанием против стехиометрии атомов кислорода?
3. Как повлияет на тип проводимости арсенида галлия (AsGa) его легирование медью и селеном (структуры замещения)?
4. Какой из оксидов кремния более устойчив при  $+50^\circ\text{C}$ ?  
 $2\text{SiO}_{2(\text{тв})} = 2\text{SiO}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

#### ЗАДАНИЕ 6.

1. Объясните природу температурной зависимости электропроводности металлов.
2. Какой тип проводимости будет характерен для оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) с избыточным содержанием против стехиометрии атомов цинка?
3. Как может измениться тип проводимости арсенида галлия (GaAs) при нарушении стехиометрического состава?
4. Какой из процессов диспропорционирования более вероятен при стандартных условиях?  
 $2\text{GeO}_{(\text{тв})} = \text{GeO}_{2(\text{тв})} + \text{Ge}_{(\text{тв})}$   
 $2\text{SiO}_{(\text{тв})} = \text{SiO}_{2(\text{тв})} + \text{Si}_{(\text{тв})}$

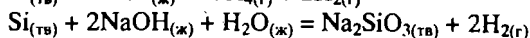
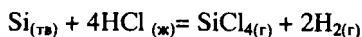
#### ЗАДАНИЕ 7.

1. Объясните природу температурной зависимости электропроводности полупроводников.
2. Объясните изменение ширины запрещенной зоны в ряду веществ:  $\text{ZnS} - 3,7$  эВ;  $\text{ZnSe} - 2,8$  эВ;  $\text{ZnTe} - 2,2$  эВ.
3. Как повлияет на проводимость антимонида галлия (GaSb) наличие вакансий в подрешетке сурьмы?
4. Не делая расчетов, определите повышение или понижение температуры будет способствовать более глубокому протеканию реакций  
 $\text{SiO}_{2(\text{тв})} + 2\text{C}_{(\text{графит})} = \text{SiC}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$   
 $\text{SiO}_{2(\text{тв})} + \text{C}_{(\text{графит})} = \text{SiO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})}$



### ЗАДАНИЕ 8.

1. Вычислите концентрацию свободных электронов ( $\epsilon/\text{моль}$ ) в кристалле меди массой 127 грамм. При расчете полагать, что на каждый атом в кристаллической решетке приходится один свободный электрон.
2. Какой тип проводимости будет характерен для оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при наличии вакансий в подрешетке железа?
3. Какой тип проводимости будет характерен для слоя оксида меди (I), прилегающего к покрываемой им меди?
4. Определите, в кислоте или в щелочи лучше растворяется кристаллический кремний?

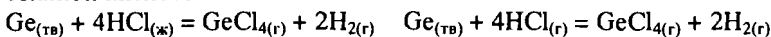


### ЗАДАНИЕ 9.

1. Как и почему влияют примеси на электропроводность металлов?
2. Какой тип проводимости будет характерен для сульфида кадмия ( $\text{CdS}$ ) с избыточным содержанием против стехиометрии атомов серы?
3. Как повлияет на тип проводимости фосфида алюминия ( $\text{AlP}$ ) его легирование а) селеном; б) кадмием?
4. Рассчитайте температуру, при которой становится возможной реакция восстановления хлорида кремния  $\text{SiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{Si}_{(\text{тв})} + 4\text{HCl}_{(\text{г})}$

### ЗАДАНИЕ 10.

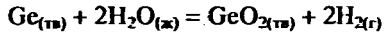
1. Как изменится длина свободного пробега электронов в металлах с повышением температуры? Почему?
2. Каким типом проводимости будет обладать сульфид цинка ( $\text{ZnS}$ ), легированный атомами меди (структура замещения)?
3. Какой тип проводимости усилится у антимонида алюминия ( $\text{AlSb}$ ) при его легировании а) медью; б) теллуrom?
4. Определите возможность травления германия хлористым водородом и соляной кислотой



### ЗАДАНИЕ 11.

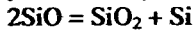
1. Как и почему изменяется электропроводность металлов при их пластической деформации?
2. Как может измениться тип проводимости теллурида кадмия ( $\text{CdTe}$ ) при отклонении его состава от стехиометрии?
3. Почему легирование селена и теллура независимо от природы примесного компонента всегда приводит к усилению  $p$ -проводимости?

4. Возможно ли растворение германия в воде при стандартных условиях? Как будет влиять на скорость этого процесса повышение температуры?



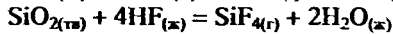
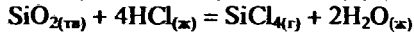
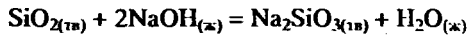
### ЗАДАНИЕ 12

1. Существует ли принципиальное различие между электронами проводимости в металлах и полупроводниках? Почему?
2. Как изменяется доля ионной связи, эффективные заряды и ширина запрещенной зоны в соединениях GeS – GeSe – GeTe ?
3. Как повлияет на тип проводимости антимонида галлия (GaSb) его легирование а) селеном, б) цинком (структуры замещения)?
4. Определите, какая степень окисления в стандартных условиях более характерна для кремния и германия?



### ЗАДАНИЕ 13

1. Как влияет температура на положение уровня Ферми в металлах?
2. Сульфид или теллурид мышьяка (III) имеет большую ширину запрещенной зоны?
3. Как изменится проводимость антимонида галлия (GaSb) при наличии вакансий в подрешетке галлия?
4. Определите, какой из растворов лучше использовать для травления двуокиси кремния?

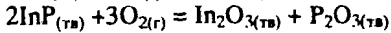
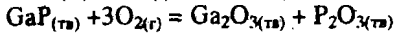
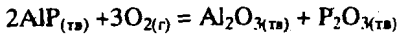


### ЗАДАНИЕ 14

1. При каких условиях легирования энергетические уровни примесей можно считать дискретными?
2. Объясните, почему в теллуриде висмута избыток атомов висмута против стехиометрии создает акцепторные уровни?
3. Как повлияет на тип проводимости фосфида алюминия (AlP) избыток атома фосфора против стехиометрии?
4. Определите, можно ли получить фосфиды алюминия, галлия и индия из простых веществ при стандартных условиях? Как влияет повышение температуры на эти процессы?

### ЗАДАНИЕ 15

1. Какие элементы могут усилить  $p$ -проводимость кремния в случае структур замещения?
2. Как влияют на тип проводимости серого олова примеси Al, In, Cd, Au? Структуры замещения.
3. Как и почему влияет на положение уровня Ферми в полупроводниках увеличение температуры?
4. Какой из фосфидов будет более устойчив в атмосфере кислорода при стандартных условиях?



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВЕЩЕСТВ

ВЕЩЕСТВО	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/моль·К
AlP <sub>(ТВ)</sub>	-162,3	-161,92	-
AlAs <sub>(ТВ)</sub>	-148,1	-152,3	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	-1675,2	-1582,39	51,04
AlSb <sub>(ТВ)</sub>	-96,2	-100,42	69,04
As <sub>(ТВ)</sub>	0	0	35,56
As <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	-639,7	-588,22	116,73
Ga <sub>(ТВ)</sub>	0	0	41,00
GaP <sub>(ТВ)</sub>	-126,7	-109,20	50,21
Ga <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	-1077,4	-998,30	84,94
GaSb <sub>(ТВ)</sub>	-75,7	82,84	76,57
Ge <sub>(ТВ)</sub>	0	0	30,20
GeI <sub>4(г)</sub>	-175,7	217,60	428,86
GeI <sub>2(г)</sub>	-31,0	18,41	333,88
GeCl <sub>4(ж)</sub>	-569,0	-497,90	251,04
GeCl <sub>4(г)</sub>	-510,4	-466,1	347,7
GeO <sub>(ТВ)</sub>	-255,2	-209,2	50,21
GeO <sub>2(ТВ)</sub>	-589,9	-500,82	55,23
In <sub>(ТВ)</sub>	0	0	57,74
InAs <sub>(ТВ)</sub>	-66,1	-48,53	77,82
In <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	-907,1	-831,78	107,95
InP <sub>(ТВ)</sub>	-88,7	-73,69	62,76
Si <sub>(ТВ)</sub>	0	0	18,83
SiO <sub>(ТВ)</sub>	-445,2	-410,45	33,89
SiO <sub>2(ТВ)</sub>	-910,0	-855,63	41,84
SiCl <sub>4(г)</sub>	-635,1	-617,56	330,95
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3(ТВ)</sub>	-1504,98	-1463,56	113,80
SiF <sub>4(г)</sub>	-1489,5	-1572,34	281,16
P <sub>(ТВ)</sub>	0	0	41,00
P <sub>4(г)</sub>	59,0	246,86	279,91
PH <sub>3(г)</sub>	5,44	13,39	210,04
P <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	-1129,7	1046,0	-
NaOH <sub>(ТВ)</sub>	-470,3	-419,24	48,12
O <sub>2(г)</sub>	0	0	205,02
H <sub>2(г)</sub>	0	0	130,96
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	285,77	-237,23	70,29
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,84	-228,44	188,70
HF <sub>(ж)</sub>	-332,63	278,65	-
HCl <sub>(г)</sub>	-91,63	-94,98	186,61
HCl <sub>(ж)</sub>	-167,36	-131,38	56,48