الباب العاشر
أشبـــاه الموصـــلات

الباب العاشر
أشبـــاه الموصـلات

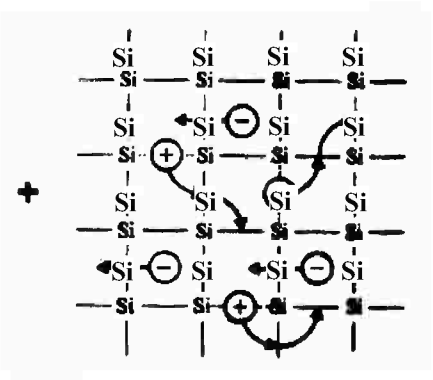
وجد أن شبه الموصل عبارة عن: بلورة تحتوي على فجوة طاقة ضـ.يقة بـ.ين حزمـ.ة تكـ.افؤ ممتلئـ.ة وحزمـ.ة توصـ.يل ، وإذا كانـ.ت البلـ.ورة قـ.د بـ.ردت إلى درجة الصفر المطلق ، لكانت حزمة التوصيل فارغة، ولأصبحت المادة غيـ.ر موصلة تماما .

ولكـ.ن نجـ.د أن بعـ.ض الإلكترونـ.ات عنـ.د درجـ.ات حـ.رارة عاديـ.ة ، تكون محتثة حراريا من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ، بالقدر الكافي لإعطاء المادة قابلية توصيل كهربائي تقع بين قابلية توصيل فلز وقابلية توصيل مادة عازلة.

المقاوميات النموذجية عند درجة حرارة الغرفة للفلزات ، وأشباه الموصلات ، والعزل تساوي 5^{cm} ، $5x10^{7}$، 10^{23} على التوالي . وتتناسب قابلية توصيل شـ.به الموصل مع عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل ، التي بدورها تتناسب مع معامل بولتزمان $e^{-Eg/RT}$ ، حيث Eg هي فجوة الطاقة، وبالتالي تزداد قابلية توصيل شـ.به الموصل أسيا بازدياد درجة الحرارة .

إن شبه الموصل ذي الأهمية التجارية الكبرى هو السيليكون العنصري ، فـ.إذا كنا قادرين على تحضير بلورة نقية تماما من السليكون ، لكان عـ.دد الإلكترونـ.ات الصغيرة في حزمة التوصيل عند أي درجة حرارية معينة مساويا عـ.دد الثقـ.وب الموجبة في حزمة التكافؤ .

وتسهم إلكترونات التوصيل والثقوب كلاهما في قابلية التوصـ.يل الكهربـ.ائي ، حيث تسافر الإلكترونات خلال فجوات الشبكية ، وتقفز الثقوب مـ.ن رابطـ.ة إلـ.ى أخرى ، كما يتضح بصورة تقريبية في الشكل التالي :

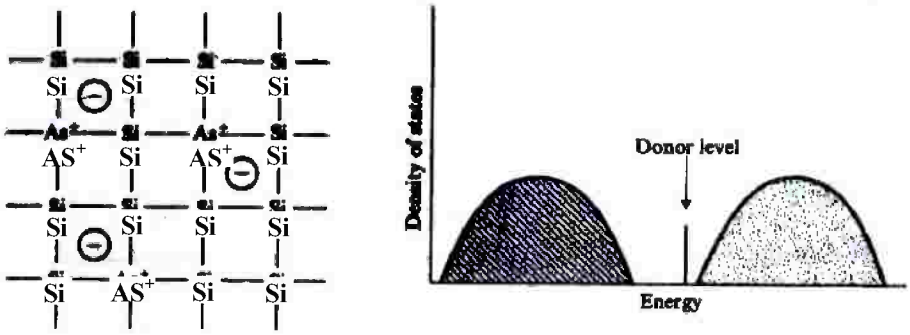


رسم تخطيطي للسليكون بين حاملات التيار وهما: الإلكترون السالب، والثقب الموجب، اللذين يعطيان قابلية توصيل جوهرية في الفلز النقي

والحركة المقابلة لإلكترونات التوصيل، وثقوب التكافؤ في مجال مسلط تـ.شكل شبه الموصلية الجوهرية للبلورة . وعموما إن السيليكون حتى وإن كـ.ان ذا نقـ.اوة عالية يحتوي على ذرات شائبة تكفي لزيادة شبه الموصلية إلى حد بعيد فوق شـ.به الموصلية الجوهرية الافتراضية .

فعلى سبيل المثال ، لو فرضنا أن جزءا ضـ.ئيلاً مـ.ن ذرات الـ.سيليكون قـ.د استعيض عنه بطريقة عشوائية بواسطة ذرات تحتوي كل منها على أكثر من أربعة إلكترونات تكافؤ ، مثل: ذرات الزرنيخ .

ولأن البلورة يجب أن تبقى من حيث الأساس متعادلة كهربائيا ، تجهز كل ذرة زرنيخ إلكترونًا يستطيع أن يدخل حزمة التوصيل . والفصيل الرئيس الموصل في نموذج السيليكون عبارة عن الإلكترونات السالبة ، وتسمى هذه المادة شبه موصـ.ل من النوع السالب **n-type Semiconductor** والتوضيح التخطيطي لهذا النوع من شبه الموصل ومخطط كثافة الحالات المتفق في الشكل التالي :

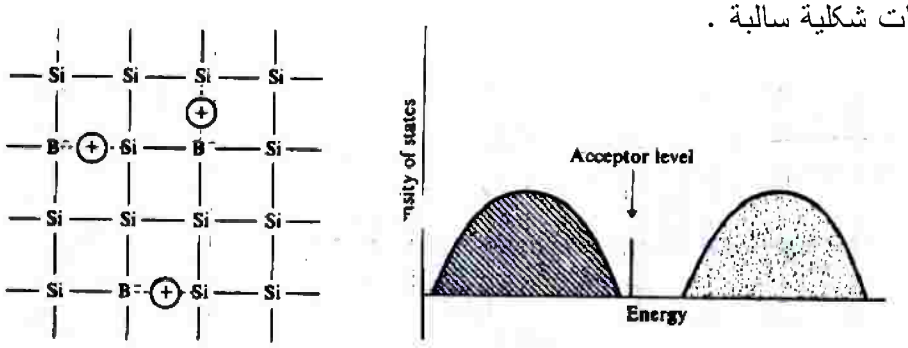


رسم تخطيطي للسيليكون وهو بحالة شبه موصل من النوع السالب ومخطط كثافة الحالات المتفق

وعند درجة حرارة الصفر المطلق تتمركز الإلكترونات الإضافية التي قدمتها ذرات الزرنيخ حول الذرات التي لها شحنات شكلية تساوي **1+** من الزرنيخ ، ولكن عند درجات الحرارة الاعتيادية يحدث كثير من هذه الإلكترونات إلى حزمة التوصيل، وفاصل الطاقة بين المستوى الواهب وحزمة التوصيل عبارة عن الطاقة اللازمة لإبعاد أحد الإلكترونات الخلالية كليا من إحدى ذرات الزرنيخ .

والآن نفرض أن جزءا صغيرا جدا من ذرات بلورة السيليكون قد استعيض عنه بواسطة ذرات يحتوي كل منها على عدد من إلكترونات التكافؤ يقل عن أربعة ، مثل: ذرات البورون .

إن الفصيل الموصل الرئيس في هذه المادة عبارة عن ثقوب التكافؤ الموجبة ، كما هو مبين في الشكل التالي ، وتسمى مثل هذه المادة: شبه الموصل الموجب **positive semiconductor** . وعند درجة حرارة الصفر المطلق ، تكون الثقوب الموجبة التي قدمتها ذرات البورون الشائبة متمركزة حول ذرات البورون التي لها شحنات شكلية سالبة .



رسم تخطيطي للسيليكون وهو بحالة شبه موصل موجب ومخطط كثافة الحالات المتفق

في حين أنه عند الحرارة المحددة يحتث كثير من هذه الثقوب، بحيـث تكـون حرة في القفز خلال روابط سيليكون – سيليكون، وهكذا تحمل تيارا كهربائيا . وفي مخطط كثافة الحالات للشكل السابق يعد فاصل الطاقة بين حزمة التكافؤ، والمستوى المتقبل عبارة عن: الطاقة الدنيا اللازمة لإجبار إلكترون تكافؤ اعتيادي لكي يعادل ثقبا قريبا من ذرة بورون .

وبذلك ترتبط ذرة البورون بروابط منفردة مع أربع ذرات سـيليكون . ومـن حيث التأثير ، تحتث الثقوب إلى جهة اليسار في حزمة التكافؤ . والسيليكون الـذي يراد استعماله في أشباه الموصلات يجب أن يكون أولاً عالي النقاوة . والـسيليكون الشائب أي النقي لدرجة **98%** تقريبا يتم إنتاجه عموما بواسطة تـسخين صـخور الكوارتز والكربون فوق درجة حرارة **1800** مئوية في فرن كهربائي .

ولهذا السيليكون شوائب تزيد بحوالي **20** مليون مرة عما يمكن السماح بـه ، ويمكن تنقيته بواسطة تحويله إلى ثلاثـي كلوروسـايلان **trichlorosilane** مـع كلوريد الهيدروجين ، وتقطر ثلاثي كلوريد سايلان باعتناء ، ومن ثم تجزئته ليعطي السيليكون المنقي ، والتفاعلات الكيميائية هي :

$$SiO_2 + C \xrightarrow{\Delta} CO_2 + Si$$

$$3HCl + Si \underset{\text{higher temp}}{\overset{350\ C}{\rightleftharpoons}} SiCl_3 + H_2$$

وإذا اقتضت الضرورة يمكن تنقيته أكثر بواسـطة التكريـر المنـاطقي **one refining** ، وفي هذه العملية يصهر قضيب من العنصر قرب إحـدى النهـايتين ، وبواسطة تحريك الفرن ، تتحرك المنطقة القصيرة المنصهرة ببطء نحـو النهايـة الأخرى للقضيب .

ولأن الشوائب قابلة للذوبان في المنصهر أكثر في الحالة الصلبة ، فهي تتركز في المنصهر وتحمل إلى إحدى نهايتي القضيب . ويعد إعادة العملية بضع مرات ، تكون النهاية الشائبة قد أزيلت .

وتنقى شبه الموصلات في بعض الأوقات بواسطة عمليات الثقل الحراري فـي

الطور الغازي . فعلى سبيل المثال ، يمكن تنقية الجرمانيوم بوضعه في إحدى نهايتي أنبوب مفرغ ممزوجا مع كمية قليلة من اليود، ومن ثم تسخن الأنبوب بحيث تصبح نهاية الأنبوب المحتوية على الجرمانيوم الشائب عند درجة حرارة **500** مئوية، والنهاية الأخرى عند درجة حرارة **350** مئوية .

ويتفاعل اليود مع الجرمانيوم لكي يكون أبخرة المركبين GeI_4، GeI_2 . وفي الحال سيتم بلوغ حالة مستمرة **Steady state** يحصل فيها التفاعل الآتي باستمرار في المنطقة ذات درجة الحرارة العالية ، ويحدث التفاعل العكسي في المنطقة ذات درجة الحرارة المنخفضة والغازية ابتداءا .

$$Ge(s) + GeI_4(g) \underset{350\ C}{\overset{500\ C}{\rightleftharpoons}} 2GeI_2(g)$$

وهكذا ينقل الجرمانيوم من إحدى نهايتي الأنبوب إلى النهاية الأخرى ، تاركًا الشوائب خلفه .

ويمكن تحويل بلورات السيليكون والجرمانيوم المنقاة إلى أشباه موصلات سالبة أو موجبة بواسطة نفوذ شوائب الفلزات المناسبة **(dopants)** عند درجة حرارة عالية إلى البلورات ، ويستعمل الزرنيخ، والفسفور أحيانًا لأشباه الموصلات السالبة ، ويستعمل البورون والألومنيوم لأشباه الموصلات الموجبة .

فجوات الحزم :

إن فجوة الحزمة لشبه موصل عبارة عن فرق الطاقة بين حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل ، وقيم فجوة الحزمة في مختلف المواد مدرجة في الجدول التالي .

والطاقات الرابطة المقترنة مع الشوائب تعد أصغر بكثير من طاقة فجوات الحزم . فعلى سبيل المثال ، إن الطاقة اللازمة لحث إلكترون بعيدا عن ذرة فوسفور شائبة في السليكون إلى حزمة التوصيل تساوي **ev0.044** تقريبا .

فجوات الحزم لبعض شبه الموصلات

المركب	E_e , eV (0 K)	المركب	E_e , eV (0 K)
α-Sn	0.0	CdTe	1.6
InSb	0.2	Se	1.8
PbTe	0.2	Cu_2O	2.2
Te	0.3	InN	2.4
PbS	0.3	CdS	2.6
InAs	0.4	ZnSe	2.8
ZnSb	0.6	GaP	2.88
Ge	0.7	ZnO	3.4
GaSb	0.8	$SrTlO_3$	3.4
Si	1.1	ZnS	3.9
InP	1.3	AlN	4.6
GaAs	1.5	Diamond	5.4
		BP	6.0

وكذلك ، فإن الطاقة اللازمة لحث ثقب من ذرة ألومنيوم شائبة في الـ سيليكون إلى حزمة التكافؤ تساوي **ev0.057** تقريبا . إن طاقات الحث هذه قد تقارن مع فجوة الحزمة التي مقدارها **ev1.1** .

أشباه الموصلات المختلة Defect semiconductors :

يعد كثير من المركبات أشباه موصلات بسبب كونها غير خاضعة لقوانين الاتحاد الكيميائي **nonstoichiometric** . فعلى سبيل المثال ، حين تتعرض مركبات، مثل: **NaCl**، **KCl**، **LiH**، **TiO**– إلى إشعاع ذي طاقة عالية، أو حين تسخن هذه المركبات بوجود مزيد من فلزاتها المكونة .

تصبح ذات قصور في الفلزات الكهروسالبة، ويمكن تمثيل تركيبها بواسطة الصيغة العامة MY_{1-x} ، حيث **x** عبارة عن جزء صغير .

إن الشبكية البلورية لمركب من هذا النوع لها شواغر لأيونات سالبة، يشغل

كل شاغر منها عادة بواسطة إلكترون . تسمى هذه الثقوب المشغولة بالإلكترونات مراكز **Fcenters F** . وإلكترون المركز **F** يمكن أن يحث حراريا إلى حزمة توصيل ، وبذلك يؤدي إلى شبه توصيل سالبة .

وهنالك صنف آخر من أشباه الموصلات السالبة وهي المركبات المحتوية على مزيد من ذرات الفلز الخلالية التي تبقي تكوينها الصيغة $M_{1+x}Y$ ، وإن المركبات **ZnO**، **CdO**، Cr_2O_3، Fe_2O_3 تعطي هذا النوع من الخلل التركيبي .

حيث تتأين ذرات الفلز الخلالية بسهولة، وتصحح الإلكترونات تكافؤها بحيث تدخل حزمة التوصيل مخلفة أيونات الفلزات الخلالية ، وحين يسخن أوكسيد مختل من هذا النوع في الأوكسجين ، تتناقص قابلية توصيله عند درجة حرارة الغرفة بسبب فقدان بعض ذرات الفلزات الخلالية بواسطة التأكسد .

كما أن المركبات ذات القصور بأيونات الفلز التي صيغتها العامة $M_{1-x}Y$ هي أشباه موصلات موجبة ، ويمكن إيجاد هذا النوع من شبه الموصل في **FeS**، Cu_2O، **FeO**، **NiO**، **S-TiO**، **CuI** .

ويمكن الحفاظ على التعادلية الكهربائية في هذه المركبات ، بالرغم من شواغر الأيونات الموجبة ، بوجود أيونات فلز ذات حالات تأكسد عليا ، وهكذا يمكننا أن نمثل الطور $Fe_{0.95}O$ بدقة أكبر بواسطة الصيغة $Fe^{II}_{0.85}Fe^{III}_{0.10}O$.

ويتم تحقيق التوصيل الكهربائي بواسطة قفز إلكترونات التكافؤ من أيونات الفلز ذات حالة التأكسد الدنيا إلى أيونات الفلز ذات حالة التأكسد العليا، ولكن بسبب كون الوحدة المهاجرة هي من حيث الأساس ثقبا موجبا في أيون فلز ، تعد قابلية التوصيل من النوع الموجب .

إن فاصل الطاقة لهذا النوع من شبه الموصل يتفق مع الطاقة اللازمة لتحريك ثقب موجب بعيدا عن جوار شاغر من أيون موجب ، حيث يمسك كهروستاتيكيا ، وحين يسخن أوكسيد مختل من هذا النوع في الأوكسجين تزداد قابلية توصيله عند

درجة حرارة الغرفة بسبب تأكسد بعض أيونات الفلز والزيادة المترتبة في تركيز الثقوب الموجبة .

أشباه موصلات التكافؤ الموجه :

Controlled – Valence Semiconductors :

إن أشباه الموصلات المختلفة على العموم يصعب الحصول عليها إذا ما أريد لها أن تشذ كثيرا عن نسب قوانين الاتحاد الكيميائي ، وبالتالي لا يمكن الحصول إلا على تغيرات محدودة فقط في الخواص الكهربائية .

وإضافة إلى ذلك ، يصعب استنساخ أو تكرار تكوينها بالضبط، ويمكن التغلب على هذه الصعوبات باستعمال أشباه موصلات التكافؤ الموجه التي حضرت في بادئ الأمر من قبل فيردي .

وعلى سبيل المثال ، تصور المادة المتكونة بواسطة مزيج جوهري للأوكسيد **NiO** ، وكمية قليلة من Li_2O في الهواء عند درجة حرارة **1200** مئوية . يمتص الأوكسجين، ويتكون طور منفرد تركيبه $Li_xNi_{1-x}O$.

$$\frac{X}{2}\ Li_2O + (1-x)NiO\ \frac{X}{4}O_2 \rightarrow Li_xNi_{1-x}O$$

وبما أن للأيونين Li^+، Ni^{+2} نصف قطر متشابه ، تستطيع أيونات Li^+ أن تعوض عن أيونات Ni^{+2} في الشبكية . يتكون أيون Ni^{+3} واحد مقابل كل أيون Li^+ يستعمل للحفاظ على التعادل الكهربائي ، ويمكننا بدقة أكبر تمثيل المركب الناتج بواسطة الصيغة الموسعة $Li_xNi^{III}_xNi^{II}_{1-2x}O$.

تستطيع الثقوب الموجبة في أيونات Ni^{+2} أن تتحرك من أيون نيكل واحد إلى آخر، وبذلك تعطي شبه توصيل موجب، وبواسطة التحكم في نسبة الليثيوم إلى النيكل يمكن تغيير قابلية التوصيل الكهربائي حسب الرغبة .

إن قابلية توصيل **NiO** النقي تساوي حوالي $10^{-10}\ ^{1-}Cm^{-1}$، في حين أن

المركب الذي يستبدل **10%** من ذرات النيكل فيه بذرات الليثيوم له قابلية توصيل مقدارها حوالي $1\sim^{1-}Cm^{-1}$.

ويمكن أيضا الحصول على أنظمة تكافؤ ممتزجة مثل: تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ ، حيث يتألف هذا المركب من شبكية **ccp** لأيونات Ba^{+2} ، O^{-2} ، حيث الثقوب الثمانية السطوح فيها المحاطة كليا بواسطة أيونات O^{-2} تشغلها أيونات Ti^{+4} .

وإذا استبدل عدد صغير من أيونات الباريوم بواسطة أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة ، مثل: أيونات الأنثانوم ، يجب أن يختزل عدد متفق من أيونات Ti^{+4} إلى Ti^{+3} ، مكوناً النظام $La_xBa_{1-x}Ti^{III}_xTi^{IV}{}_{1-x}O_3$ ، وهذه المادة تعطي شبه توصيل سالب .

والمركبات ذات النوع $Li_xMn_{1-x}O$ تعد شبه موصلة ، ولكن لا يمكن تحضيرها بواسطة تسخين مزيج من MnO,Li_2O في الهواء ؛ لأن **MnO** يتأكسد بسهولة في الهواء عند درجات الحرارة العالية ، وفي هذه الحالة يجري التفاعل في إناء مختوم ، يقدم إليه الأوكسجين بصيغة بيروكسيد الليثيوم .

$$\frac{X}{2}Li_2O_2 + (1-x)MnO \rightarrow Li_xMn_{1-x}O$$

تطبيقـات :

لأشباه الموصلات عدد يفوق الحصر من التطبيقات العملية التي تسهم في المستوى العالي لحياتنا . وسنصف ثلاثة تطبيقات فقط ؛ الخلية الفوتوفولتائية **Photorooltaic cell** ، والمنقي **rectifier** ، والترانزستور المعزول **insulated–gate-field–effect transisror** .

وكل من هذه الوسائل يتضمن بلورة شبه موصلة التي تعد من النوع الموجب في أحد أجزائها، ومن النوع السالب في الجزء الآخر . ومنطقة الحد الفاصل تدعى بالملتقي الموجب – السالب، ولها خصائص كهربائية مفيدة .

ويمكن صناعة مثل هذه البلورة . على سبيل المثال ، وذلك بالسماح لكميات قليلة من البورون أن تنتشر أو تنفذ إلى أحد جانبي شريحة من السيليكون من النوع الموجب عند درجات حرارية عالية .

وإذا تم تلويثها بصورة ملائمة ستصبح البلورة عندئذ من النوع الموجب على أحد جانبي الشريحة، ومن النوع السالب على الجانب الآخر ، والمنطقة الفاصلة حيث يلتقي نوعا السليكون هي عبارة عن الملتقى موجب – سالب .

الخلية الفوتوفولتائية :

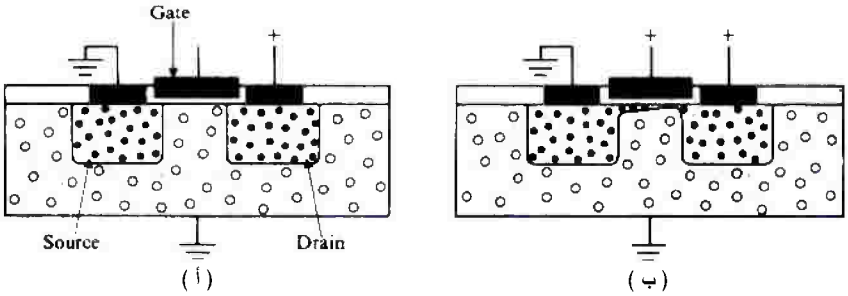
نفرض أن ضوءا يسلط على ملتقى موجب – سالب ، فإذا كانت طاقة الفوتون تفوق فجوة الطاقة ، ستتكون أزواج من إلكترون – ثقب في المنطقة المشعة، وستكتسب المنطقة السالبة جهدا سالبا مقارنة بالمنطقة الموجبة ، فإذا تم إيصال المنطقتين السالبة والموجبة كهربائيا بدائرة خارجية ، يتولد تيار .

ومن الواضح أن مثل هذه البلورة يمكن استعمالها نوعا من بطارية تشتق طاقتها من مصدر ضوئي ، كما أن واحدا من اهتمامات الكيميائيين المعنيين بالحالة الصلبة هو تحضير خلايا من هذا النوع ذات كفاءة تؤهلها للاستعمال في تسخير الطاقة الشمسية .

الترانزستور المعزول :

إن هذا النوع من الترانزستور الذي يدعى أيضا ترانزستور **[Mos]** هذه الحروف تشكل بدايات الكلمات **Metal(S) Semiconductoor (M) Oxide (O)**، يمكن معرفته بالرجوع إلى الشكل التالي .

عندما تكون فولتية العتبة **(Vg) gate voltage** مساوية للصفر لا يسري تيار من المصدر إلى المصرف **drain**؛ لأن المناطق ذات النوع السالب تكون معزولة عن بعضها بواسطة السيليكون من النوع الموجب .



مقطع عرضي في ترانزستور Mos . المناطق السوداء تمثل الألمنيوم والمناطق البيضاء تمثل ثنائي أوكسيد السليكون . المناطق ذات النقاط السوداء تمثل "سيليكون" من النوع السالب ، والمناطق ذات الدوائر المفتوحة تمثل "سيليكون" من النوع الموجب)

ولقد أشير إلى زيادة الإلكترونات بنقاط ، كما أشير إلى الثقوب بدوائر ، عندما تتعرض العتبة إلى فولتية موجبة تزاح الثقوب بعيدا عن الـ.سطح البيـ.ي لثنـ.ائي أوكسيد السيليكون والسيليلون الموجود تحت العتبة .

وتكون فولتية العتبة عالية بدرجة كافية بحيث تتحول منطقة رقيقة جـ.دا مـ.ن السليكون الموجود تحت العتبة من النوع الموجب إلى النوع السالب . تسمى هـ.ذه المنطقة قناة سالبة وهي تهيئ مسلكًا توصـ.يليا للإلكترونـ.ات مـ.ا بـ.ين المـ.صدر والمصرف .

وهكذا تتحكم فولتية العتبة بمقدار التيار ، ويمكن صناعة مثل هذه السوائل على نطاق مجهري صغير تمكن غنمة التيارات المتكاملـ.ة ، تـ.ستعمل تيـ.ارات **Mos** بصورة واسعة في حاسبات الجيب والمنضدة .

(أ) المصدر والمصرف معزولان عن بعضهما .

(ب) فولتية عالية بدرجة كافية قد سلطت على العتبة لغرض تشكيل قناة سـ.البة بين المصدر والمصرف .

* * *

"الأسئلـة"

1- قدر أطول موجة لضوء يستطيع أن يولد تيارا في خلية السليكون الفوتوفولتائية.

2- خمن تأثير إضافة الحديد إلى شـ.به الموصـ.ل $Li_xNi_{1-x}O$ علـ.ى الإيـ.صالية الكهربائية (غرض الإضافة تكوين $Li_xFe_yNi_{1-x-y}O$) فسر .

3- أشر إلى نوع شبه الموصلية (سالب أو موجب) المبين في المواد الآتية :

(أ) GaAs المعجون بالزنك .

(ب) InAs المحتوي على زيادة طفيفة من In .

(ج) KcI الموجه إلى أشعة x .

(د) $Li_{0.05}Cu_{00.95}O$.

(هـ) $WO_{2\ 2.999}$.

4- صنف المواد الآتية على أساس قابليات التوصيل الكهربائي بمثابة معدنية، شبه موصلة ، أو معزولة :

$NaHCO_3$،CuZn،CdS،AIf،BiP_4،$Na_{0.5}$ ،WO_3،Os،CeS،LnP.

5- قارن قابليات التوصيل الكهربائي لبلورات الجرمانيوم المحتوية على:

(أ) 0.1 جزء في المليون من As .

(ب) 0.1 جزء في المليون من 0.05,As جزء في المليون من A1 .

(ج) 0.1 جزء في المليون من 0.01,As جزء في المليون من A1 .

(د) 1 جزء في المليون من A1 .

6- باستعمال مناقشة ثرموداينميكية بسيطة فسر: فـ.ي عمليـ.ة النقـ.ل الحـ.راري للجرمانيوم بواسطة اليود لماذا ينقل الجرمانيوم من منطقة ذات درجة حـ.رارة أعلى إلى منطقة ذات درجة حرارة أقل وليس العكس ؟

* * *