

ساختمان نیمه هادیا و جذب شیمیائی روی آنها

نوشته :

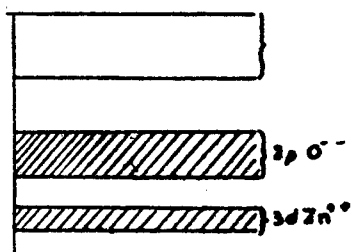
یوسف ارباب زاده - دکتر مهندس در شیمی

استاد یار دانشکده فنی

مقدمه - مطالعه نیمه هادیا بعد از کشف ترانزیستور در ۱۹۴۸ یکی از مواد اساسی فیزیک جامدات شد از این تاریخ قسمت اعظم تحقیقات در این مورد روی ژرمانیوم و سیلیسیم انجام میگرفت. در حدود ۱۹۵۲ خاصیت نیمه هادی بودن (آنتیمونیوراندیم) $Sb-In$ کشف شد و در مدت چند سال موارد استعمال نیمه هادیا افزایش پیدا کرد بطوریکه در خیلی از دستگاهاهی صنعتی بجز ترانزیستور انواع مختلفه نیمه هادیا را بکار میبرند (در ترانزیستور بعنوان جسم نیمه هادی فقط از ژرمانیوم و یا سیلیسیم استفاده میکنند) اجسام نیمه هادی را میتوان بترتیب زیر طبقه‌بندی کرد :

- ۱- عناصر نیمه هادی مانند Ci (الماس) - ژرمانیوم - سیلیسیم - قلع
- ۲- آلیاژهای دوتائی مانند $SbIn$ و $AsIn$ و سه تائی
- ۳- ترکیبات آلی .

الف - ساختمان الکترونیکی نیمه هادیا - اکسیدهای نیمه هادی از قشرهای ایونی تشکیل شده‌اند و در یک بلور ایده‌آل مانند اکسید روی قشرهای ایونی پراز الکترون میباشد (شکل ۱) زیرا طبق



شکل ۱- قشرهای موجود در اکسید روی خالص ایده‌آل

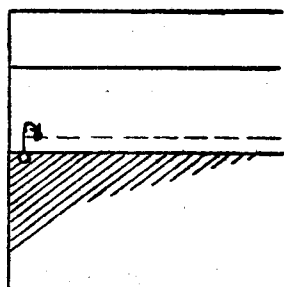
تعریف ، لانه های (اوربیتالهای) ، الکترونی مربوط با یونهای Zn^{++} و O^- یا توسط زوج الکترونیهای اشغال شده و یا خالی از الکترون میباشد :



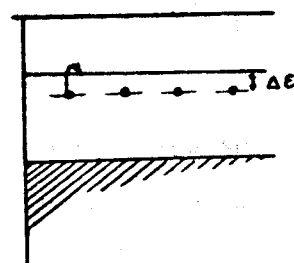
قشرهای خالی از الکترون سطح مشترکی باقشرهای پرندارد بطوریکه الکترونها نمیتوانند در جامد مورد نظر حرکتی داشته باشند (فاقد هدایت فلزی).

در حقیقت شکل ۱ برای تمام بلورهای ایونی صادق است هدایت حرارتی بعضی از این اکسیدها در حرارت ملایم قابل اندازه گیری میباشد چنین اکسیدهایی را نیمه هادی گویند. پیدایش چنین هدایتی مربوط بعدم تکمیل و یا نقص موجود در ساختمان الکترونیکی اکسید است. بنا بقیقه Wilson تمام اختلالات متقارن تولید شده در یک اکسید فلزی سبب پیدایش قشرهای الکترونی جدید و جدا از هم در اکسید مزبور خواهد شد و این قشرها عموماً در بالای آخرین قشر پر از الکترون (قشر ظرفیت) و پائین اولین منطقه خالی از الکترون (قشر هادی) قرار میگیرد.

این قشرهای جدید اگر در حرارت پائین پر از الکترون باشد. در اینصورت افزایش حرارت محیط سبب جهس الکترونیهای این قشرها بقشر خالی فوقانی میشود و بالتیجه هدایت فلزی تولید میشود و مقدار این هدایت بتعداد الکترونیهای تحریک شده و یا بعبارت دیگر بمقدار نقص موجود در اکسید مزبور بمقدار حرارت محیط بستگی دارد (شکل ۲ الف و ۲ ب).



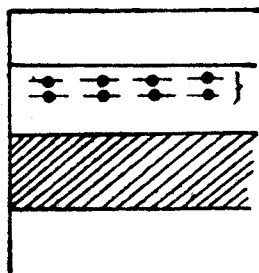
شکل ۲-ب- قشرهای موجود در یک اکسید نیمه هادی نوع P



شکل ۲-الف- قشرهای موجود در یک اکسید نیمه هادی نوع N

و برعکس اگر این قشرهای جدید در حرارت پائین خالی از الکترون بوده باشد افزایش حرارت محیط سبب انتقال الکترونیهای قشر زیرین باین قشر خواهد شد و خروج الکترونها در قشر زیرین سبب بوجود آمدن حفره های الکترونی در آن قشر خواهد شد. یک میدان الکتریکی سبب جابجائی حفره های الکترونی

در اکسید میشود و بالتیجه یک هیدایت فلزی که مقدار آن بستگی بتعداد حفره‌ها یعنی بمقدار نقص موجود در اکسید و نیز حرارت محیط دارد بوجود میآید (شکل ۳).



شکل ۳- قشرهای مختلفه موجود در اکسید روی غیر متعادل با دو نوع سطوح دهند الکترون

نوع اول نیمه هادی را به نیمه هادی عادی (نوع N) و نیمه هادی نوع دوم را به نیمه هادی غیر عادی (نوع P) اسم گذاری میکنند.

توسط اثر Hall میتوان نوع بار حامل جریانرا در یک جسم نیمه هادی مشخص کرد که در اینصورت نوع نیمه هادی معلوم خواهد شد. در بعضی از اکسیدها و فلزات که دارای رل کاتالیتی و همچنین دارای نقص طبیعی (Défaut intrinsèque) میباشد. خاصیت نیمه هادی بودن طبیعی و ذاتی خواهد بود عملاً دو نوع نیمه هادی وجود دارد:

۱- نیمه هادیهای خالص یا Intrinsèque

۲- « « غیر خالص یا Extrinsèque.

نیمه هادیهای نوع دوم را با اضافه کردن مواد خارجی که بطور مناسب انتخاب شده باشند به نیمه هادیهای نوع اول بدست میآورند و وجود عناصر خارجی همراه نیمه هادیهای نوع اول سبب افزایش قابل ملاحظه در هدایت نیمه هادی خواهد شد.

بعنوان نیم هادی خالص میتوانیم ژرمانیوم را اسم ببریم این عنصر در ستون چهارم جدول تناوبی قرار گرفته و دارای ۳۲ الکترون میباشد که چهار الکترون خارجی آن که دخالت در واکنش های شیمیائی میکند بنام الکترونهای ظرفیت معروف است و سایر الکترونهای ژرمانیوم با هسته مربوطه تشکیل یک یون مثبت با بار چهار کولمب را میدهد.

برای بدست آوردن نیمه هادی غیر خالص میتوانیم محلول جامد ژرمانیوم چهار ظرفیتی را با اضافه کردن مقدار جزئی از یک عنصر پنج ظرفیتی مانند فسفر یا آرسنیک و یا آنتیموان متبلور بکنیم در اینصورت هر اتم عنصر خارجی بجای یک اتم ژرمانیوم قرار خواهد گرفت و در اینحالت چهار الکترون ظرفیت عنصر خارجی با چهار الکترون ژرمانیوم تشکیل اتصالات کئووالان را میدهد و پنجمین الکترون ظرفیت عنصر خارجی

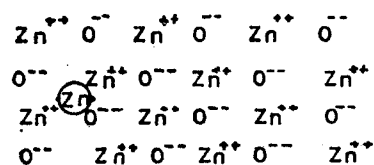
که بطور ضعیفی باتم مربوطه ارتباط پیدا کرده در اثر کمترین تحریک حرارتی حالت آزاد بخود میگیرد. اتمهاییکه سبب بوجود آمدن چنین الکترونها میباشند بنام اتمهای دهنده و یا بطور کلی چنین شبکه بلوری بنام نیمه هادی غیر خالص از نوع N معروف میباشد در آن اکسیدها فضای بین قشر پر و قشر خالی فوقانی (که غالباً بنام منطقه غیر مجاز معروف است) نسبتاً باریک است (یک الکترون ولت) بنحویکه الکترونها قشر ظرفیت در حرارت ملایم میتوانند بقشر هادی جهشی پیدا بکنند در این حالت مقدار هدایت جسم بستگی به نقص موجود در شبکه نخواهد داشت مانند فلز رزمانیوم (Ge)

نوع نقص در اکسیدهای نیمه هادی متغیر میباشد و همیشه امکان تشخیص

نوع نقص در اکسیدهای نیمه های امکان پذیر نخواهد بود.

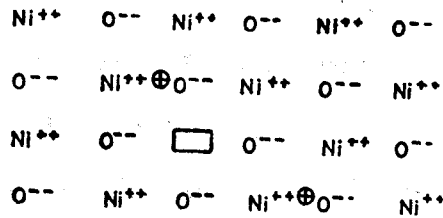
در مورد فلزات نیمه هادی وضع خیلی پیچیده تر از اکسیدهای نیمه هادی است.

اکسیدهای نیمه هادیرا بر حسب نوع اکسید (عدم تعادل موجود در عناصر متشکله اکسید که سبب دهنده گی و یا گیرنده گی الکترون و بالتجیه سبب پیدایش یک نیمه هادی نوع N یا P میشود) و یا بر حسب نوع ترکیب شیمیائی آن اکسید طبقه بندی میکنند باید دانست که بین عناصر متشکله در اکسیدهای نیمه هادی عدم تعادلی وجود دارد باین معنی که گاهی فلز به مقدار زیادی است مانند $(Zn_{1+x}O)ZnO$ که در این صورت اتمهای Zn زیادی فضای خالی موجود در شبکه را اشغال میکنند و قشرهای جدید وارد شده در شبکه بلوری اکسید روی عبارت است از قشرهای مربوط با الکترونها ظرفیت اتمهای Zn زیادی (شکل ۴).



شکل ۴- شبکه بلورن اکسید روی با اتمهای زیادی Zn

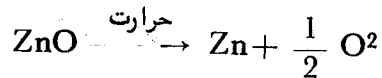
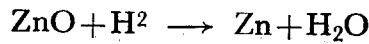
این قشرهای مجزا که توسط الکترونها اشغال شده اند دهنده الکترون است لذا اکسید روی یک نیمه هادی نوع N میباشد و تحریک هراتم Zn زیادی حداکثر سبب خروج دو الکترون میشود. اکسیژن زیادی نیز میتواند در ساختمان اکسیدی مانند $(NiO_{1+x})NiO$ وجود داشته باشد ولی وضع ساختمانی این اکسید، باتمهای اکسیژن زیادی اجازه قرار گرفتن در فضای خالی بین اتمهای متشکله اکسید نیکل را نمیدهد در این صورت باید قبول کرد که بعضی از مراکز مربوط با یونهای Ni^{++} خالی از کاتیون مربوطه میباشد و برای برقراری حالت خنثی الکتریکی در چنین اکسیدی لازم خواهد بود که بعضی از ایونهای نیکل دو ظرفیتی با یونهای نیکل سه ظرفیتی اکسیده بشوند (شکل ۵).



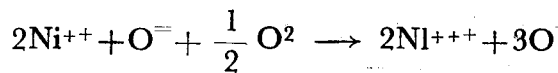
شکل ه- شبکه بلوری اکسید نیکل با کمبود اتمهای نیکل (کمبود کاتیونی)

چنین پدیده سبب پیدایش قشرهای گیرنده الکترون میشود که منجر بوجود آمدن اکسید نیمه های نوع P میگردد.

تعداد زیادی از اکسیدهای فلزات با ظرفیت متغیر تشکیل اکسیدهای نیمه هادی نوع P را میدهند مانند $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$. مقدارنقص موجود در اکسید (زیادی کاتیون و یا کمبود کاتیون) مسلماً بستگی بطرز عملی دارد که روی اکسید صورت میگیرد باین ترتیب که زیادی فلز در یک اکسیدی یا نتیجه یک عمل احیاء و یا نتیجه یک تجزیه حرارتی است:



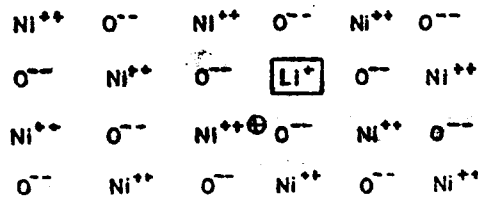
در صورتیکه یک عمل اکسیداسیون روی اکسیدی سبب ورود اکسیژن زیادی در آن اکسید خواهد شد:



باین دلیل است که نیمه هادیهای نوع N و P را بترتیب نیمه هادیهای نوع احیائی و نوع اکسیدی نامگذاری میکنند.

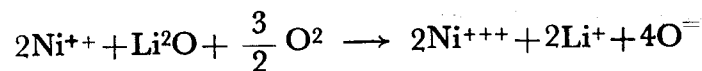
اکسیدهای فلزات مربوط بیک ظرفیت ثابت برحسب عملیکه روی آنها صورت میگیرد میتوانند گاهی نیمه هادی نوع N و یا P را تولید بکنند و چنین اکسیدهایی، با اکسیدهای آفوتور معروف میباشد. روش عملی برای کنترل کردن نوع نیمه هادی یک اکسید، اختلاط یک اکسید دیگر مگر با اکسید مزبور بصورت محلولهای جامد (Solutions Solides) است. تعویض کاتیون موجود در شبکه بلوری یک اکسید با یک کاتیون با ظرفیت پائین تر از آن کاتیون باید با اکسیداسیون تعدادی از کاتیونهای شبکه بلوری جبران بشود (از نقطه نظر بار الکتریکی برابر با ظرفیت کم شده). در صورتیکه تعویض یک کاتیون موجود در شبکه بلوری با یک کاتیون با ظرفیت بالاتر از آن کاتیون باید با احیاء تعدادی از کاتیونهای شبکه

بلوری جبران ایشود (در نقطه نظر بار الکتریکی برابر با ظرفیت زیاد شده). مثلاً اگر محلول جامد Li_2O در NiO را در نظر بگیریم برای هر کاتیون Li^+ جانشین شده بجای Ni^{++} باید یک ایون سه ظرفیتی نیکل بوجود آید (شکل ۶) در اینصورت یک قشر گیرنده الکترون در شبکه بلوری اکسید نیکل بوجود میآید



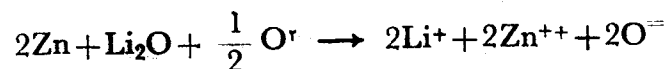
شکل ۶- شبکه بلوری اکسید نیکل محتوی اکسید لیتیم بصورت محلول جامد

و چنین کیفیتی سبب افزایش هدایت نوع P خواهد شد.

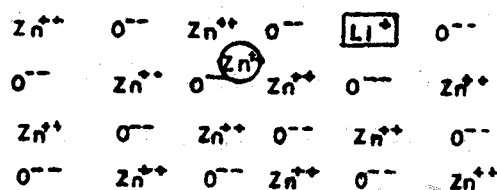


برای حفظ حالت خنثی الکتریکی در یک اکسید باید توسط اکسیداسیون و آنیونهای زیادی در آن اکسید وارد کرد و در اینصورت کاتیونهای لیتیم محل های خالی موجود در شبکه بلوری اکسید نیکل را اشغال خواهند کرد.

روش عمل در مورد اکسید روی کمی فرق میکند زیرا واضح است که کاتیونهای روی نمیتوانند بظرفیت بالاتر اکسیده شوند پس در چنین صورتی تمهای روی واقع شده در فضای بین ایونها هستند که جبران ایونهای لیتیم را خواهند کرد :

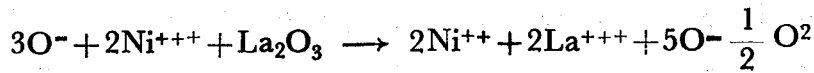


و از این رفتن قشر دهنده الکترون در این حالت منجر بکاهش هدایت نوع N در اکسید روی خواهد شد (شکل ۷) و اگر محلول جامد La_2O_3 (اکسید لانتان) در اکسید نیکل در نظر بگیریم برای هر La^{+++}

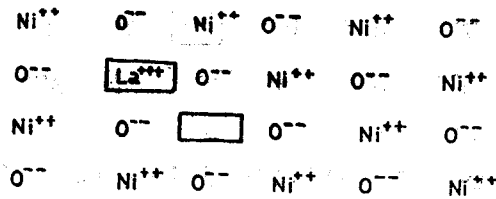


شکل ۷- شبکه بلوری اکسید روی محتوی اکسید لیتیم بصورت محلول جامد

جانشین شده بجای Ni^{++} باید یک بار مثبت از این برود و چنین کیفیتی در اثر احیاء کاتیونهای Ni^{+++} به Ni^{++} بوجود میآید که بدینوسیله هدایت نوع P در اکسید نیکل تولید می شود.



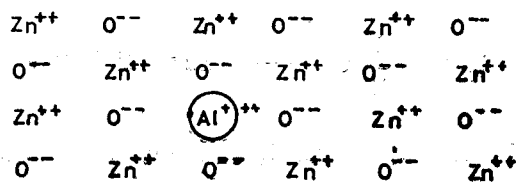
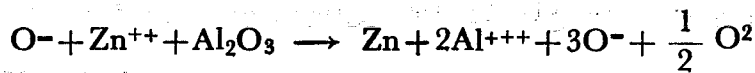
ضمن اینعمل یک مولکول اکسیژن گازی از محیط عمل خارج خواهد شد و نیز La^{3+} محل های خالی کاتیونی موجود در شبکه بلوری اکسید نیکل را اشغال خواهد کرد (شکل ۸).



شکل ۸- شبکه بلوری اکسید نیکل محتوی اکسید لانتان بصورت محلول جامد

اینعمل همچنین میتوان با بوجود آمدن محل های خالی کاتیونی که در اینصورت با اضافی کاتیون لانتان جبران خواهد شد توجیه نمود.

حالت نزدیک باین حالات عبارت از محلولهای جامد Al_2O_3 در ZnO است. در اینصورت برای هریون Al^{3+} جانشین شده بجای ایون Zn^{2+} یا باید یک بار مثبت را از بین برد و یا یک الکترون در شبکه بلوری وارد نمود که در نتیجه سبب تولید یک قشر دهنده الکترون در شبکه بلوری اکسید مورد آزمایش خواهد شد (شکل ۹).



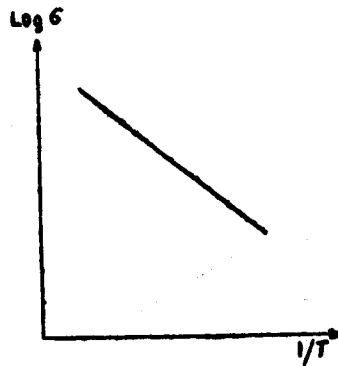
شکل ۹- شبکه بلوری اکسید روی محتوی اکسید آلومینوم بصورت محلول جامد

در اینحالت قشرهای دهنده الکترون در اطراف ایونهای Al^{3+} و کاتیونهای مجاور آن قرار خواهد گرفت و در نتیجه خاصیت نیمه هادی نوع N اکسید روی افزایش پیدا خواهد کرد.

مطالعه هدانت (σ) یک جامد، نسبت به حرارت مقدار نقص موجود در شبکه بلوری اکسید و نیز وضع انرژیهای اکسید مورد آزمایش را مشخص خواهد نمود. برای یک نیمه هادی عادی رابطه $\sigma = nem$ را خواهیم داشت که در اینرابطه σ و n و m بترتیب عبارتند از: هدایت، تعداد الکترونهای موجود در قشر هادی و تحرك الکترونها (سرعت الکترونها در واحد میدان).

تحرك الکترونها بطور خیلی نامحسوس با تغییرات درجه حرارت تغییر پیدا میکند بقسمی که هدایت

(σ) تابعی از تعداد الکترونهاى موجود در قشر هادى خواهد بود و تعداد الکترونها هم برحسب يك قانون از نوع Arrhenius با تغييرات درجه حرارت تغيير خواهد کرد بطوريکه رابطه $n = n_0 \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right)$ را خواهيم داشت در اين رابطه n_0 تعداد کل الکترونهاى موجود در قشر ناخالص و E_c نماينده انرژی هدايت مي باشد مطابق (شکل ۱۰).



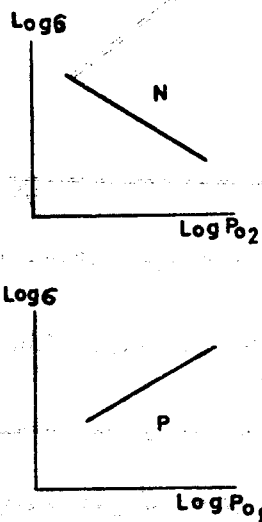
شکل ۱۰ - منحنی تغییرات هدايت و حرارت

تغييرات $\log \sigma$ برحسب $\frac{1}{T}$ يک خط راست با شيب $\frac{-E_c}{R}$ را بوجود آورده که از روی منحنی مزبور ميتوان انرژی تحریک هدايت جسم را مشخص نمود و بطور تئوری رابطه $E_c = \frac{1}{2} \Delta \epsilon$ را داريم که در اين رابطه $\Delta \epsilon$ فاصله قشر دهنده الکترون تا پائين قشر هادى مي باشد. از روی منحنی تغییرات هدايت و حرارت ميتوان مقدار و وضع قشرهای دهنده الکترونها را بدست آورد و اگر حرارت نسبتاً بالا باشد تمام الکترونهاى موجود در قشرهای دهنده الکترون يونيزه خواهند شد. در اينصورت مقدار هدايت مستقل از مقدار حرارت ميشود.

عملاً يك نیمه هادى ميتواند حاوی قشرهای ناخالص زيادى باشد مثلاً نقص موجود در اکسيد روی ميتواند بواسطه وجود اتمهای روی زيادى باشد و در اينحالت يونيزاسيون دو الکترون ظرفيت سبب آزاد شدن انرژیهای مختلفی شده و در نتیجه منحنی تغییرات هدايت و حرارت از دو نیمه خط راست با شيبهای $\frac{E_2}{R}$ و $\frac{E_1}{R}$ تشکیل خواهد شد.

قوانین هدايت در مورد شبکه بلورى که هم قشرهای دهنده و هم قشرهای گیرنده الکترون باشد پيچيده تر خواهد بود و هدايت طبيعى موجود در شبکه بلورى يك اکسيد در صورتیکه قشر غير مجاز خيلى عريض نباشد در اين پيچيده گى قوانین هدايت دخالت خواهد کرد. بالاخره اگر مقدار نقص های موجود در چنين شبکه بلورى زيادتر از حد معمول باشد در ضمن انجام يك سلسله واکنش های داخلى يك قشر

ناخالص در جسم مورد نظر تولید می‌شود و در این حالت اگر قشر ناخالص پراز الکترون باشد هیچگونه تغییری در مقدار هدایت جسم بوجود نخواهد آمد. ولی اگر قشر ناخالص خالی از الکترون بهره باشد در این صورت علاوه بر هدایت حاصل از قشر هادی، هدایتی هم مربوط به چین قشر نالص بوجود می‌آید. از طرف دیگر باید دانست که تعداد نقص‌های موجود در یک نیمه هادی تابعی است از آتمسفرگازی که آن جسم را احاطه کرده است. در مجاورت اکسیژن هدایت نیمه هادیهای بدست آمده در اثر اکسیداسیون (NiO , Cr_2O_3) افزایش پیدا کرده و بالعکس هدایت نیمه هادیهای تولید شده در اثر احیاء در مجاورت اکسیژن کاهش پیدا خواهد کرد (شکل ۱۱). در مجاورت هیدروژن و یا گازهای احیاء کننده حالات عکس حالات فوق مشاهده



شکل ۱۱- منحنی نمایش تغییرات هدایت انواع نیمه هادیهای N و P بر حسب فشار اکسیژن

میشود و ضخامتی از جسم که تحت تأثیر گازها قرار می‌گیرد تابعی است از درجه حرارت و نیز باید دانست که ممکن است سطح شبکه بلوری یک اکسید دارای نقص بیشتری نسبت به بداخل آن داشته باشد و این مقدار نقص موجود در سطح جسم متناسب با غلظت گازهایی است که جسم مورد آزمایش را احاطه نموده است. یک چنین اکسیدی بواسطه داشتن خواص کاتالستی یک سیستم خیلی پیچیده‌تری را نسبت بیک فلز بوجود می‌آورد. مکانیسم جذب مواد مورد واکنش روی نیمه هادیها و خواص کاتالستی نیمه هادیها خیلی شبیه بمکانیسم پیشنهاد شده برای فلزات میباشد: جذب شیمیائی مواد مورد واکنش روی نیمه هادیها در اثر الکترونها یا حفره‌های متحرک در شبکه بلوری نیمه هادی مورد نظر بوجود می‌آید.

ب - جذب شیمیائی روی نیمه هادیها - با در نظر گرفتن اجسام نیمه هادی ساده میتوان اعمال اصلی جذب شیمیائی مواد مورد واکنش روی نیمه هادیها را بدون در نظر گرفتن غیر یکنواختی سطح جسم تفسیر و توجیه نمود.

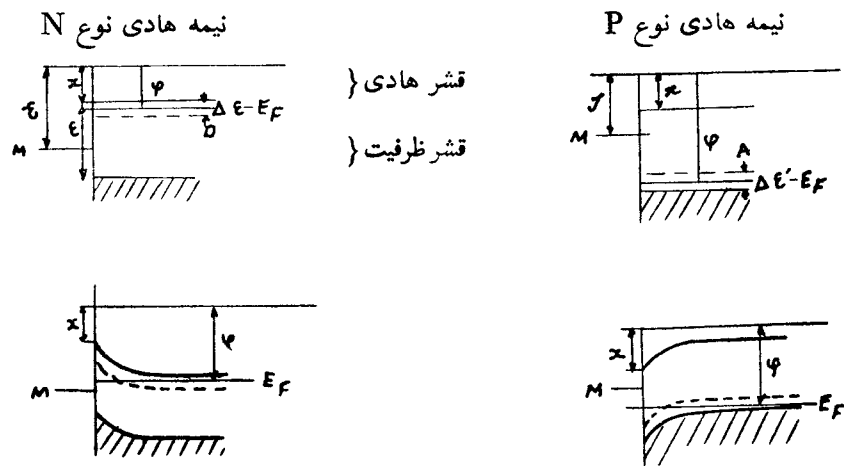
مثلاً در یک نیمه هادی نوع N با یک قشر دهنده الکترون، مطابق تئوری قشرهای موجود در

شبکه بلوری یک اکسید کار انجام شده برای خارج ساختن الکترونهاى شبکه بلورى در حرارت پائين مطابق (شکل ۱۲) برابر خواهد شد :

$$\varphi = x + \frac{\Delta \varepsilon}{2}$$

در صورتیکه خاصیت الکتروفیلی شبکه بلورى (ε) بالاتر از φ باشد تمام ايونهاى منفى جذب شبکه بلورى خواهد شد و برای بدست آوردن انرژی جذب از رابطه زیر استفاده میکنند :

$$E = \varepsilon - \varphi$$



شکل ۱۲- تشکیل سطوح پتانسیل در اثر جذب ذرات روی اکسیدهای نیمه هادی نوع N و یا در اثر خارج کردن ذرات از روی اکسیدهای نیمه هادی نوع P (ε و φ و ψ بترتیب عبارتند از: خاصیت الکتروفیلی جسم و مقدار پتانسیل یونیزاسیون و کار انجام شده توسط جسم)

تشکیل چنین قشر منفی سبب بوجود آمدن یک سطح پتانسیل میشود و بالنتیجه خروج الکترونها را درجسم مورد آزمایش بیش ازپیش مشکل میکند بعبارت دیگر سبب افزایش کار انجام شده توسط جسم (φ) و کاهش حرارت جذب میشود.

ولی در اینجا یک اختلاف مهمی بین فلزات و اکسیدهای فلزی بنظر میرسد. جذب ذرات امکان پذیر نخواهد بود مگر آنکه الکترونها در باند هادی تحریک بشوند. در اینصورت انرژی تحریک جذب شامل انرژی تحریک هدایت خواهد بود بعلاوه سطح پتانسیل مربوط بمجموع سراز یونیزه شده دهنده انکترون در یک قشر کم وپیش ضخیم می گردد. نیز چنین سطحی بستگی بمقدار نقص موجود در این قشر خواهد داشت یک محاسبه ساده الکترواستاتیکی نشان میدهد که اگر سطح جسم کمی پوشیده از ذرات باشد سطح پتانسیل تابعی از تعداد ايونهاى جذب شده توسط واحد سطح جسم (N) خواهد بود. پس روابط زیر را خواهیم داشت :

$$E = E_0 - bN$$

$$Q_a = Q_0 + bN \quad (\text{انرژی تحریک جذب})$$

از روابط مذکور در فوق نتایج مختلفی را میتوان استخراج نمود: در مرحله اول جذب دهنده‌های الکترونی روی نیمه هادیهای نوع P و جذب گیرنده‌های الکترونی روی نیمه هادیهای نوع N در صورتیکه سطوح مربوطه‌شان بطوری قرار گرفته باشد که چنین نقل و انتقالاتی تابعی از کاهش انرژی پتانسیل باشد امکان پذیر است.

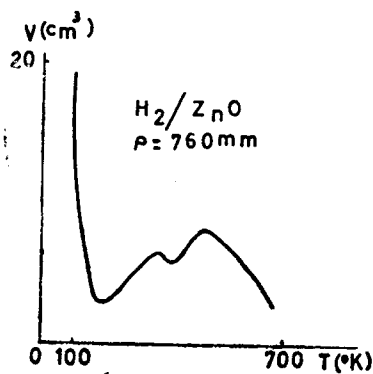
میدانیم که اکسیژن توسط نیمه هادی N مانند: ZnO , PbS , Ag_2S و غیره جذب میشود و نیز هیدروژن و اکسید کربن (دهنده الکترون) جذب نیمه هادیهای نوع P مانند: Cu_2O و CoO میشوند بطور تئوری اشباع انواع نیمه هادیا از گازهای مختلفه ($E=0$) باید خیلی سریع صورت بگیرد و نیز باید دانست که پوشش سطح اشباع شده از گاز اکثراً خیلی کمتر از صد درصد است بعنوان مثال در $200^\circ C$ درصد جذب هیدروژن و اکسید کربن روی نیمه هادیهای مختلفه بقرار زیر میباشد:

5% H_2 روی Cu_2O

1% NiO » CO

3-6% CoO » CO

باید توجه داشت که این درصد پوشش نیمه هادیا توسط گازهای مختلفه و حرارت پائین در اثر افزایش انرژی تحریک (Q_a) با N بحال «شبه تعادل» میرسد (قسمت صعودی منحنی ایزوبار) (شکل ۱۳) باید دانست که بواسطه اشکالات تجربی مثالهای کمی که نشاندهنده تغییرات E با N بوده و نیز نشاندهنده



شکل ۱۳

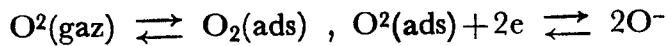
اندازه‌گیری تغییرات کارانجام‌شده توسط شبکه بلوری یک اکسید جهت خروج الکترون‌ها از قشرهای مربوطه باشد وجود دارد. برعکس میدانیم که اکسیژن مولکولی (دهنده الکترون) روی نیمه‌هادیهای نوع P از قبیل $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CoO} - \text{Ni}$ جذب میشود و نیز هیدروژن (گیرنده الکترون) روی نیمه‌هادیهای نوع N از قبیل ZnO جذب میشود در اینمورد نیز تناقضی وجود دارد که بعداً اشاره خواهیم کرد. نتیجه یونیزاسیون یونهای موجود در قشرهای دهنده و یا گیرنده الکترون در موقع جذب شیمیائی گازهای مختلفه روی انواع مختلف نیمه‌هادیها مستلزم کاهش هدایت جامد مورد آزمایش است و در اینمورد در صورتیکه نسبت سطح به حجم جسم بحد کافی بالا باشد ذرات جذب شده بعنوان دامی برای الکترون‌ها و حفره‌ها که مولد هدایت میباشند عمل میکنند. تمیز و تشخیص عامل مذکور در فوق با عاملیکه (انجام واکنش شیمیائی بین گازهایی که جسم را احاطه کرده‌اند با جسم مورد آزمایش) سبب بوجود آمدن و یا از بین بردن نوافص در شبکه بلوری میشود مشکل خواهد بود. بعنوان مثال یک نیمه‌هادی نوع P (نیمه‌هادی حاصله در اثر اکسیداسیون) باید هیدروژن گازی را (دهنده الکترون) جذب کند که در اینصورت خاصیت نیمه‌هادی جسم کاهش پیدا خواهد کرد.

اما ضمن تغییر چنین خاصیتی در نیمه‌هادی، مقدار خاصیت گیرندگی در سطح جسم بواسطه خاصیت احیاء کنندگی گاز هیدروژن کاهش پیدا خواهد کرد. در اینمورد نیز یک تناقض دیگری وجود دارد باین ترتیب که: اثر شیمیائی گاز روی شبکه بلوری یک اکسید مانع جذب آنگاز خواهد شد اما برعکس جذب اکسیژن روی نیمه‌هادیهای نوع P (نیمه‌هادیهای تولید شده در اثر اکسیداسیون) و یا جذب هیدروژن توسط نیمه‌هادیهای نوع N (نیمه‌هادیهای تولید شده در اثر احیاء) سبب افزایش خواص نیمه‌هادی نوع P و N میشود. مقدار گاز جذب شده توسط یک اکسید بطریق شیمیائی جهت اشباع با پوشش کلی سطح جسم مطابقت پیدا میکند و حرارت جذب اندکی با مقدار جذب گاز تغییر پیدا میکند.

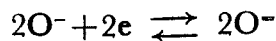
باید دانست که در جذب شیمیائی گازهای مختلفه روی اکسیدها مکانیسم دیگری غیر از وجود حفره‌ها و یا الکترون‌ها وجود دارد.

آزمایش قشرهای مختلفه موجود در شبکه بلوری یک اکسید نشان میدهد که هیچ عاملی مانع از این نمیشود که نتوان از قشرهای هادی و یا ظرفیت (بترتیب قشرهای خالی و پر از الکترون) حفره‌ها و یا الکترون‌هاییکه بطریق شیمیائی جذب جسم شده است پس گرفت. از طرف دیگر بواسطه کثرت وجود این قشرها در جسم مورد آزمایش سطح جسم بطور تقریباً کامل پوشیده از گازهای جذب شده میباشد. اینک بذکر چند مثال می‌پردازیم:

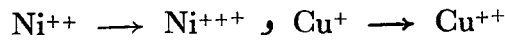
۱- جذب اکسیژن روی نیمه‌هادی نوع P بشکل ایونهای منفی در صورتی امکان پذیر خواهد بود که کاتیونهای شبکه بلوری بتوانند بطرفیت بالاتر تبدیل بشوند مانند Cu_2O یا NiO :



میشوند :

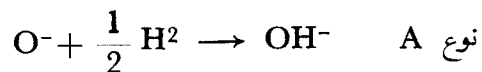


و بموازات چنین واکنش هائی در سطح جسم مورد آزمایش ایونهای Ni^{++} و Cu^+ تبدیل بظرفیت بالا تر میشوند:

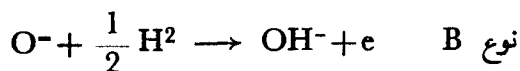


پس در اینصورت یک اکسیداسیون حقیقی در سطح شبکه بلوری بوجود میآید که سبب افزایش تعداد قشرهای گیرنده و بالتیجه ازین رفتن هدایت نوع P خواهد شد . و در اینحالت یک قشر با بار مثبت جهت جبران قشر منفی تشکیل شده در اثر جذب شیمیائی در سطح ، در داخل جسم بوجود خواهد آمد و سطح پتانسیل تشکیل شده با سطح پتانسیلی که در اثر یونیزاسیون ایونهای موجود در قشرهای دهنده و یا گیرنده الکترون بوجود میآید تفاوتی نخواهد داشت ولی در بعضی حالات و مخصوصاً برای اکسید مس دو ظرفیتی امکان تحرك کاتیونها بطرف سطح جسم بواسطه میدان الکتریکی ، طریق جذب بعدی گاز را پیچیده تر میکند و چنین وضعی بیان کننده این است که اکسیژن میتواند کم کم در شبکه بلوری مجتمع بشود و نیز ظاهراً بنظر میرسد که بیش از یک قشر اکسیژن در جسم بوجود آید و در اینصورت جذب شیمیائی بصورت یک واکنش شیمیائی در میآید .

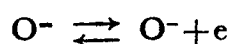
۲- جذب هیدرژن روی یک اکسید نیمه هادی نوع N بطور متقارن توجیه و تفسیر میشود در اینمورد قشرهای گیرنده الکترون میتوانند قشرهای هادی دهنده و یونیزه شده باشد درحالت مخصوص مانند Morrison , Zno وجود مراکز فعال موجود در سطح اکسید روی را ، مراکز فعال واسطه ای تصور میکنند و در اینحالت مکانیسم جذب مطابق یکی از دو شکم زیر خواهد بود :

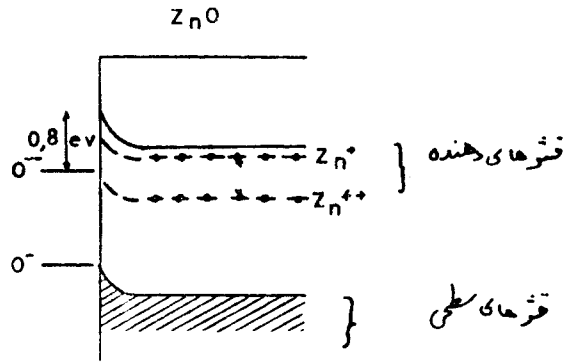


و چنین واکنشی در حرارت پائین سریع صورت میگیرد (دارای انرژی تحرك کم). جذب مستقیم روی ایونهای O^- شبکه متضمن عبور یک الکترون در قشر هادی و نیز یک انرژی تحريك زیاد میباشد .



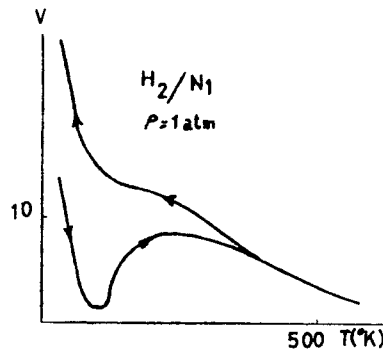
و چنین واکنش صورت نمیگیرد مگر در حرارت بالا (شکل ۱۴) و در اینجاست یک تعادلی دائمی خواهیم داشت :





شکل ۱۴- قشرهای مختلفه موجود در اکسید روی (از نقطه نظر Morrison)

تبادل بالا وقتی جذب نوع A صورت بگیرد بطرف راست جابجا میشود که در اینصورت قشرهای حاوی O^- بوجود میآید بالاخره شکل قشرهای مختلفه موجود در شبکه بلوری اکسید روی نشان میدهند که حرارت جذب برای نوع A باید بیشتر از نوع B باشد و ایندو جذب با دونقطه ماکزیمم منحنی های ایزوبار بدون اینکه از غیر یکنواختی جامد استفاده بشود مطابقت پیدا میکنند (شکل ۱۵) و نیز ایندو جذب اثر جذب و دفع Liang و Taylor میباشد. نتیجه مهمی که از تشکیل سطوح پتانسیل در موقع جذب روی نیمه هادیهها میتوان گرفت عبارت



شکل ۱۵- قشرهای سطحی مربوط با کسپتون جذب شده میباشد

از شکل انرژی جنبشی است. در تمام حالاتیکه حرارت جذب با مقدار جذب بطور خطی تغییر میکند رابطه زیر باید برقرار باشد:

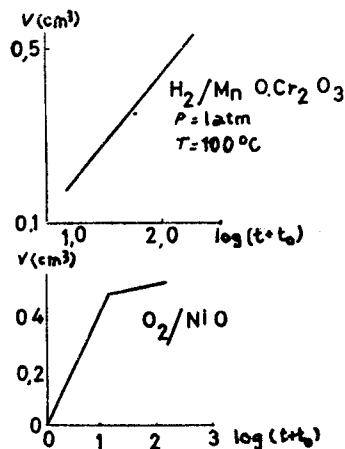
$$\frac{dN}{dt} = a \exp(-bN)$$

که N عبارن است از تعداد مولکولهای جذب شده و این شکل انرژی جنبشی چندین بار برای سیستم هائی

از قبیل $\frac{H^2}{Cr_2O_3}$ و $\frac{CO}{MnO}$ و $\frac{H^2}{NiO}$ و $\frac{H^2}{ZnO}$ و $\frac{O^2}{NiO}$ مشاهده شده است.

منحنی تغییرات N بر حسب $\log t$ که خط راستی است اغلب دارای یک شکستگی است که چنین

شکستگی باشکال قابل توجه میباشد فرض شده که چنین شکستگی حاصل یک تغییر ناگهانی b در بعضی از قشرها است (شکل ۱۶) و چنین کیفیتی ما را برای تجدید نظر کردن در فرضیه های مذکور در ابتدای این بخش راهنمایی میکند.



شکل ۱۶- منحنی تغییرات N برحسب تغییرات $\log t$

تا حال جذب بصورت ایونی را قبول کرده ایم ولی مطلب منافاتی با این موضوع ندارد که شکل اتصال را بستگی به پوشش جامد توسط گازهای مختلفه بدانیم. از طرفی Volkenstein برای اتصالاتی که در اثر جذب شیمیائی بوجود آمده است مکانیسم های مختلفی که مکانیسم های قبلی را تکمیل میکنند پیش بینی نموده است. مثلاً یک اتم یک ظرفیتی A (هیدروژن) در اثر برخورد با یک کاتیون سطحی میتواند بایک الکترون کاتیون یک اتصال ضعیف مشابه با اتصال که در تئوری تشکیل H_2^+ پیش بینی شده بوجود آورد در صورتیکه سطح حاوی چنین الکترونی نسبت بقشرهای مختلفه موجود در شبکه بلوری در جای مناسبی قرار گرفته باشد جاذب الکترون و یا حفره الکترونی خواهد شد.

و اگر اتم A ضمن اینکه نقش جاذبی را بازی میکند یک الکترون آزاد را جذب میکند در اینصورت با دو الکترون از یک نوع تشکیل اتصال قوی مشابه با اتصال موجود در مولکول H_2 را میدهد بار منفی زوج الکترون جذب شده قرار گرفته در مجاورت اتم A توسط بار مثبت قشر دهنده شبکه جبران میشود. در صورتیکه اتم A یک حفره متحرک موجود در شبکه را جذب بکند اتم A الکترون ظرفیت خود را از دست داده و بایون مثبت تبدیل میشود و این حالت با شکل ساده جذب روی بک نیم هادی مطابقت پیدا میکند. اما Volkenstein تکیه روی این مطلب میکند که اتصال بین اتم A و شبکه بلوری اغلب نتیجه ایست از این سه نوع اتصال. بر اساس وضع سطح Fermi روی اتمهای A جذب شده، نسبت های متغیری از اتمهای A که توسط یک الکترون خنثی بهم ارتباط پیدا کرده اند خواهیم داشت. مثلاً هرگاه

N_0 تعداد اتم‌های A متصل شده بعد از جذب الکترون شبکه (بار منفی) و N^- تعداد اتم‌های A متصل شده بعد از جذب یک حفره (مثلاً N^+) باشد در این صورت خواهیم داشت:

$$N_0 + N^- + N^+ = N$$

وقتی در سطح Fermi شبکه اتمی پیدا میشود در این صورت تعداد اتم‌های یونیزه شده منفی کم میشود و در مقابل تعداد اتم‌های یونیزه شده مثبت افزایش پیدا میکند. وقتی سطح Fermi با قشرهای متوسط دهنده و گیرنده A تلاقی پیدا بکند در این صورت منحنی نشان دهنده تعداد اتم‌های خنثی از یک ماکزیمی عبور خواهد کرد.

باید توجه داشت که وضع سطح Fermi شبکه نه فقط بحالت یونیزاسیون مراکز دهند و گیرنده داخلی بلکه بتعداد ذرات جذب شده (N) نیز بستگی پیدا خواهد کرد و بار کلی قشر جذب شدن مسلماً برابر خواهد شد با $N^+ + N^-$ و تغییرات این دو همزمان خواهند بود. Volkenstein عقیده دارد که فقط اتمهای A متصل شده توسط الکترون (اتصال ضعیف) مستعد انجام واکنش‌های کاتالیستی میباشند و بقیه اتمهای با اتصالات قوی بی اثر است. چنین تفسیری مسلماً نسبت به تفسیراتی که تا بحال در این مورد شده کلی تر میباشد و نیز باید دانست که قشرهای دهنده و گیرنده که بنا بقیده Taylor بر مراکز فعال معروف است دارای قطر ده‌ها برابر بیشتر از قطر اتمی میباشند.