

ВИСИ ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ИНСТИТУТ – СОФИЯ

З. Бончева-Младенска, В. Василев, М. Миткова

РЪКОВОДСТВО
за лабораторни упражнения
по „Химия и физикохимия
на полупроводниковите
материали“

София, 1986 г.

ВИСШ ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ИНСТИТУТ - СОФИЯ

З. Бончева-Младенова, В. Василев, М. Миткова

РЪКОВОДСТВО
за
лабораторни упражнения
по
"Химия и физикохимия на
полупроводниковите материали"

София, 1986 г.

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

ПРЕДГОВОР	1
I. ЧИСТИ ВЕЩЕСТВА	3
A. Химически методи за пречистване на веществата	8
Лабораторна работа № 1. Пречистване на селен	8
Лабораторна работа № 2. Пречистване на телур	14
B. Физични методи за пречистване на веществата	
вакуумна сублимация	18
Лабораторна работа № 3. Пречистване на телур чрез	
сублимация -	19
II. СИНТЕЗ НА ДВУКОМПОНЕНТНИ СИСТЕМИ	22
1. Взаимодействие на халкогениди с прости вещества,	
окси и безводни соли	23
2. Взаимодействие на халкогениди с водни разтвори	
на метални соли	24
3. Термична дисоциация на комплексни или сложни по	
състав соли	24
Лабораторна работа № 4. Получаване на PbS по	
тиокарбамидния метод	25
Лабораторна работа № 5. Получаване на PbSe по	
селеносулфатния метод	27
Лабораторна работа № 6. Получаване на CdSe по	
селеносулфатния метод	29
4. Редукционни методи за синтез	32
Лабораторна работа № 7. Получаване на селениди ..	34
Лабораторна работа № 8. Получаване на телуриди ..	39
5. Синтез в стопилка	43
A. Косвени методи за синтез в стопилка	43
Лабораторна работа № 9. Получаване на съединения	
от групата $A^{II}B^{VI}$ в стопилка на йодид	46
Лабораторна работа № 10. Получаване на цинков	
селенид в стопилка на селен	47

Б. Директен синтез от елементи в стопилка	49
Лабораторна работа № 11. Подготовка на ампули и работа с вакуумна апаратура	49
Лабораторна работа № 12. Директен синтез на бис- мутов телурид, антимонов телурид и сплави на тях- на основа	54
6. Други методи за синтез	56
А. Получаване на кадмиев сулфид от $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CdSO_4 ..	56
Лабораторна работа № 13. Получаване на кадмиев сулфид	56
Б. Получаване на кристали в гел	58
Лабораторна работа № 14. Получаване на Ag_2SeO_4 по гел-метод	59
В. Получаване на луминофори	61
Лабораторна работа № 15. Получаване на луминофор по избор	64
Г. Получаване на стъклообразни полупроводникови материали	68
Лабораторна работа № 16. Синтез на стъкла от системата Ge-Se	71
III. ХИМИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА ОТЛАГАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ	75
Лабораторна работа № 17. Получаване на тънки слоеве от CdS	76
Лабораторна работа № 18. Получаване на тънки слоеве от SiO_2	79
IV. ЕЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ	83
Лабораторна работа № 19. Изследване на масивни и тънкослойни образци	88
V. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КИНЕТИКАТА НА РАЗТВАРЯНЕ НА ПОЛУ- ПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ	93
Лабораторна работа № 20. Изследване на кинетиката на разтваряне на образци от системата Ge-Se	95

VI. ДИАГРАМИ НА СЪСТОЯНИЕ	100
1. Диференциално-термичен анализ	101
Лабораторна работа № 21. Провеждане на ДТА	104
2. Рентгенофазов анализ	112
Лабораторна работа № 22. Рентгенографско изследване на образци от системите Vi_2Te_3 и Sb_2Te_3	116
3. Химически методи за обработка на повърхността на полупроводниковите материали	118
Лабораторна работа № 23. Химическо разяждане на образци от системите Vi_2Te_3 и Sb_2Te_3	123
4. Изследване на микроструктурата на веществата	125
Лабораторна работа № 24. Изследване на микроструктурата на образци от системите Vi_2Te_3 и Sb_2Te_3 ...	128
5. Определяне на микро-върдостта на полупроводниковите материали	130
Лабораторна работа № 25. Определяне на микротвърдостта на образци от системите Vi_2Te_3 и Sb_2Te_3 ...	132
6. Определяне на плътността	137
Лабораторна работа № 26. Определяне на плътността на образци от системите Vi_2Te_3 и Sb_2Te_3	139
7. Построяване на диаграми на състояние	141
Лабораторна работа № 27. Построяване на диаграмата на състояние на системата $Vi_2Te_3 - Sb_2Te_3$	144

ПРЕДГОВОР

Нуждата от ръководство за упражнения по "Химия и физико-химия на полупроводниковите материали" се чувства много отдавна у нас. Настоящото ръководство е изработено с оглед на програмата по тази дисциплина и включва някои от упражненията, провеждани в предходните години, както и нови такива. То е предназначено за обучение на студентите от специалността "Химична технология и материали за микроелектрониката и електронните елементи" във ВХТИ, но може да бъде използвано като учебно пособие от всички, работещи в областта на химията и физикохимията на полупроводниковите материали. При съставяне на програмата за упражненията авторите са имали предвид специализирания курс по "Химия на полупроводниковите материали" със съответните практически задачи, които се работят в Московския и във Воронежкия университет, както и своя многогодишен опит.

В ръководството са застъпени не само методически и практически указания, но е даден един минимум от теоретични знания, необходими за по-задълбоченото разбиране на същността на упражненията. Предполага се, че студентите са придобили основните лабораторни навици, дадени им по време на практическите занятия по неорганична и аналитична химия и физикохимия, че са започнати с основите на термографията, рентгенофазовия анализ, с кристалографията и кристалохимията и др.

От доц. д.х.н. З. Бончева-Младенова са написани упражнения 1 - 6, 12-14 и 27; от гл. ас. к.т.н. В. Василев са написани упражнения 7-9, 15, 21 и 22 и от н. сътр. к.т.н. М. Миткова - упражнения 11, 16-20, 23-26. Структурата на ръководството е предложена от доц. Бончева, от нея е направено цялостно прередактиране, допълване и частична корекция на някои глави. Подреждането

на авторите е направено по азбучен ред на фамилните им имена.

При разработване на всяко упражнение е направен опит да се следва, доколкото е възможно, единен план на изложение. Далеч сме от твърдението, че сме успяли да постигнем уеднаквяване на езика и начина на изложение.

Като първо по рода си пособие в тази област ръководството не претендира за пълнота и липса на слабости. Бихме били признателни за всички обективно направени забележки, които биха допринесли за подобряването му.

I ЧИСТИ ВЕЩЕСТВА

Под абсолютно чисто вещество се разбира еднородна химическа система, която се състои от атоми с едни и същи масови числа, респективно еднакви молекули (или пък различни молекули - напр. асоциати) при условие, че молекулите образуват обща равновесна фаза. В природата не съществуват абсолютни чисти, абсолютно хомогенни (атомни или молекулни) системи. Напротив, химическите вещества са повече или по-малко онечистени. Образно казано, практически чистото вещество представлява един безкрайно разреден разтвор, в който роля на разтворител играе основната фаза (веществото), а диспергираната в "разтворителя" фаза - това са примесите. От термодинамична гледна точка обаче всички компоненти в разтвора са равностойни и делението на разтворител и разтворено вещество има само условен характер. Съгласно категориите на химическата термодинамика веществата се класифицират съобразно тяхната степен на чистота по следния начин: към реалните разтвори се отнасят техническите продукти и веществата с чистота "чист", "чист за анализа" и "химически чист", а особено чистите вещества се отнасят към категорията на силно разредените разтвори. И към двете групи са приложими законите на химическата термодинамика. Съществува и трета група: "свръхчисти вещества". Поведението на примесите в свръхчистите вещества не може да се опише с помощта на законите на химическата термодинамика.

В природата не може да съществува абсолютно чисто вещество, тъй като наличието на такова би предизвикало появата на самопроизволен и необратим процес на разтваряне на компонентите на обкръжаващата среда и нейните примеси, което би довело до увеличаване на ентропията на системата вещество-примес и до намаляване на изобарно-изотермичния потенциал.

Анализът на експерименталните данни показва, че за електролитите областта на особено чистите вещества започва при съдържание на примесите от порядъка на $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}\%$, а за неелектролитите - от 0,01 - 0,1%. Долната граница на тази област не се подава на експериментална оценка. Теоретически тя е от порядъка на $1 \cdot 10^{-15}\%$, но при такава концентрация на примесите (а също така налягане на парите им от порядъка на $1 \cdot 10^{-13}$ Па) термодинамическите понятия загубват своя смисъл, тъй като престава да съществува разлика между порядък и безпорядък, между топлина и работа. Това е именно областта на свръхчистите вещества, възможността за получаването на които става проблематична.

Днес на практика се дава една рационална класификация на веществата въз основа на тяхната чистота, която обхваща три класа: "чист", "химически чист" и "особено чист". Отпада "чист за анализа".

Към групата на "чистите вещества" спадат тези с такова съдържание на примеси, че коефициентът на активност на основният компонент γ да се подчинява на зависимостта $\gamma \approx K_0 x_2^n$, където $K_0 = \text{const}$ и $n = \text{const}$, а допустимото съдържание на всеки примес да не превишава стойността $x_2 \approx 0,01$. За такива системи при $x_2 > 0,01$ функциите $\gamma_1 = f(x_2)$ и $\gamma_2 = f(x_2)$ минават през екстремум и при по-нататъшно увеличение на концентрацията на примесите пресичат линията $\gamma_1 = 1,000$. Ако изменението на коефициента на активност като функция на концентрацията на примесите покаже аномален характер това е указание за значително онечистване. Казаното се отнася за "чистите" твърди системи. Ако веществото е течно с чистота "чист" е валидна зависимостта $\lg \gamma_{\pm} = B\sqrt{J}$, където $B = \text{const}$; γ_{\pm} - коефициент на активност на примесите в електролита; J - йонна сила на разтвора (μ -ние на Дебай-Хюкел). Нарушаването на тази зависимост е указание за наличие на значителна

концентрация на примеси.

При "химически чистите вещества" коефициентът на активност на основния компонент практически не зависи от концентрацията на примесите и е близък до единица въпреки, че $\gamma_2 = f(x_2)$.

Веществата имат класификация "особено чист", когато съдържанието на примесите става толкова незначително, че техните коефициенти на активност престават да се изменят при по-нататъшно намаляване на концентрацията на микрокомпонентите. При тях парциалната молна енталпия, вътрешната енергия и обема на системата не зависят от концентрацията на примесите ($\bar{G}_1, \bar{G}_2 = \text{const}$) (\bar{G}_1 и \bar{G}_2 са съответно парциалното молно свойство на макро- и микрокомпонента). Парциалната молна ентропия обаче при намаляване на концентрацията на i -примесите се намалява съгласно $\Delta \bar{S}_i = R \ln x_i$).

Особено чистите вещества като крайно разредени разтвори се подчиняват на закона на Хенри и се характеризират с изключително малка вероятност за удари на молекулите с йоните или атомите на примесите. Поради това разреждането на особено чистите вещества не позволява протичане на по-нататъшни процеси като солватация или асоциация на молекулите или йоните на примесите или дисоциация на молекулите на електролита, т.е. при разреждане термодинамичните параметри запазват достигнатите вече стойности и повече не се изменят. Едва при такова разреждане може да се въведе понятието "микропримес",

Именно при особено чистите вещества се съблюдава достатъчно строго закона на Пруст за постоянство в свойствата.

Преходът в областта на "свърхчистите вещества" се характеризира с равенството $\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0$, където \bar{G}_1^0 е парциалната молна величина на абсолютно чистото вещество.

Условно примесите се разделят на "химически" и "физически". Понятието "химически примес" обединява повърхностно адсорбираните

разнородни вещества, излишекът или недостигът на единия от компонентите в дву- или повече компонентните системи, разнородните примеси на заместване или внедряване, други модификации или изотопи на основното вещество. С понятието "физически примес" се означават различните структурни дефекти на кристалната решетка. Последните оказват почти същото влияние върху полупроводниковите свойства, както химическите микропримеси.

Съдържанието на примесите се означава по различни начини. Често се дава в проценти, напр. $5 \cdot 10^{-4}\%$. В отделни случаи съдържанието на примесите се означава с число, получено от отрицателния десетичен логаритъм от падащата се част на примеса на определена част от основното вещество. Например, ако съдържанието на примеса е 10 ат.%, неговата част ще бъде 10^{-1} , ако съдържанието е 1 ат.% - ще бъде 10^{-2} и т.н. В такъв случай отрицателният десетичен логаритъм ще бъде 1, съотв. 2, или един примесен атом в първия случай се пада на 10^1 атома основно вещество, във втория - на 10^2 . Ако едно вещество има чистота 7, това значи, че на 10^7 атома основно вещество се пада един примесен атом. Този начин за изразяване на чистотата е въведен по подобие на pH, но той има ограничено приложение, защото изисква процентното съдържание на примеса да бъде кратно на десет. За означаване на частта примеси в основното вещество се използват и означенията ppm (parts per million), ppb, ppt (съответно parts per billion, trillion). В този случай, например, означение 3 ppm значи три атома (части) от даден примес на 10^6 атома (части) основно вещество, а означение 2 ppb - съответно на 10^9 и т.н. Днес най-често се използва означаване на общия брой на деветките (преди и след десетичния знак) с цифра и буква N и следващата след тези деветки цифра. Например, 6N2 означава чистота 99,99992%. Този начин е възприет от страните-членки на СИВ. Съществуват и други начини за означа-

ване концентрацията на примесите. В микроелектрониката, например, се използват материали с класификация "MOS Selectipur".

Пречистването на веществата от химически примеси се извършва с помощта на химически, респ. физикохимични и физични методи. Тук спадат методите на прекристализацията, на избирателно утаяване, на селективно разтваряне. Обикновено тези методи предлагат практически най-важните методи за дълбоко пречистване, каквито са дестилацията и ректификацията, екстракцията, зонното пречистване и др.

Химическите методи са едни от най-старите методи за пречистване на веществата и те стоят в основата на класическия химически анализ. Във връзка с проблема за получаване на вещества с особена чистота днес химическите методи се използват и за дълбоко пречистване на веществата. Например, обработката на силиция с минерални киселини позволява значителна част от наличните метални примеси да се свържат под формата на разтворими соли и след това да се отстранят чрез измиване. По този начин се постига значително намаление на съдържанието на примесите в силиция.

Химическите методи се основават на химическото свързване на примесите или на основното вещество с дадени химически реагенти и следващо отделяне на продуктите на реакцията. Химическото пречистване се извършва благодарение на разликата в равновесните константи и скоростта на взаимодействие на реагентите с примесите от една страна и с микрокомпонентите - от друга. Те са особено ефективни по отношение на онези примеси, които по свойствата си се отличават силно от основния компонент и предлагат винаги физикохимичните методи на пречистване. Недостатък на химичните методи е необходимостта от внасяне на трети компонент, например киселини, основи, соли, вода, които също трябва

да бъдат доведени до висока степен на чистота:

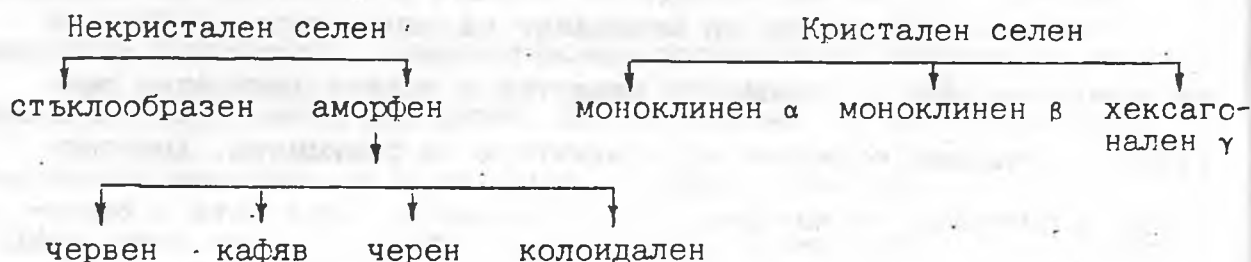
За дълбоко пречистване на веществата от примеси се използва също така избирателното комплексообразуване, избирателно окисление или редукция. Като реагенти служат в първия случай халогените (метод на избирателно халогениране), а във втория - водородът (хидриден метод) и др. Друг перспективен метод е методът на термическа дисоциация, а също така методът на химическите транспортни реакции. Съвременни методи са екстракцията, зонното пречистване и др.

А. ХИМИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА

Лабораторна работа № 1

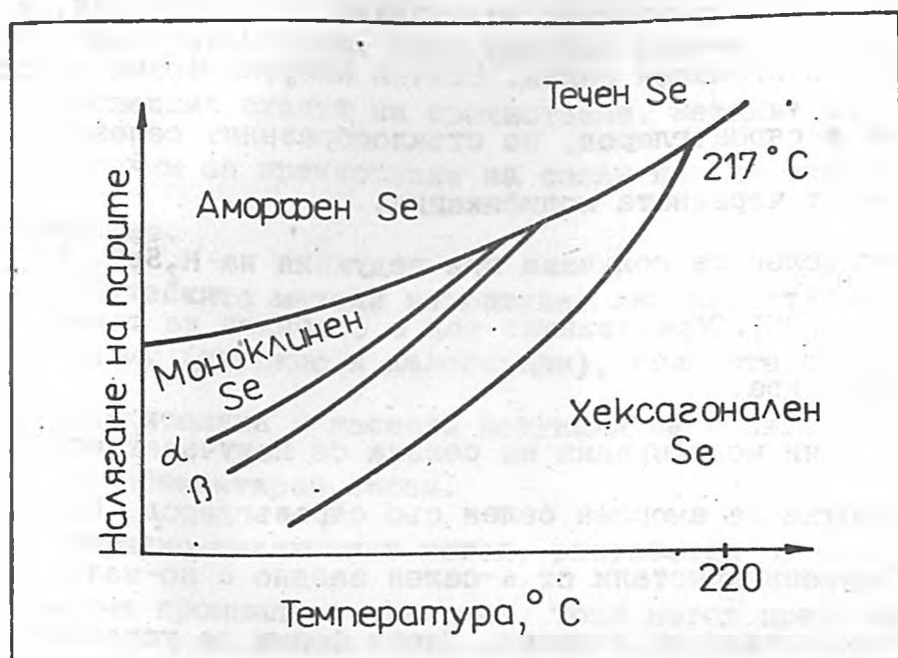
ПРЕЧИСТВАНЕ НА СЕЛЕН ЧРЕЗ ПРЕКРИСТАЛИЗАЦИЯ ОТ ГОРЕЩ РАЗТВОР НА НАТРИЕВ СУЛФИТ

Селенът съществува в няколко модификации, от които две кристални: хексагонален и моноклинен селен и няколко некристални /фиг. 1, 2/.



Фиг. 1. Алотропни форми на селена

От фазовата диаграма на селена /фиг. 2/ се вижда, че при стайна температура могат да съществуват всички модификации на селена, но термодинамично устойчива е само хексагоналната. Относително малката стабилност на селена при изменение на външните условия обуславя многообразието на неговите алотропни форми.



Фиг. 2. Фазова диаграма на селена

Аморфният селен се образува при редукция на разредени разтвори на селенити при умерено високи температури. В зависимост от дисперзитета той има различен цвят (от червен до черен). Червената аморфна форма се получава при пропускане на серен двуокис през силно подкислен със солна киселина разтвор на H_2SeO_3 . Ако червеният аморфен селен се обработи с кипяща вода преминава в аморфен селен с тъмен цвят: от кафяво-червен до сиво-черен. Тези модификации се получават във вид на прах.

Стъклообразният селен се получава от коя и да е модификация на селена при нагряване над 220°C и последващо бързо охлаждане на стопилката или чрез изпарение и кондензация на парите му. По своите физични свойства - твърдост, крехкост, характерен лом и стъклен блясък, стъклообразният селен е представител на простите стъклообразни вещества и представлява типичен неорганичен полимер, съставен от дълги спирални молекули и пръстеновидни звена.

Температурата на омекване на стъклообразния селен е 40°C . В температурен интервал $50-90^{\circ}\text{C}$ претърпява интензивна кристализация, при което се получава хексагонален селен. Всички аморфни форми на селена са разтворими в сяръвглерод, но стъклообразният селен се разтвара по-трудно от червената модификация.

Колоидалният селен се получава при редукция на H_2SeO_3 с хидразин хидрат ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$). Образуваният зол е стабилен на тъмно. При осветяване коагулира.

Двете моноклинни модификации на селена се получават едновременно при обработка на аморфен селен със сяръвглерод. Получават се големи червени кристали от α -селен заедно с по-малките тъмни призматични кристали на β -селен. Двете форми са устойчиви при стайна температура. При нагриване се превръщат монотропно в хексагонален селен, γ -селен.

Хексагоналният селен се получава при нагриване на коя и да е от модификациите на селена при температура $180-220^{\circ}\text{C}$.

Селенът и съединенията му са отровни.

Селенът притежава фотопроводимост, която се отличава със силно изразена инертност.

В електрониката и радиотехниката елементарният селен с висока честота се използва като материал за производство на селенови изправители, детектори, фотоелементи и фототранзистори.

С развитието на полупроводниковата техника изискванията към чистотата на селена се повишиха. Особено нежелателни са примесите от арсен, живак, бисмут, телур и сяра. Ако селенът се пречиства за нуждите на токоизправителното производство, то добавка от 15% халоген и талий към селена води до подобряване на характеристиката на токоизправителя.

Всички методи за пречистване на селен се основават на физикохимичните свойства, както на селена, така и на неговите съеди-

нения. Селен с висока чистота се получава при съчетаване на химични и физични методи, като правило физичните методи се използват в последния стадий на пречистване. Методът на зонно топене не е приложим за пречистване на селен поради склонността му към преохлаждане.

Химическите методи използват летливостта на селена и съединенията му (двуокис и халогениди), голямата разтворимост на селенистата киселина и лесната редукция на солите и селенистата киселина до елементарен селен.

Сулфитно-цикличният метод, разработен от С.М. Голянд и Е.А. Ткачева има промишлено значение. Този метод представлява прекристализация на селена от горещ разтвор на натриев сулфит.

Задачи за изпълнение

1. Да се пречисти селен по сулфитния метод.

2. Да се намерят най-подходящите реактиви за качествено

доказване на йоните: SO_3^{2-} и SO_4^{2-} в промивните води при пречистване на селена.

Необходимо оборудване и материали

Бехерови чаши или Ерленмайерови колби с вместимост 250 мл, пръскалка с дестилирана вода, стъклена пръчка, филтърна хартия, Бюхнерова фуния, смукално шише и водна помпа, мерителен цилиндър, котлон с азбестова мрежа, универсален индикатор, технически селен /98,5%/ и наситен разтвор на натриев сулфит.

Начин на работа

Приготвя се наситен разтвор на натриев сулфит в количество 200 мл, като се знае, че при $20^{\circ}C$ разтворимостта на $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ е 26,9 г в 100 мл вода. Отмерват се 100 мл от разтвора на натрие-

вия сулфит и се поставят в колбата (чашата) заедно с претегленото количество селен. Работи се с 9 г селен. Нагрива се до кипене, като се поддържа слабо алкална среда, $\text{pH} = 7-8$. Корекцията се прави с натриев сулфит. Контролира се с универсален индикатор.

Термодинамически разтворите на сулфита са неустойчиви и имат способността да се саморазлагат, т.е. настъпва реакция на диспропорциониране, особено в присъствие на водородни йони, селен и при висока температура. За да се избегне саморазлагането, кристализацията на селена се провежда в слабо алкална среда.

Протича следната обратима реакция:

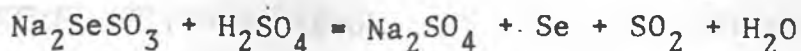


Процесът е ендотермичен. С повишение на температурата и на концентрацията на натриевия сулфит равновесието се измества надясно.

Разтворът се нагрива при непрекъснато разбъркване, докато селенът се разтвори. Филтрува се горещ. При разтварянето на селена в горещия разтвор на натриевия сулфит, телурът и другите примеси, като мед (под формата на селенид) или желязо. (под формата на хидроокис) остават в неразтворимия остатък и се отфилтрат. След отстраняването им, филтратът се охлажда бавно до стайна температура. (Да се внимава при филтруване филтратът да се запази чист и особено да не премине вода в него от водната помпа.) Селенът изкристализира и се отделя чрез филтруване, а разтворът от натриев сулфит се използва отново (оттук методът е цикличен). Кристалите се промиват с гореща вода, докато промивните води престанат да дават реакция за $\text{SO}_3^{''}$ -йони, след което се сушат в сушилен шкаф при $100-110^\circ\text{C}$.

Методиката дава възможност за получаване на селен с чистота 99,95%. Ако последният се подложи на трикратна дестилация се получава селен със съдържание на примеси 0,008%.

Регенерацията на лугата става по реакцията:



или



Към регенерация се пристъпва след като съдържанието на натриевия сулфит достигне 100 г/л, практически след около 40 цикъла. В упражнението не се предвижда студентите да провеждат регенериране на лугата.

Резултати за отчитане

1. Да се представи на ръководителя на упражненията пречистения и претеглен селен.
2. Да се протоколира упражнението, като методът се изложи накратко, а се обърне по-голямо внимание на конкретния начин на работа и се напише химическата реакция.
3. Да се изрази равновесната константа на процеса на разтваряне на селена в натриев сулфит и да се обясни влиянието на концентрацията на компонентите и на температурата върху протичането на процеса в една или друга посока.
4. Добивът да се изрази в %.
5. Да се напишат реакциите, които протичат при качествено доказване на SO_3^{2-} и SO_4^{2-} -йони.
6. Да се направи анализ на пречистения селен за съдържание на: Cr, Mg, Te, As, Hg, Bi, Cu, S, Fe, Sb, Cd, Ni (провежда се в ЦНИЛ чрез ръководителя на упражненията).

Литература

1. Б.Д. Степин и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд. Химия, Л., 1969 г.
2. А.И. Беляев. Физико-химические основы очистки металлов

и полупроводниковых материалов. Изд. Металлургия, М., 1973 г.

3. В.А. Оболончик. Селениды. Изд. Металлургия, М., 1972 г.

4. З. Бончева. Химия на полупроводниковите материали, Изд. Техника, С., 1979 г.

5. А.А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. Изд. Металлургия, М., 1968 г.

6. С.М. Голянд. Хим. пром., т. II, 1947, 45.

Лабораторна работа № 2

ПРЕЧИСТВАНЕ НА ТЕЛУР

В литературата се срещат противоречиви сведения относно съществуването на полиморфни форми на телура. Според някои автори телурът притежава две форми: α - и β -, но със сигурност се знаят свойствата само на хексагоналния телур. Освен в кристална форма той е познат и под формата на устойчив зол, който може да се получи при редукцията на телурова киселина с хидразинхидрат. Телурът има температура на топене 452°C .

Техническият телур /95-99%/ съдържа следните примеси: TeO_2 , Se, S, Pb, Cu, Na, Si, Al, Fe, Sn, Bi, Ag, Mg, Au, As, Cl и др. За пречистването му се използват химически и физически методи, като първите винаги предхождат физическите. Химическите методи се основават на методите на преутаяване или прекристализация на телур или съединенията му. Физическите методи почиват на дестилационни, сублимационни или комбинирани методи, приложени във вакуум или в ток на водород. Телур с висока чистота се получава по методите на зонно топене или насочена кристализация.

Чрез комбинирано прилагане на различни физико-химични методи е получен телур с чистота 99,9999%.

Като полупроводник телурът няма самостоятелно приложение в

практиката. Като полупроводникови материали се използват съединенията му - телуридите.

Задача за изпълнение: Да се пречисти телур чрез преутаяване на телуров двуокис.

Необходимо оборудване и материали

Оборудването е същото, както при упражнение № 1. Необходим е телур с чистота 95%; концентрирана азотна киселина $d = 1,35/$; концентрирана солна киселина $d = 1,17/$; амонячен разтвор $1:1/$; 1%-ен разтвор на $AgNO_3$; хидразин; дестилирана вода; универсален индикатор.

Начин на работа

a/ Окисление на Те до TeO_2

5 г технически телур се окисляват с концентрирана азотна киселина в количество 20-30 мл при нагряване до $70-80^{\circ}C$ (да се използва котлон с азбестова мрежа!). Прахообразният телур се прибавя на малки порции към половината количество азотна киселина при постоянно бъркане и нагряване. Отначало телурът се разтвора, а след известно време се наблюдава образуване на светла утайка - това е телуровият двуокис. Тъй като се отделят азотни окиси се работи под тяга в камината. След добавяне на $2/3$ от претегленото количество телур, реакцията се забавя. Тогава към реакционната смес се прибавят на порции последната $1/3$ от телура и останалото количество азотна киселина. В зависимост от изходния телур полученият телуров двуокис може да бъде светъл - бял или жълтеникав. Ако се получи сиво оцветена утайка, това означава, че окислителният процес не е протекъл напълно и трябва да се прибавят нови количества азотна киселина. Такава утайка ще се получи при неспазване на условията на работа (температура на нагряване).

не, непрекъснато бъркане, продължителност на процеса).

Телуровият двуокис има малка разтворимост и се получава като утайка в широки граници на рН /рН = 1-9/, докато онечистващият SeO_2 има значителна разтворимост при всички значения на рН. Така, че селенът преминава в азотнокиселия разтвор под формата на много разтворимата селениста киселина, от която същата може да се отдели. Това обаче не се предвижда в практическите занятия на студентите, тъй като концентрацията на селена в телура, който те пречистват е много малка. Утайката от телуров двуокис се филтрува през Бюхнерова фуния (обърнете внимание на правилното поставяне на филтърната хартия върху фунията!) и се промива с дестилирана вода /100-150 мл/.

б. Преутаяване на телуровия двуокис

Промитият телуров двуокис се прехвърля количествено в чаша и се разтваря в 50-60 мл к.НС1 / $d = 1,17$ /. Разтварянето става в камина при нагряване /60-80°C/ и бъркане. Съдът трябва да се покрие (най-добре е да се използват часовникови стъкла с дупка в средата, през която минава стъклената пръчка, с която се бърка). Разтварянето на телуровия двуокис в солна киселина се прави с оглед на допълнителното му пречистване. Полученият солно-кисел разтвор съдържа телура под формата на TeCl_4 (напишете реакцията), който има жълто-зелен цвят. Този разтвор често съдържа незначителни по количество тъмно оцветени частици, онечиствания в телуровия двуокис, които са разтворими в НС1 и трябва да се отфилтруват. Филтратът се събира в чист приемник - чаша или колба. За да се избегне замърсяването на въздуха от парите на TeCl_4 се препоръчва преди филтруване на частичките, разтворът да се неутрализира частично с разреден амонячен разтвор /1:1/, прибавен при разбъркване.

За да се утаи отново телуров двуокис, разтворът се разрежда с 500 мл дестилирана вода и се неутрализира при постоянно разбъркване с амонячен разтвор 1:1 до устойчива стойност на рН = 3. (проверка с универсален индикатор), като се нагрива до около 70-75°C. Поради амфотерните свойства на телуровия двуокис може да се работи и при други стойности на рН, но се предпочитат ниски стойности и най-вече рН = 3, тъй като при тази стойност не се утаяват тежките метали. Изследванията са показали, че при двукратно преутаяване на TeO_2 , ако началната концентрация на примесния селен е била 0,6%, то тя се понижава до $2 \cdot 10^{-1}\%$. Третирането на солнокиселия разтвор с амонячен разтвор води до получаване на обемиста утайка от TeO_2 . Тя се оставя да се уплътни, след което се филтрува и промива с дестилирана вода, докато промивните води престанат да дават реакция за хлорни йони (с р-р на AgNO_3).

в. Редукция на TeO_2 до елементарен телур

Телуровият двуокис се разтваря в концентрирана солна киселина в 20%-ен излишък, под тяга (изчислете необходимото количество HCl !) при нагриване при 70-80°C и се редуцира с хидразин, (напишете реакцията!). Полученият телур се промива върху бюхнеровата фуния с гореща вода, докато престане да дава реакция за хлорни йони.

Резултати за отчитане

1. Да се предаде на ръководителя на упражнението пречистения и претеглен телур.
2. Да се напишат всички реакции, които протичат при пречистването на телура и се изравнят коефициентите пред реагентите.
3. Добивът да се изрази в проценти.
4. Да се протоколира упражнението чрез кратко описание на операциите.

5. Малка проба да се даде в ЦНИЛ за анализ на примеси: Se, S, Pb, Cu, Fe, Sb, Bi, Sn, Mg, Ag, Au, As, Cl, Al и др.

Литература

1. А.А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. Изд. Металлургия.
2. Г. Брауер. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с немецкого. М., 1968 г. Том 2, Изд. Мир, М., 1985 г.

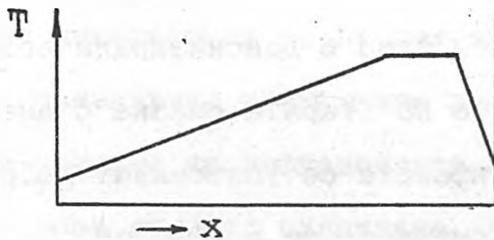
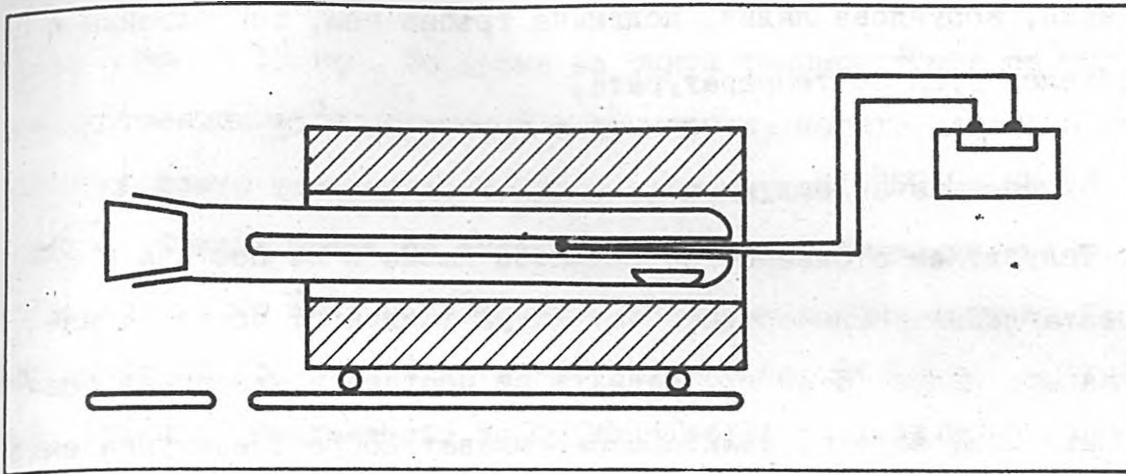
Б. ФИЗИЧНИ МЕТОДИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА

Пречистване на полупроводникови вещества чрез вакуумна сублимация

Сублимацията, както е известно, се използва за пречистване на летливи вещества, които съдържат нелетливи или трудно летливи примеси. За разлика от дестилацията, където топлинното движение на молекулите води до установяване на равновесие между фазите и до изравняване на концентрацията зависи от еднородността в разпределението на микропримесите в обема на кристала. Тук дифузионните процеси се извършват бавно и затова те не могат да влияят върху хетерогенното равновесие между повърхностния слой и парите. Приема се, че сублимацията е един от най-ефективните методи за пречистване на веществата, тъй като при нея става най-голямо изменение на молекулярния състав (от далечен и близък порядък в кристала до пълен безпорядък в газа). Той е особено ефективен при типично сублимиращите вещества, но с успех се прилага и при нетипично сублимиращите.

Апаратурното оформление не е сложно. Сублимацията се провежда в хоризонтален кварцов реактор включен към вакуумната апаратура. Единственото условие, че се изисква вакуум от порядъка на 10^{-5} , така че освен форвакуумна помпа към апаратурата е необ-

ходимо да се включи двустепенна масленена (или със силиконово масло) дифузионна помпа. Схема на апаратурата е дадена на фиг. 3.



Фиг. 3. Схема на кварцовия прибор и разпределение на температурата в пещта

Лабораторна работа № 3

ПРЕЧИСТВАНЕ НА ТЕЛУР ЧРЕЗ ВАКУУМНА СУБЛИМАЦИЯ

Пречистването на телура чрез сублимация във вакуум намиращо широко приложение в практиката поради голямата летливост на телура в сравнение с повечето от примесите, съдържащи се в него: Cu, Sb, Pb, Fe, Si, Al, Mg. От тях най-трудно летливи са примесите на Cu, Ag и Pb. При сублимация на Te при 500°C съдържанието на тези примеси се понижава и в първите две фракции е от порядъка на 0,0001%.

Необходимо оборудване и химикали

Технически телур, вакуумна апаратура, вакуумна смазка, ахатов хаван, корундова ладия, подвижна тръбна пещ, термодвойка с измерителен уред за температурата.

Начин на работа

Телурът се стрива ситно в ахатов хаван и се поставя в корундовата ладия. Количеството на телура зависи от обема на използваната ладия /5-10 г/. Ладията се поставя в кварцовия реактор, като шлифовете на реактора се смазват добре с вакуумна смазка. Необходимо е предварително измиване на реактора с царска вода, дестилирана вода и след това с дейонизирана вода и щателно подсушаване. Отстраняването на старата смазка става чрез измиване на шлифа със спирт. Шлифовете се уплътняват добре като се обръща внимание на доброто смазване на шлифа. Той трябва да остане прозрачен, да не се виждат петна от смазката. След това се включва последователно форвакуумната и след това дифузионна помпа. (Виж описанието на стр. 49). Последната се включва, след като сме се уверили, че в апаратурата се е установил предварителен вакуум от порядъка на 10^{-2} , за измерването на който си служим с вакуумметър с лампа ЛТ-2. При включване на дифузионната помпа отначало вакуумът спада, но след като се възстанови, се включва нагряването на дифузионната помпа. Сега вакуумът се измерва с йонизационен вакуумметър с лампа ЛМ-2. (При липса на измерителни уреди се използва теслов трансформатор. Разреждането е от порядъка на 10^{-2} при червено светене, с по-нататъшно разреждане на пространството светенето става синьо-виолетово, а при вакуум от порядъка на 10^{-5} цветът изчезва.)

Чака се около 1 час да се дегазира телурът, след което предварително нагрятата до 500°C тръбна пещ се предвижва така,

че ладията с телура да попадне в платото на пещта. Пещта предварително се калибрира по дължина, за да се определи платотосс постоянна температура. Стационарният температурен режим се установява след 10-15 мин. По време на опита температурата се поддържа в граници $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Процесът е приключен, когато цялото предварително взето количество телур е сублимирало по стените на реактора. Тогава пещта се отстранява и се оставя реакторът да се охлади до стайна температура, като вакуумът не се изключва. След това реакторът се отваря и телурът с помощта на скалпел се събира по фракции. Разделянето по фракции става въз основа на цвета и формата на кристалите. Краят на зоната на кондензация е около 100°C , през такъв интервал са разпределени и отделните фракции.

След това се изключва вакуумната апаратура, като най-напред се изключва нагрева на дифузионната помпа. След пълното ѝ охлаждане се изключва водното охлаждане, затваря се кранът съединяващ форвакуумната и дифузионната помпа и се изключва форвакуумната помпа. Външният кран се отваря към атмосферата.

Резултати и изчисления

1. Да се изчисли добивът на телур, като се претегли телурът и остатъка.
2. Сублиматът да се опише по фракции по външен вид.
3. Да се опише накратко процеса в протокол, който да съдържа данни за температурния режим, времето на опита, степента на вакуума.
4. Телурът да се предаде по фракции на ръководителя на упражнението, за да се анализира рентгенографски в ЦНИЛ.

II СИНТЕЗ НА ДВУКОМПОНЕНТНИ СИСТЕМИ

Синтез на халкогениди

Селенидите и телуридите съществуват сулфидните находища, но за целите на полупроводниковата промишленост и едните и другите се получават синтетично. Не всички халкогениди имат строго стехиометричен състав, много от тях представляват твърди разтвори. Променлив състав имат и съединенията на елементите от IV-VI група на периодичната система, на елементите от триадата на желязото, а също и халкогенидите на бисмута и медта. Склонност към образуване на съединения с променлив състав в по-голяма степен проявяват съответните телуриди, в по-малка степен селенидите, а още по-малко - сулфидите.

Полупроводниковите свойства на сулфидите са известни отдавна в науката и техниката. Още в 1938 г. Маслаковец и Коломиец създадоха фотоелемент на основата на Tl_2S . Известно е приложението на CdS във фотоелектрични, регистрационни и регулировачни устройства. Фотосъпротивленията на основата на CdS във видимата област на светлината превъзхождат по своята чувствителност всички други подобни устройства. Известно е, че оловните халкогениди (сулфиди, селениди и телуриди) притежават висока чувствителност в инфрачервената област и се използват като приемници на инфрачервено излъчване и като съпротивления. Оловният селенид се използва за полупроводникови тензометри.

Голям брой халкогениди: Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , $PbTe$, $CdTe$, $CdSe$ и техните твърди разтвори, а също така редица сулфиди се използват за термогенератори и термоелектрични хладилници. Използват се също техните луминисцентни свойства.

Други халкогениди, като $HgSe$, $HgTe$, $PbTe$ имат висока стойност на коефициента на Хол и се използват за датчици на Хол-ефект, които намират приложение за измерване на магнитни полета,

за релета и др.

Методи за синтез на халкогенидите

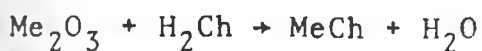
Съществуват различни методи за синтез на халкогенидите.

Условно те могат да се разделят на следните групи:

1. Взаимодействие на халкогеноводород, H_2Ch , с прости вещества, окиси, безводни метални соли;
2. Действие на халкогеноводород, H_2Ch , на водни разтвори на метални соли.
3. Термична дисоциация на различни съединения.
4. Редукция на различни съединения.
5. Синтез в стопилка от елементи или съответните им съединения.
6. Други методи: взаимодействие на сулфиди с H_2SeO_3 , синтез в газова фаза, синтез чрез химически транспортни реакции, електрохимични методи, хидротермален синтез и др.

1. Взаимодействие на H_2S , H_2Se и H_2Te с прости вещества, окиси и безводни метални соли

Методите се основават на сумарните реакции



По този метод се получават сулфиди и селениди, по-малко приложим е за получаване на телуриди, поради термичната неустойчивост на H_2Te . Поради токсичността на сероводорода и особено на селеноводорода, приложението му е ограничено и се свежда до някои специални случаи: получаване на халкогенидите на редки елементи и на някои трудно топими преходни елементи.

2. Действие на H_2S на водни разтвори на метални соли

Този метод се използва за получаване на алкални, алкалоземни и някои халкогениди на тежките метали, които във водна среда не се хидролизират: Cu_2Se , Ag_2Se , ZnSe , CdSe , съответно сулфиди и телуриди. По този метод не могат да се получат чисти съединения, тъй като, в разтвор става окисление на H_2Te , съотв. H_2Se с отделяне на халкогена, който трудно се отстранява.



Освен това се получават колоидални разтвори, които трудно се филтруват.

Някои селениди на елементи от I и II група, например ZnSe , могат да се получат чрез обработка на воден разтвор на комплексната сол $\text{Me}(\text{NH}_3)_x\text{SeO}_3$ с разтвор на хидразин хидрат, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 80°C се получава хидразинселенид, $\text{ZnSe} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, който представлява кристално вещество и в среда на инертен газ при $70-80^\circ\text{C}$ се разрушава до ZnSe .

3. Термична дисоциация на комплексни или сложни по състав соли

По този метод се получават PbS , PbSe , CdSe , ZnS , CdS .

Получаването на сулфидите и селенидите на тежките метали чрез утаяване със сероводород (респ. селеноводород) има реди недостатъци, като токсичност и променлив състав на получения халкогенид. Ако обаче халкогеноводородът се замени с нетоксичния тиокарбамид се получават съединения със стехиометричен състав и се избягва опасността от работа с халкогеноводород. От друга страна този метод има преимущество и поради това, че с един цикъл може да се получи многократно повече продукт и апаратурното оформление е по-просто: не се използва вакуум или инертна среда и не е необходима висока реакционна температура.

Същите преимущества притежава и селеносулфатният метод за получаване на метални селениди.

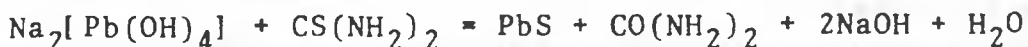
Лабораторна работа № 4

ПОЛУЧАВАНЕ НА PbS ПО ТИОКАРБАМИДНИЯ МЕТОД

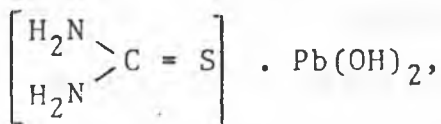
Оловният сулфид е полупроводник от групата $A^{IV}B^{VI}$, но формално се причислява към съединенията от групата $A^{II}B^{VI}$, тъй като оловото се намира в +2 степен на окисление. Той е амфотерен полупроводник, при излишък на сяра има р-тип проводимост, а получен във вакуум или в присъствие на парите на олово има п-тип проводимост. Термичната ширина на забранена зона, 0,37 eВ.

Полупроводниковите свойства на оловния сулфид са известни отдавна. Още в 1865 г. Стефан е наблюдавал термоелектродвижещо напрежение в естествен галенит, а по-късно Браун е наблюдавал изправящо действие на контакта метал - PbS. Фотосъпротивления на основата на PbS са създадени още преди 1940 г. Това са едни от най-перспективните фотосъпротивления в областта на инфрачервената техника. Те се характеризират с висока чувствителност и имат малка инерционност.

Тиокарбамидният метод се основава на реакцията



Обикновено утаяването на PbS става върху специални подложки, а получаването на добри слоеве зависи от температурата и от скоростта на утаяване. За да се получи здрав слой и с определена структура е необходимо реакцията на утаяване да протича с малка скорост. Като междинен продукт при тиокарбамидния метод се образува комплекса



който се разлага с измерима малка скорост и определя скоростта на сумарния процес на получаване на оловен сулфид. За получаване на качествени слоеве е особено важно подложката, в нашия случай, стените на чашата, да бъдат чисти. Измиването става с царска вода, вода и накрая с дейонизирана вода.

Необходимо оборудване и материали

Твърда NaOH, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, тиокарбамид, дестилирана вода, чаши, стъклена пръчка.

Начин на работа

Исходният оловен ацетат се разтваря в 100 мл дестилирана вода и към разтвора се прибавя толкова твърда натриева основа, че получената утайка от $Pb(OH)_2$ количествено да премине в разтвор, във вид на $Na_2Pb(OH)_4$. За тази цел по уравнението трябва да се изчисли необходимото количество натриева основа. Химическата операция изисква особено внимание, тъй като твърде често студентите пропускат момента на разтваряне, прибавят ненужно големи количества NaOH и провалят изпълнението на упражнението. Натриевата основа се прибавя на малки порции при бъркане, като внимателно се следи получаването на утайка от $Pb(OH)_2$ и следващото и разтваряне.

От друга страна се приготвя разтвор на 1,7 г тиокарбамид в 100 мл дестилирана вода. Ако е необходимо предварително двата разтвора поотделно се филтруват и след това се смесват при нагриване и бъркане. Между $35-40^{\circ}C$ течността се оцветява в кафяв цвят, а приблизително при $50^{\circ}C$ на дъното и по стените на съда се образува блестящо огледало от PbS. Полученото огледало се показва на ръководителя на упражненията. След това течността в чашата се кипи за получаване на утайка от PbS, около 10

минути. Често огледалото по стените на съда предизвиква прегряване на течността, което е свързано с неравномерно нагриване и избухване. В такъв случай се препоръчва течността да се отлее в друга чаша и тогава да се кипи до пълното отделяне на PbS. Последният се филтрува, промива се с дестилирана вода и се прави проверка за OH^+ -йони (р-р на BaCl_2), след което се суши.

Изчислява се добивът на PbS.

Резултати и изчисления

1. Да се напишат всички реакции и да се изчислят теоритично необходимите количества натриева основа и тиокарбамид.
2. Упражнението да се протоколира.
3. Полученото оловно огледало да се покаже на ръководителя на упражнението.
4. Да се предаде полученият PbS и се изчисли добивът спрямо теоретичния.

Литература

1. Г. Брауер. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с немецк. Изд. Мир., М., 1985.
2. Халькогениды. Изд. АН Укр. ССР. Киев, 1967 г.
3. Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сульфиды. Изд. Metallургия; М., 1972 г.

Лабораторна работа № 5

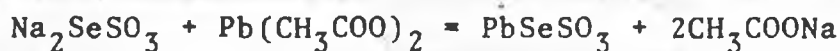
ПОЛУЧАВАНЕ НА PbSe ПО СЕЛЕНОСУЛФАТНИЯ МЕТОД

Оловният селенид е амфотерен полупроводник и в зависимост от отклоненията от стехиометричния състав бива n-тип при излишък на Pb и p-тип при излишък на селен. Предполага се, че свръхстехиометричните оловни атоми се намират главно в междувъзлията,

а свърхстехиометричните селенови атоми попадат на оловни ваканции. Ширината на забранената зона, определена по експериментален път е 0,26 еВ. Оловният селенид е добър термоелектричен материал. Прибавен в известна концентрация към PbTe увеличава коефициента на термоелектрична ефективност на последния с около 40%. Особено приложение намират тънките слоеве от оловен селенид, които са фоточувствителни в далечната инфрачервена област на спектъра. С понижние на температурата червената граница на фоточувствителността се премества в дълговълновата област.

Оловният селенид може да се получи чрез директни и косвени методи. Освен чрез синтез от елементи, може да се получи от $PbO + Se$ и от $Pb + SeO_2$ със следваща редукция с водород. Използват се също реакциите на утаяване със селеноводород или редукция на оксиселенид с водород или хидразин.

Интерес представлява хидролизата на оловния селеносулфат:



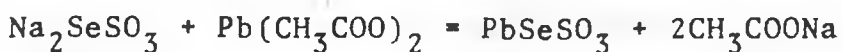
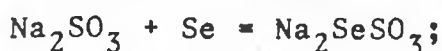
Необходимо оборудване и материали

9 г. селен, ситно стрит, 240 г. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, универсален индикатор чаши, колби, филтърна хартия, дестилирана вода, оловен ацетат, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

Начин на работа

Приготвя се наситен разтвор от 48 г безводен Na_2SO_3 разтворен в 200 мл H_2O . В 100 мл от този разтвор се разтваря стритият предварително селен, което се извършва при кипене в продължение на 60 мин. Тъй като процесът на разтваряне на селена е продължителен, за да се избегне диспропорциониране на селеносулфата е необходимо непрекъснато добавяне на натриев сулфит. Количество-

то му се контролира чрез рН на разтвора, който трябва да се поддържа в граници рН = 7-8. Необходимо е непрекъснато бъркане. Непрореагираният след 60 мин нагриване и бъркане селен се отфилтрува, а разтворът от Na_2SeSO_3 се смесва с изчисленото по реакцията количество $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (обърнете внимание, че използвате не безводен ацетат, а кристалохидрат!).



След нагриване в резултат на хидролиза



се получава ситно кристална утайка от оловен селенид, PbSe .

Резултати и изчисления

1. Изчислете по реакцията необходимото количество оловен ацетат и безводен Na_2SO_3 .
2. Изчислете добивът на оловен селенид спрямо теоретичния на основа на изходния селен.
3. Опишете накратко процедурите като протоколирате упражнението.

Литература

1. З. Бончева. Химия на полупроводниковите материали. Изд. Техника, С., 1979 г.

Лабораторна работа № 6

ПОЛУЧАВАНЕ НА CdSe ПО СЕЛЕНОСУЛФАТНИЯ МЕТОД

Кадмиевият селенид е полупроводник с n-тип проводимост като селеновите ваканции играят роля на собствени донорни центрове.

Кадмиевият селенид е перспективен полупроводников материал. Фото-

съпротивленията на негова основа са чувствителни в широка област на излъчване, от инфрачервената до ултравиолетовата. Те са чувствителни към рентгеново γ -излъчване и към корпускулярно α - и β -излъчване.

Кристали от CdSe могат да се получат при взаимодействие на кадмиеви пари с H_2Se или чрез директен синтез. Интерес представлява също селеносулфатния метод за синтез на CdSe.

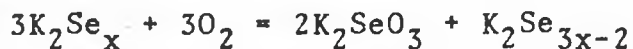
Необходимо оборудване и материали

Чаши, бюхнерова фуния, филтърна хартия, котлон.

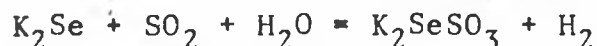
100 мл. 10 нормална KOH, 9 г прахообразен селен, р-р на калиев бисулфит, р-р на $CdSO_4$, серен двуокис.

Начин на работа

Фино стритият селен се разтваря в 100 мл 10-норм. KOH при $80^\circ C$. Полученият тъмно-червен р-р се охлажда и филтрува за отстраняване на неразтворените остатъци селен. Разтварянето на селена в калиева основа представлява сложен процес, при който се получават ред продукти: K_2Se , K_2SeO_3 и др. Червеният цвят на разтвора се дължи на образуването на калиев полиселенид, който под действието на кислорода от въздуха дава сол със следния състав:



Полученият тъмно-червен разтвор се обработва с калиев бисулфит, наситен със серен двуокис, до изчезване на оцветяването, при което калиевият селенид се превръща в селеносулфат:



Вероятно такава реакция се извършва и с полиселенида, на което се дължи изчезването на червеното оцветяване.

Към така полученият безцветен разтвор на калиевия селеносулфат се прибавя разтвора на кадмиевия сулфат в количество изчислено по реакцията. Получава се бяла утайка от кадмиев селеносулфат. Необходимо е да се работи бързо, тъй като при стоене утайката започва да розовее, поради отделяне на елементарен селен.

Утайката се филтрува, промива се с вода до отделяне на излишъка от основа и се подлага на хидролиза чрез кипене с 10% солна киселина. Солната киселина разтваря възможните примеси от кадмиев хидроокис.

Полученият тъмно-кафяв прах от кадмиев селенид се филтрува, промива се със спирт и се суши.

В зависимост от условията на работа: температура, рН на средата, скорост на добавяне на солите, едновременно с отделянето на кадмиевия селенид могат да протекат странични реакции с отделяне на CdS , $CdSO_4$ и свободен селен. Последният се получава в резултат на реакцията



протичането на която зависи от концентрацията на използваната солна киселина.

Резултати и изчисления

1. Да се изчисли по реакцията необходимото количество кадмиев сулфат.
2. Да се изчисли добивът на кадмиев селенид спрямо теоретичния въз основа на изходния селен.
3. Упражнението да се протоколира.

Литература

1. В.А. Оболончик. Селениды. Изд. Металлургия; М., 1972 г.
2. К.Б. Яцимирский, Г.А. Крестов, ЖФХ, 1960, т. 34, с. 2263.

4. Редукционни методи за синтез

Окислително-редукционните реакции са възможни в случаите, когато електроните от редуктора, намиращи се на по-високо енергетично ниво, преминават на вакантните нива на окислителя.

Стойността на йонизационните потенциали и сродството към електрона могат да се използват като критерий за ориентировъчна оценка на възможността за протичане на една окислително-редукционна реакция. Такъв критерий за веществата, намиращи се в разтвори, са стандартните окислително-редукционни потенциали.

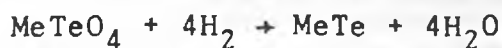
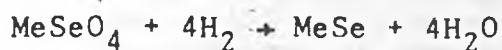
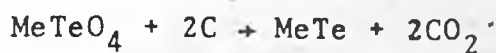
От друга страна участието на веществата в окислително-редукционни процеси се определя и от устойчивостта и здравината на образувалите се химични връзки в новите съединения, които зависят не само от природата на компонентите, влизащи в дадено вещество, но и от външните условия и от средата, в която се извършва взаимодействието. Например, реакцията на редукция на Mn^{7+} (анион MnO_4^-) с аниона SO_3^{2-} протича в кисела среда до Mn^{2+} , в неутрална - до Mn^{4+} , а в алкална - до Mn^{6+} , при това и в трите случая сярата, имаща окислително число "+4", се окислява до S^{6+} .

Участващите в окислително-редукционни реакции атоми или йони могат да изменят в зависимост от условията на реакцията и характера на партньора, своето окислително число в границите от най-ниската до възможно най-високата стойност за даден елемент.

Реакциите на окисление-редукция могат да протичат както между атомите на един и същ елемент, влизащ в състава на две вещества, но при условие, че единият от тях проявява електроннодонорни, а другият - електронноакцепторни функции, така също и в едно вещество между едноименни йони (реакции на диспропорциониране).

Окислително-редукционните реакции заемат изключително важно място в природата, в жизнените и биологични процеси, в процесите дишане и горене, в техниката; тези процеси лежат в основата на всички способности за получаване на метали от руди, в електрохимичните процеси, в процесите на корозия и защита на металите от нея, в действието на химичните източници на електроенергия, както и при получаването на редица важни химични продукти.

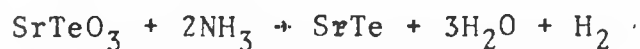
За получаването на селениди и телуриди на редица метали широко се използва методът на редукция на кислородни съединения на селена или телура. Като редуктор могат да се използват въглерод или водород



Скоростта на потока водород над селената (телурата) трябва да бъде достатъчно голяма, а слойът от редуцирания материал - достатъчно тънък, за да се предотврати обратното разлагане на полученния селенид/телурид. Температурата на процеса зависи от естеството на редуцирания материал и най-често е в границите 400-600°C.

Значително по-чист продукт се получава при редукцията на MeSeO_3 (MeTeO_3) с водород (температурата на процеса е в границите 300-600°C).

Селенидите (телуридите) на някои метали могат да се получат и чрез редукция на MeSeO_3 (MeTeO_3) с амоняк по схемата:



В действителност редукторът е водородът, доколкото при повишена температура амонякът дисоциира на водород и азот. Редук-

цията с амоняк протича при по-висока температура, отколкото при редукцията с водород.

Недостатък на тези редукционни методи (редукция с водород и амоняк) е, че не винаги реакцията протича пълно до края, като паралелно с основната реакция протичат редица странични реакции и крайният продукт често пъти е нестехиометричен или е с недостатъчна чистота.

Широко приложение в практиката намира методът на редукция във водни разтвори. Същността на този метод се състои в следното: отделно се приготвят азотнокисели водни разтвори на селена (телура) и метала, които количествено се преливат един в друг и при разбъркване се добавят към нагрят до кипене разтвор на редуктор ($N_2H_4 \cdot 2HCl$).

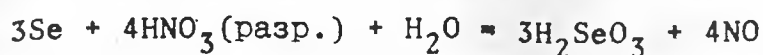
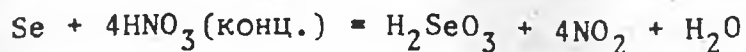
Някои селениди на металите от I и II група могат да се получат при обработка на водни разтвори на селенистоамонячен комплекс с нагрят до $80-90^{\circ}C$ воден 85% разтвор на хидразин в моларно съотношение $N_2H_4 : Me(NH_3)_xSeO_3 = 1 : 4$. Амиакатният комплекс трябва да съдържа свободен NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$. В разтвора на хидразина се въвеждат катализатори (формиат, ацетат и др.): образуваният се комплекс $MeSe \cdot N_2H_4$ се разлага при $70-85^{\circ}C$ при излишък на оцетна киселина. Утайката се филтрува, промива и суши в инертна атмосфера. Възможно е също предварително да се отдели комплексът $MeSe \cdot N_2H_4$, след което последният се разрушава при нагряване в атмосфера на инертен газ при температура $70-80^{\circ}C$.

Лабораторна работа № 7

ПОЛУЧАВАНЕ НА СЕЛЕНИДИ

За получаване на желанния селенид се приготвят отделно азотно-кисели водни разтвори на метала и на селена.

Разтварянето на селена в азотна киселина протича по схемата:

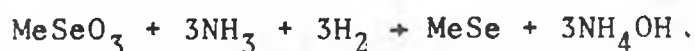


Разтворите на метала и на селена се смесват количествено, разбъркват се добре, при което се получава бистър разтвор, в който металът и селенът се намират в стехиометрично съотношение.

Водно-амонячният разтвор на хидразинхидрохлорида се нагрява до кипене. Предполага се протичането на следния процес:



Към кипящия редуциращ разтвор се прибавя внимателно, под форма на фина струя, разтвора на метала и селена при непрекъснатото разбъркване (прибавянето на разтворите в обратна последователност води до замърсяване на желанния продукт с неразтворими хидролизни продукти). Редукцията е незабавна и интензивна с отделяне на голямо по обем количество газ. Сместа кипи в продължение на 1,5 часа при периодично разбъркване. Протича реакцията:



Утайката се филтрува под вакуум през тигел от синтеровано стъкло (шотов тигел). Полученият продукт се промива с дестилирана вода, суши се чрез вакуумиране, промива се с метанол и се суши във вакуумна сушилня при 70°C (при по-високи температури селенидите са податливи на окисление).

Необходимо оборудване и материали

Вакуумна сушилня, обикновена сушилня, шотов тигел, бюхнерова фуния, смукална (бунзенова) колба, лабораторни чаши, стъклени бъркалки, покривни стъкла, котлон, химикали (Cu, Se, HNO₃, AgNO₃, N₂H₄ · 2HCl, NH₄OH, CdCO₃, PbO, Ti, метанол, винена киселина).

а. Получаване на CuSeНачин на работа

Разтваря се 0,6354 г Cu в 4 мл HNO_3 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$). Отделно се приготвя разтвор на 0,7896 г Se в 9 мл азотна киселина ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1$). За пълно разтваряне на селена сместа се нагрива при $50-60^\circ\text{C}$. Разтворът на медта и на селена се смесват. В еднолитрова чаша се приготвя редуциращият разтвор, който съдържа 5 г $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, 100 мл H_2O и 50 мл NH_4OH . Към кипящия редуциращ разтвор се прибавя внимателно, на тънка струя, разтвора на медта и селена. Чашата се покрива с покривно стъкло и съдържанието се подлага на кипене в продължение на 1,5 часа. Периодически сместа се разбърква. Получената утайка се филтрува под вакуум през изсушен и претеглен до постоянно тегло шотов тигел. Полученият меден селенид се промива няколкократно с дестилирана вода, суши се чрез вакуумиране и се промива с метанол. Окончателното сушене се провежда във вакуумна сушилня при температура 70°C до достигане на постоянно тегло. Определя се добивът.

б. Получаване на Ag_2Se Начин на работа

Приготвя се разтвор на среброто. За целта 3,3979 г AgNO_3 се разтварят в 15 мл H_2O . След пълното разтваряне на сребърния нитрат към разтвора се прибавя 10 мл NH_4OH . Във втора чаша се разтварят 9 г селен в разрежена азотна киселина ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1$), като за ускоряване на разтварянето на селена сместа се нагрива до $60-80^\circ\text{C}$. Двата разтвора се смесват и се прибавят на тънка струя към кипящия редуциращ разтвор, съдържащ 15 г $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, 150 мл H_2O и 50 мл NH_4OH . Получената смес се подлага на кипене в продължение на 1,5 часа, като периодически се разбърква. Полученият сребърен селенид се филтрува през шотов тигел, промива

се първоначално няколкократно с дестилирана вода, а след това с етанол. Сушенето се провежда във вакуумна сушилня при температура $70-80^{\circ}\text{C}$ до достигане на постоянно тегло на получения продукт.

в. Получаване на CdSe

Начин на работа

1,7242 г CdCO_3 се разтварят в 6 мл HNO_3 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$). Полученият разтвор се прибавя към разтвора на селена (0,7896 г Se се разтварят в 9 мл HNO_3 , предварително разредена с вода в съотношение 2:1). Този разтвор се прибавя на фина струя към кипящия редуциращ разтвор, съдържащ 5 г $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, 100 мл H_2O и 50 мл NH_4OH . Получената смес кипи в продължение на 1,5 часа, като периодически се разбърква. Получената утайка се промива многократно с дестилирана вода върху шотовия филтър, след това с метанол и се суши във вакуумна сушилня при 70°C .

г. Получаване на TlSe

Начин на работа

2,3191 г Tl се разтварят в 25 мл HNO_3 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4$). За получаване на втория разтвор 0,8940 г селен се разтварят в 9 мл разредена азотна киселина (в отношение $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:1$) при нагриване. Двата разтвора се смесват и се прибавят към кипящия редуциращ разтвор, предварително приготвен в еднолитрова чаша (15 г винена киселина и 15 г хидразинхидрохлорид се разтварят при нагриване в 150 мл H_2O , след което към този разтвор се прибавят 15 мл NH_4OH). Получената смес кипи в продължение на 1,5 часа при непрекъснато разбъркване. Утайката се филтрува през шотов филтър, промива се многократно първо с дестилирана вода, а след това с метанол и се суши във вакуумна сушилня при температура 70°C . (При работа с талий и негови съединения да се ра-

боти с предпазни ръкавици! Талият и неговите съединения са силно токсични!)

д. Получаване на PbSe

Начин на работа

2,2321 г PbO се разтваря в 15 мл азотна киселина разреде- на във вода в отношение 1:2. Във втора чаша се приготвя разтвор на селен. За целта 0,7896 г селен се разтварят в 9 мл азотна киселина разредена във вода в отношение 2:1 при нагриване до 80°C. За приготвяне на редуциращия разтвор се постъпва по след- ния начин: 3 г винена киселина и 15 г хидразинхидрохлорид се разтварят в 150 мл вода в еднolitрова чаша при нагриване и към получения бистър разтвор се добавят 50 мл NH₄OH. Първите два разтвора се смесват и на тънка струя се прибавят към кипящия ре- дуциращ разтвор. Чашата се покрива с покривно стъкло и сместа кипи в продължение на 1,5 часа, като периодично се разбърква със стъклена бъркалка. Утайката от оловния селенид се филтрува през шотов филтър, промива се многократно с вода и метанол и се су- ши до постоянно тегло във вакуумна сушилня при 70°C.

Резултати и изчисления

1. Синтез на зададеното съединение. Определяне на добива. Провеждане на рентгенофазов анализ в ЦНИЛ на института и сравня- ване на данните с данните от каталога на ASTM.

2. Оформяне и защита на протокол (протоколът трябва да съ- държа обща част, експериментална част и изводи).

Литература

1. S.M. Kulifay - J. Amer. Chem. Soc., 83, No 24, 4916(1961)
2. S.M. Kulifay - J. Inorg. Nucl. Chem., 25, No 1, 75(1963).

3. Я.А. Угай - Введение в химию полупроводников, "Высшая школа", М., (1975).

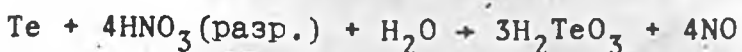
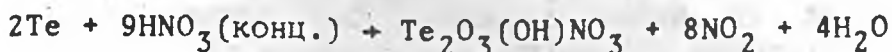
4. З. Бончева-Младенова - Химия на полупроводниковите материали, "Техника", С. (1979).

Лабораторна работа № 8

ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЕЛУРИДИ

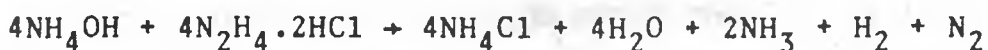
За получаване на желаня телурид се приготвят отделно азотнокисели водни разтвори на метала и на телура.

Разтварянето на телура в азотна киселина протича по схемата:



Разтворите на метала и на телура се смесват количествено, разбъркват се добре, като се получава бистър разтвор, в който металът и телурът са в стехиометрично съотношение.

Водно-амонячният разтвор на хидразинхидрохлорида (в някои случаи се използва хидразинхидрат) се нагрява до кипене. При тези условия се предполага протичането на следния процес:



Към кипящия редуциращ разтвор се прибавя внимателно, под формата на фина струя, разтвора на метала и телура при непрекъснато разбъркване (обратната последователност на прибавяне на двата разтвора води до замърсяване на крайния продукт с неразтворими хидролизни продукти). Редукцията протича интензивно с отделяне на голям обем газове. Реакционната смес кипи в продължение на 1,5 часа при периодично разбъркване. Протича реакцията



Получената утайка от съответния телурид се филтрува под вакуум през тигел от синтеровано стъкло (шитов тигел), промива се няколкократно с дестилирана вода и метанол и се суши във вакуумна сушилня при температура 70-80°C.

Необходимо оборудване и материали

Вакуумна сушилня, обикновена сушилня, шотов тигел, бюхнерова фуния, смукателна бунзенова колба, лабораторни чаши, стъклени бъркалки, покривни стъкла, котлон, термометър до 100°C, химикали: HCl, HNO₃, AgNO₃, Te, NH₄OH, N₂H₄·2HCl, N₂H₄·H₂O, Hg, Bi, лимонена киселина, Pb, винена киселина, CuO, метанол.

а. Получаване на Ag₂Te

Начин на работа

3,3979 г AgNO₃ се разтварят в 10 мл H₂O и към така получения разтвор се добавят 15 мл NH₄OH. Отделно се приготвя разтвор на 1,2761 г Te в 16 мл "царска вода", предварително разрежена с вода в отношение 1:1. За ускоряване на разтварянето на телура сместа се нагрива до 50-60°C. След пълното разтваряне на телура към разтвора се добавят 25 мл NH₄OH. В еднолитрова чаша се приготвя редуциращият разтвор, като за целта 15 г хидразинхидрохлорид се разтваря при нагриване в 150 мл H₂O, след което към този разтвор се добавят още 50 мл NH₄OH. Към кипящия редуциращ разтвор се прибавя внимателно, на тънка струя, разтвора на среброто и телура. Чашата се покрива с покривно стъкло и съдържанието ѝ се подлага на кипене в продължение на 1,5 часа. Периодически сместа се разбърква. Получената утайка се филтрува под вакуум през шотов тигел, промива се няколкократно първо с дестилирана вода, а след това с метанол и се суши във вакуумна сушилня при температура 80°C до постоянно тегло на сребърния телурид. Определя се процент

ния добив.

б. Получаване на HgTe

Начин на работа

2,0724 г Hg се разтваря в гореща азотна киселина, предварително разредена с вода в отношение 1:1. След пълното разтваряне на живака към разтвора се прибавя 3 мл HCl и получената смес се нагрива, за да се извърши пълно окисление на живака до Hg(II) и се ограничат страничните хидролизни процеси. (Вместо живак могат да се използват еквивалентни количества HgO за улесняване на претеглянето и елиминиране на допълнителното нагриване, за което става въпрос по-горе.) Във втора чаша се разтварят 1,3190 г Te в 16 мл "царска вода", предварително разредена с вода в отношение 1:1. Двата разтвора се смесват и се прибавят на фина струйка към кипящия редуциращ разтвор, съдържащ 15 г $N_2H_4 \cdot 2HCl$, 150 мл H_2O и 50 мл NH_4OH . Получената смес се подлага на кипене в продължение на 1,5 часа при периодично разбъркване. Полученият живачен телурид се филтрува през шотов тигел, промива се многократно с вода и метанол и се суши до постоянно тегло във вакуумна сушилня при $50^{\circ}C$. (При работа с живак и неговите съединения да се използват задължително предпазни ръкавици! Живакът и неговите съединения са силно токсични!).

в. Получаване на Bi_2Te_3

Начин на работа

1,3933 г Bi се разтварят в 10 мл HNO_3 ($HNO_3:H_2O = 1:1$). Полученият разтвор се прибавя количествено към разтвора на телура (1,2761 г Te се разтварят при нагриване в 14 мл "царска вода", разредена с вода в отношение 1:1). При смесването на двата разтвора не се използва промивна вода. Чашите се промиват с незначително количество от горещия разтвор (няколкократно), след кое-

то може да се извърши промиване с дестилирана вода. Получената смес се прибавя на тънка струя към кипящия редуциращ разтвор, предварително приготвен в еднолитрова чаша (30 г лимонена киселина и 10 г хидразинхидрохлорид се разтварят при нагриване в 125 мл вода, след което към този разтвор се прибавят 60 мл NH_4OH). Получената смес кипи в продължение на 1,5 часа при периодично разбъркване. Утайката се филтрува през шотов филтър, промива се многократно първо с дестилирана вода, а след това с метанол и се суши във вакуумна сушилня при 80°C . Определя се процентният добив.

г. Получаване на PbTe

Начин на работа

1,0361 г Pb се разтваря в 12 мл HNO_3 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$). HCl 4:1

Във втора чаша се приготвя разтвор на телура. За целта 0,6381 г Te се разтварят в 14 мл "царска вода", предварително разредена с вода в отношение 1:1. Редуциращият разтвор съдържа 2 г винена киселина и 25 г хидразинхидрат разтворени в 5 мл вода с последваща добавка на 15 мл NH_4OH . Към редуциращия разтвор (при стайна температура!) се прибавя първо разтвора на оловото (чашата, съдържаща оловото, се промива с дестилирана вода), а след това се прибавя и телуровия разтвор под формата на тънка струя (чашата с телуровия разтвор също се промива с дестилирана вода). Чашата с общата смес се покрива с покривно стъкло и сместа се нагрива до кипене. Процесът продължава при температурата на кипене 1,5 часа, като периодически сместа се разбърква със стъклена бъркалка. Утайката от оловния телурид се филтрува под вакуум през шотов тигел, промива се многократно с дестилирана вода и метанол и се суши до постоянно тегло във вакуумна сушилня при температура $70-80^\circ\text{C}$.

Резултати и изчисления

1. Синтез на зададеното съединение. Определяне на добива. Провеждане на рентгенофазов анализ в ЦНИЛ на института и сравняване на данните с данните от каталога на ASTM.
2. Оформяне и защита на протокол (протоколът трябва да съдържа обща част, експериментална част и изводи).

Литература

1. S.M. Kulitay - J. Inorg. Nucl. Chem. 25, No 1, 75 (1983).
2. Я.А. Угай - Введение в химия полупроводников, "Высшая школа", М. (1975).
3. З. Бончева-Младенова - Химия на полупроводниковите материали, "Техника", С. (1979).

5. Синтез в стопилка

В зависимост от характера на изходните вещества методите за синтез в стопилка се разделят на директни и косвени. Директните методи почиват на синтез от елементите, който се извършва в затворена система и водят до получаване както на стехиометрични, така и на нестехиометрични съединения. При косвените методи се използват различни изходни вещества и при тях освен главният продукт се отделят и странични продукти.

А. КОСВЕНИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ В СТОПИЛКА. СИНТЕЗ НА ХАЛКОГЕНИДИ В СТОПИЛКА НА СОЛИ

Известно е, че халкогенидите са разтворими в халогениди на металите и могат да прекристализират от тези степени соли. Реакцията може да протече гладко, ако синтезът на халкогенидите се провежда в среда на определен халогенид. С оглед получаването на продукт с висока чистота може да се подбере халогенид, съдържащ същия метал, както и синтезиращия халкогенид.

От халогенидите особено подходящи са йодидите, тъй като другите халогениди често съдържат кристализационна вода, която води до образуване на окиси или до взрив на ампулата. Освен това йодидите имат ниска температура на топене в сравнение с температурите на топене на другите халогениди и се синтезират лесно от елементите при ниска температура. При постепенното нагриване на вакуумираната и отпоена ампула първо се получава металният йодид (при ниска температура). При по-нататъшното повишаване на температурата останалият свободен метал реагира с втория елемент, образувайки желанния продукт. Напълно достатъчно е количеството на йодида да е 50% от теглото на получаваното съединение. Образоването на желанния продукт започва при температура малко превишаваща температурата на топене на халогенида.

След завършване на синтеза халогенидът се отстранява. Ако йодидът е разтворим във вода, а желанният продукт е устойчив към действието на водата, то в тези случаи се използва обикновено промиване. Този вариант е приложим към CdSe, ZnTe и родствени на тях съединения. В някои случаи се използват водни разтвори. Например CuI може да се отдели с помощта на воден разтвор на KI, или NH_4OH . В други случаи се използват неводни разтвори (N-метилпиролидон, диметилформаид и др.). Летливите халогениди могат да се отстранят чрез сублимация във вакуум или чрез нагриване на продукта в поток от инертен газ.

При използването на подходяща вторична обработка (рекристализация и др.) може да се получи продукт с незначително количество на халогена. Например при нагриване на GaP при 250°C в поток от H_2 , съдържанието на йода се снижава до 500 ppm.

В повечето случаи веществата по "халогенидния метод" се получават при около 600°C . При тази температура е малко вероятно замърсяването на продукта с примеси от стените на реакционния

съд. Следователно, химическата чистота на продукта се определя от чистотата на реагиращите елементи и реакционната среда. В случаите, когато синтезът се провежда при температура 700°C желателно е използването на графитов тигел, поставен в кварцова ампула.

"Халогенидният метод" се характеризира със следните особености:

- а/ реакцията завършва в рамките на един опит при относително малка продължителност на същата;
- б/ реакцията протича при ниска температура;
- в/ полученият продукт е хомогенен, с висока степен на дисперсност;
- г/ полученият продукт е с висока чистота.

Лабораторна работа № 9

ПОЛУЧАВАНЕ НА СЪЕДИНЕНИЯ ОТ ГРУПАТА $A^{II}B^{VI}$ В СТОПИЛКА
НА ИОДИД

Необходимо оборудване и материали

Тръбна електросъпротивителна пещ; лабораторен автотрансформатор; терморегулатори; термодвойки платина - платина/родий; газова горелка; вакуумен стенд; котлони; термометри; газови бутилки: пропан-бутан и кислород; вакуумна сушилня; метални щипки; аналитична везна; стъклени чаши; химикали: цинк, кадмий, телур, селен, йод.

а/ Получаване на кадмиев телурид

Начин на работа

Кварцова ладия, съдържаща 7,02 г кадмий, 7,98 г телур и 10 г CdI_2 (с чистота на компонентите 5N), се поставя в кварцова ампула. След вакуумиране и запояване ампулата се поставя в тръб-

на пещ. Температурата се повишава до 600°C със скорост $60^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При тази температура се прави задръжка с продължителност 6 часа. След охлаждане на пещта до стайна температура, ампулата се отваря и кварцовата ладия се поставя в кварцова чаша, частично запълнена с дейонизирана вода. След кипене в продължение на няколко минути твърдият продукт се отделя от стените на ладията и CdI_2 се разтваря във вода. Полученият фин прах от кадмиев телурид се промива няколкократно с дестилирана вода и се суши при 90°C във вакуумна сушилня. Полученият прах е с размери на частиците ~ 1 мкм (добив 15 г).

б/ Получаване на цинков телурид

Начин на работа

Кварцова ладийка, съдържаща 2,308 г цинк, 3,306 г телур и 2,386 г йод, се поставя в кварцова ампула, която след вакуумиране и отпояване се поставя в тръбна електросъпротивителна пещ. Температурата се повишава със скорост $60^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 600°C , при която температура се прави задръжка с продължителност 6 часа. След охлаждане на пещта до стайна температура, ампулата се отваря и кварцовата ладия се поставя в чаша, частично запълнена с дейонизирана вода. След кипене в продължение на няколко минути твърдият продукт се отделя от стените на ладията и ZnI_2 се разтваря във водата. Полученият фин прах от цинков телурид се промива няколкократно с дестилирана вода и се суши при температура $90-100^{\circ}\text{C}$ във вакуумна сушилня. Полученият прах е с размери на частиците от порядъка на 1 мкм (добив 10 г).

в/ Получаване на кадмиев селенид

Начин на работа

За получаване на кадмиев селенид се използва същият метод на синтез, както при получаването на цинков телурид, като в квар-

цовата ладия се поставя шихта със следния състав: 3,858 г кадмий, 2,063 г селен и 2,079 г йод.

Резултати за отчитане

1. Синтез на зададеното от ръководителя на заданието съединение. Определяне на процентния добив. Провеждане на рентгенофазов анализ в ЦНИЛ на института и сравняване на получените данни с данните от ASTM. Провеждане на спектрален анализ на изходните компоненти и крайния продукт в ЦНИЛ. Анализ на получените резултати от рентгенофазовия и спектрален анализ.
2. Оформяне и защита на протокол.

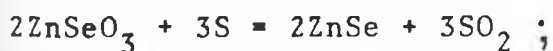
Литература

1. Препаративные методы в химии твердого тела - под ред. П. Хагенмюллера, пер. с англ. З.З. Высоцкого, "Мир", М., (1976).
2. М. Хансен, К. Андерко - Структуры двойных сплавов, "Металлургиздат", т. 1, т. 2, М. (1962).
3. З. Бончева-Младенова - Химия на полупроводниковите материали, "Техника", С. (1979).

Лабораторна работа № 10

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЦИНКОВ СЕЛЕНИД В СТОПИЛКА НА Se

Цинковият селенид кристализира в две полиморфни модификации, нискотемпературна, кубична, тип сфалерит и високотемпературна, хексагонална, тип вюрцит. Получава се предимно чрез утаечни методи, например взаимодействие на разтвор на цинков сулфат със селеноводород или селенокарбамид. Може да се получи чрез редукция на $ZnSeO_3$ със сяра:



от ZnS и селенов двуокис: $ZnS + SeO_2 = ZnSe + SO_2$,

или от ZnO, ZnS и селен: $2ZnO + ZnS + 3Se = 3ZnSe + SO_2$

Известен е и редукиционен метод, а именно редукция на $Zn(NH_3)_x \cdot SeO_3$ с хидразин. Получава се също така в газова фаза.

Цинковият селенид има ширина на забранена зона 2,6 eV.

Намира приложение за производство на луминофори.

Необходимо оборудване и материали

4 г ZnO, 2,5 г ZnS, 6 г селен, тигел, тиглова пещ, порцеланов хаван.

Начин на работа

Изходните вещества се стриват и хомогенизират в порцеланов хаван. Съдържанието се прехвърля в тигел, който се поставя в тиглова пещ и нагрива 15 мин при $800^{\circ}C$. След изстиване на тигела съдържанието се промива с гореща вода, суши и изчислява добивът спрямо изходния ZnO.

Резултати и изчисления

1. Да се напише протокол, в който накратно да се опише упражнението.
2. Да се изчисли добивът спрямо теоретичния.

Литература

1. Г. Брауер. Руководство по неорганическому синтезу. Том 4. Изд. Мир, М., 1985 г.
2. З. Бончева. Химия на полупроводниковите материали. Изд. Техника. С., 1979.

Б. ДИРЕКТЕН СИНТЕЗ ОТ ЕЛЕМЕНТИ В СТОПИЛКА

Този синтез има най-голямо значение при получаване на полупроводникови съединения. Той бива едно-, дву- или тритемпературен в зависимост от характера на съединението и изходните компоненти. Дву- и три-температурният синтез се използва при получаване на дисоцииращи се при температурата на топене съединения. Осъществява се в кварцови ампули, които предварително се измиват с царска вода и дейонизирана вода и след това се накаляват на силен пламък на горелката. Ако веществото реагира с кварца, стените на ампулата се графитизират посредством пиролиза на ацетон, или се поставят специални тигли в ампулата. Поставянето на веществото в ампулата може да стане по два начина:

а/ двата компонента се претеглят на аналитична везна с необходимата точност и се прехвърлят количествено в ампулата, или

б/ двата компонента след претегляне се прехвърлят количествено в хаван, където се хомогенизират чрез стриване в продължение на 5-10 мин и след това хомогенната смес се прехвърля в ампулата. Този начин е по-удобен. Ампулата се евакуира и отпява. След това се поставя в пещта, като се внимава да попадне в платото на пещта, т.е. в зоната с постоянна температура, за да се избегне температурен градиент. За тази цел предварително се определя платото на пещта. Температурният режим на синтез се определя от свойствата на системата. Ако е необходимо се прилага вибрационно разбъркване.

Лабораторна работа № 11

ПОДГОТОВКА НА АМПУЛИТЕ ЗА СИНТЕЗ И РАБОТА С ВАКУУМНА АПАРАТУРА

Задачи за изпълнение

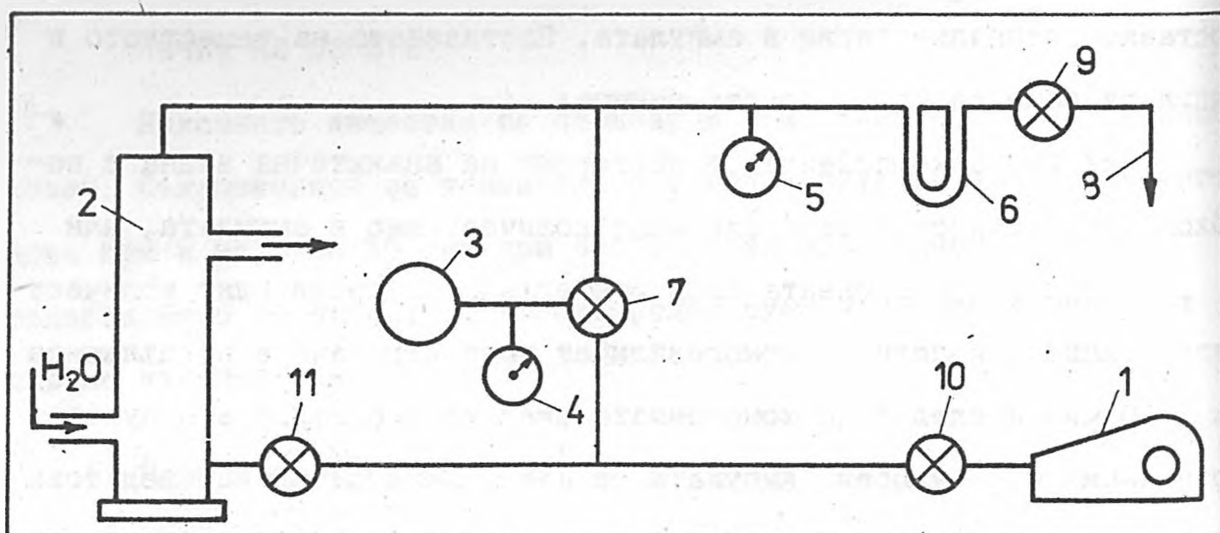
1. Да се подготвят ампулите за синтез и да се заредят със

дадените количества вещества.

2. Да се евакуират заредените ампули и да се запоят.

Апаратура и необходими материали

Кварцови ампули, вакуумен пост за създаване на вакуум в тях, аналитична везна, вакуумна смазка, газова горелка, ферихлорид, солна киселина, азотна киселина, дестилирана вода, чаша от 400 мл висока, чаша от 600 мл, мерителен цилиндър, пластмасова спринцовка, котлон и тъмни очила.



Фиг. 4. Вакуумен пост за евакуиране на ампула: 1 - форвакуумна помпа, 2 - дифузионна помпа, 3 - форвакуумен балон, 4 - мано-вакууммер на форвакуумната линия, 5 - мано-вакууммер за измерване на общия вакуум, 6 - охлаждаща уловка с течен азот, 7 - двупътен кран, 8 - щуцер за присъединяване на ампулата или пускане на въздух, 9, 10, 11 - кранове за пускане в действие на различни части на апаратурата.

Вакуум се постига с помощта на ротационната /1/ и дифузионната /2/ помпи. Дифузионната помпа се включва след като в евакуираното пространство вакуумът достигне 10^{-3} тора (максималният вакуум, който се достига с ротационната помпа)

Начин на работа

При започване на работа по упражнението трябва да се подготви дифузионната помпа за действие като се включи нагревателят ѝ и се пусне охлаждащата вода. Ротационната помпа 1 се включва при отворени кранове 10 и 11, а кран 7 е в такова положение, че се евакуира само пространството, включващо дифузионната помпа 2 и форвакуумният балон 3. След това се приготвят ампулите и се промиват добре. Приготвят се 600 мл царска вода, с която ампулите се напълват с помощта на спринцовката. Така напълнени те се поставят в чашата от 400 мл и пространството около тях се запълва също с царска вода. Чашата се поставя на котлон под камина и се загрява до кипене. След това ампулите се промиват десетократно с дестилирана вода като последния път се поставят отново в чашата от 400 мл и се варят до кипене. След това промиване ампулите се поставят в сушилен шкаф и се пристъпва към изчисление на шихтата. То се прави за 5 гр. материал по следния начин:

$$\text{теглото на веществото A} = \frac{\text{Ат.т.А} \cdot \text{Ат.}\% \text{А}}{\text{Ат.т.А} \cdot \text{Ат.}\% \text{А} + \text{Ат.т.В} \cdot \text{Ат.}\% \text{В}} \cdot 5$$

където Ат.т.А /В/ е атомното тегло съотв. на компонентите А и В.

Ат.%А /В/ са атомните проценти съответно на компонентите А и В.

Ампулата се изважда от сушилният шкаф и се налява на пламък на газовата горелка, за да се елиминират бързо всички остатъци от влага в нея. Надписва се с ферихлорид и след като изстине се зарежда като необходимите количества от двата компонента се претеглят на аналитична везна и се прехвърлят количествено в нея. Първоначално се поставя компонентът с по-висок дисперзитет и летливост. Шийката на ампулата се намазва с вакуумна смазка и се закрепва на наконечника на вакуумния пост. Положението на

кран 7 се променя така, че се евакуира пространството до кран 9 при отделяне на дифузионната помпа чрез кран 11. Кран 9 се отваря много бавно и внимателно като се следи да не се променя нивото на веществото в ампулата. След окончателно отваряне на кранчето ампулата се евакуира в продължение на 10 мин., след което в процеса на евакуиране се включва дифузионната помпа чрез кранове 7 и 11. Крайното евакуиране продължава още около 20 мин. Много често при използване на вакуумни инсталации със стъклена конструкция проверка на създадения вакуум се прави с трансформатор на Тесла. Подбира се сравнително най-късата искра на трансформатора, който се доближава до различни части на апаратурата и се следи оцветяването на газа в нея. При разреждане от порядъка на 10^{-2} тора се получава виолетово оцветяване. По-висок вакуум -10^3 до 10^{-4} тора води до зелено светене, а при 10^{-6} тора се получава така нареченият черен вакуум, при който оцветяване не се получава.

Когато се достигне необходимата степен на евакуиране, се пристъпва към отпояване на ампулата. То става на пламъка на газова горелка, който трябва да е остър, с достатъчно висока температура. Нагриването на шийката става равномерно от всички страни, което се постига чрез завъртане на горелката около ампулата. Ампулата, прихваната от долния край, след омекване на кварца се завърта около оста ѝ бавно, като едновременно с това леко се издърпва надолу до откъсване на шийката. Краят на отрязаната ампула се заглажда на пламъка на горелката.

След отделяне на ампулата кранчето за въздух 9 се затваря, чрез кранове 7 и 11 се отделя пространството на дифузионната помпа и след изключване на нагревателя то продължава да се евакуира до пълното ѝ охлаждане. След това тя се изключва чрез кран 11, а в останалата част от инсталацията, чрез крановете 9

и 7 през щуцер 8 се изравнява налягането с атмосферното.

Резултати за отчитане

1. Заредена и отпоена ампула, готова за провеждане на синтеза.
2. Протокол, съдържащ кратко описание на начина на работа и апаратурата.

Литература

1. А.Г. Рахмат - "Материаловедение", - Москва, Изд: "Металургия", 1983 г.
2. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу, Пер. с немецкого. Т. 1, М., "Мир", 1985 г.

Лабораторна работа № 12

ДИРЕКТЕН СИНТЕЗ НА БИСМУТОВ ТЕЛУРИД, АНТИМОНОВ ТЕЛУРИД И СПЛАВИ НА ТЯХНА ОСНОВА

Необходимо оборудване и материали

Евакуирана и отпоена ампула, съдържаща телур и бисмут, съответно телур и антимон, взети в стехиометрично отношение или ампула с променливо съотношение на Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (съставът се задава от ръководителя на упражненията); електрична печ, щипки, предпазни очила.

Начин на работа

Ампулата се поставя в студена печ, която се включва към мрежата с помощта на ЛАТЕР, чрез който се регулира напрежението, респ. температурата на печта. Около ампулата се насипва алуминиев окис, който има за задача да благоприятствува равномерното разпределение на топлината и евентуално при взрив да

поеме отчасти удара. Пешта се затваря и през отвора на капака се поставя термодвойка, която трябва да попадне в платото на пешта, където е поставена ампулата. Използува се термодвойка Pt/Pt-Pb. Чрез ЛАТЕР-а се задава начална температура, която трябва да бъде с около 50°C по-ниска от температурата на ниско топимия компонент и при тази температура се държи 2-3 часа. След това температурата се повишава плавно до температурата на топене на втория компонент и се задържа 1 час, след което се повишава над тази температура с около 100°C , държи се 1-2 часа и отново се прави едночасова задръжка, но вече при температурата на топене на полученото съединение. Тези температури са следните: т.т. на бисмута -271°C , на антимона $-630,5^{\circ}\text{C}$, на телура $-452,5^{\circ}\text{C}$, на Bi_2Te_3 -537°C , на Sb_2Te_3 -629°C . След това температурата се понижава бавно (процесът трае повече от едно денонощие), след което пешта се изключва. Ампулата се изважда при изключена пещ.

Ампулата се счупва, слитъкът се отделя и се запазва за провеждане на следващите упражнения. Малко парче се дава за рентгенофазов анализ.

Резултати за отчитане

1. Полученият слитък се показва на ръководителя на упражненията.
2. Написва се протокол.
3. Отделя се парче от слитъка за рентгенофазов анализ.

6. Други методи за синтез

А. ПОЛУЧАВАНЕ НА CdS ОТ НАТРИЕВ ТИОСУЛФАТ И КАДМИЕВ СУЛФАТ

Кадмиевият сулфид кристализира в структура тип сфалерит (нискотемпературна) и в структура тип вюрцит (високотемпературна). Получени са и двете фази. При кадмиевия сулфид се срещат много по-малко политипни форми отколкото при цинковия сулфид.

Кадмиевият сулфид представлява фаза с променлив състав, която винаги съдържа излишък от кадмий и е n -тип полупроводник. При висока обаче температура се създават кадмиеви ваканции и тогава се проявява p -тип проводимост.

Оптичната ширина на забранена зона е $2,4 \text{ eV}$. Кадмиевият сулфид е едно от най-чувствителните фотосъпротивления във видимата област на спектъра. При него квантовият добив е около $10\,000$ електрона на един погълнат фотон - повече отколкото при всички други познати материали. Той намира приложение във фотоелектричните регистриращи и регулиращи устройства.

Получава се чрез утаечни методи или в газова фаза. Кристалите, получени в газова фаза имат вюрцитна структура, а тези, получени чрез кристализация в разтвор имат структура, която зависи от условията на утаяване. Полученият по утаечния път кадмиев сулфид има различен цвят в зависимост от дисперзитета на утаяката и от вида и концентрацията на примесите.

Лабораторна работа № 13

ПОЛУЧАВАНЕ НА CdS

Необходимо оборудване и материали

10 г фиксаж, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $CdSO_4$, в количество изчислено по реакцията, порцеланов тигел, тиглова пещ; порцеланов хаван, сушилен шкаф, пинсети.

Начин на работа

Фиксажът, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ се обезводнява в сушилнен шкаф в продължение на 2 часа при температура $150-200^\circ\text{C}$ (не по-висока, за да не се стопят кристалите!). Полученият безводен продукт се стрива фино в порцеланов хаван до степен да не се усещат твърди частици при пипане с ръка.

Кадмиевият сулфат и натриевият тиосулфат се вземат в съотношение 1:1 и се стриват до получаване на хомогенна смес. Съдържанието се прехвърля в порцеланов тигел и тигелът се нагрива в тиглова пещ в продължение на 20 мин при температура $600-800^\circ\text{C}$.



Тигелът се изважда от пещта с помощта на пенсети и се оставя да изстине. Полученият CdS се прехвърля количествено върху бюхнерова фуния (не забравяйте филтърна хартия!) и се промива с гореща вода, докато промивните води престанат да дават реакция за SO_4^{2-} (5% BaCl_2).

Промитият CdS се суши при $100-105^\circ\text{C}$.

Резултати и изчисления

1. Да се изчисли количеството на необходимия CdSO_4 .
2. Да се изчисли теоритичният добив и практичният спрямо теоритичния на основа изходния кадмиев сулфат.
3. Упражнението да се протоколира.

Литература

1. Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сулфи́ды. Изд. Металлургия. М., 1972 г.

Б. ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛИ В ГЕЛ

Методът на израстване на кристали в гел в основата си представя обменен химически процес с тази разлика, че реагиращите йони са разделени помежду си с гелна маса. При обикновени условия (без присъствие на гел) реакцията би протекла мигновено, докато в случая се извършва бавна дифузия на йоните през гела, което прави възможно реакцията да протече с измеримо малка скорост. Като гел се използват: силикагел, агар-агар, желатин и др. Ролята на гела в процеса на кристалинния растеж се изразява в поддържане на стабилно разпределение на концентрационните градиенти, кристалът расте без забележимо напрежение, което води до структурно съвършенство. Гелът предотвратява възникването на турболентност в разтвора и играе роля в подтискане на излишното зародишообразуване. Структурата на гела (определяща се от плътността на гела, рН на средата по време на желиране и стареене на гела) оказва силно влияние върху зародишообразуването. Трябва да се има пред вид, че дифузията се лимитира съществено от порите с най-малък диаметър.

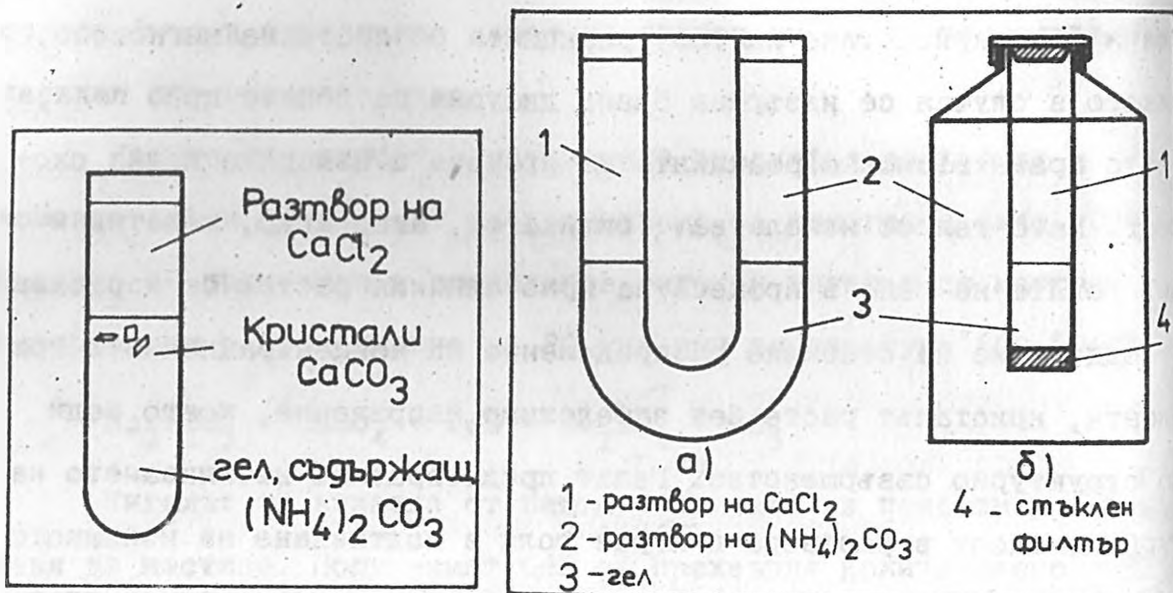
Методът е приложим за израстване на кристали от неразтворими или малко разтворими соли.

Той съществува в два варианта: При първия гелът съдържа в себе си единият от йоните (той се прибавя в гела в процеса на желирането му). При другия вариант единият от реагентите се превръща в комплексно съединение. По пътя на постепенно разреждане на разтвора комплексът се разлага и доставя необходимите за протичане на процеса йони. След образуване на гела, подходящ разтвор на съединението, съдържащо вторият вид йони, се поставя върху повърхността на гела и той дифундира в последния. При срещата на двата вида йони в гела се получава желаното съединение.

Апаратурното оформление е просто, работи се в епруветка /фиг. 5/

или U-видни тръби /фиг. 6/.

В отсъствие на концентрационен градиент, по-нататъшна дифузия е невъзможна и растежът спира.



Фиг. 5. Получаване на монокристали в гел в епруветка

Фиг. 6. Получаване на монокристали в гел в U-видна тръба

Лабораторна работа № 14

ПОЛУЧАВАНЕ НА Ag_2SeO_4 ПО ГЕЛ-МЕТОД

Поради малката разтворимост на Ag_2SeO_4 от една страна и ниската температура на дисоциация от друга, травналните методи за израстване на кристали са неприложими. Засега единствен метод за получаване на кристали от Ag_2SeO_4 е методът в гел. Като гелна среда се използва:

- а/ желатинов гел,
- б/ гел на поливинилов алкохол,
- в/ гел, получен при смесване на разтвор на полистирол в бензол и етер,

г/ силикагел.

Последният е най-подходящ поради това, че лесно се приготвя и бързо коагулира, инертен е и лесно се отстранява от кристалите.

Необходими материали

Воден разтвор на натриев метасиликат, 6% селенова киселина, 3% р-р на сребърен нитрат, епруветки, термостат.

Начин на работа

10 мл воден разтвор на натриев метасиликат с плътност $1,06 \text{ г/см}^3$ се смесват с 10 мл 3% разтвор на селенова киселина и се поставят в стандартна стъклена епруветка при температура 40°C в продължение на 72 часа. Така полученият разтвор има $\text{pH} = 1,65$. Опитът е показал, че при оптимални стойности на pH от 1,02 до 1,06 се получават най-добри резултати.

След образуване на силикагела, над желираната повърхност се налива 10 мл 3 М воден разтвор на сребърен нитрат. Епруветката се оставя в термостата. Получават се кристали с размери от порядъка на $60 \times 4 \times 2 \text{ мм}$.

Получените кристали се дават в ЦНИЛ за снемане на лауеграма.

Резултати за отчитане

1. Кристалите се предават на ръководителя на упражнението, който осъществява връзката със ЦНИЛ.

2. Да се напише химическата реакция.

3. Да се напише протокол като се опише накратко методиката и получените резултати.

г/ силикагел.

Последният е най-подходящ поради това, че лесно се приготвя и бързо коагулира, инертен е и лесно се отстранява от кристалите.

Необходими материали

Воден разтвор на натриев метасиликат, 6% селенова киселина, 3% р-р на сребърен нитрат, епруветки, термостат.

Начин на работа

10 мл воден разтвор на натриев метасиликат с плътност $1,06 \text{ г/см}^3$ се смесват с 10 мл 3% разтвор на селенова киселина и се поставят в стандартна стъклена епруветка при температура 40°C в продължение на 72 часа. Така полученият разтвор има $\text{pH} = 1,65$. Опитът е показал, че при оптимални стойности на pH от 1,02 до 1,06 се получават най-добри резултати.

След образуване на силикагела, над желираната повърхност се налива 10 мл 3 М воден разтвор на сребърен нитрат. Епруветката се оставя в термостата. Получават се кристали с размери от порядъка на $60 \times 4 \times 2 \text{ мм}$.

Получените кристали се дават в ЦНИЛ за снемане на лауеграма.

Резултати за отчитане

1. Кристалите се предават на ръководителя на упражнението, който осъществява връзката със ЦНИЛ.
2. Да се напише химическата реакция.
3. Да се напише протокол като се опише накратко методиката и получените резултати.

Литература

1. Г. Гениш. Выращивание кристаллов в гелях. Пер. с англ. Изд. Мир, М., 1973 г.
2. З. Бончева-Младенова, Н. Дишовски. Авт. свидетелство № 40466/1979 г.

В. ПОЛУЧАВАНЕ НА ЛУМИНОФОРИ

Луминесценцията – това е добавъчното светене над температурното излъчване на телата, ако продължителността на това светене е по-голямо от 10^{-12} сек. Температурното светене представлява процес, възникващ при равновесното разпределение на електроните по енергетичните нива. Интензивно светене се достига, когато топлинната енергия е достатъчна за заемане на енергетичните нива от значителен брой електрони, разположени на разстояние 1,6–3,2 еВ над основното ниво, което отговаря на енергията на кванти от видимата област на светлината. Но светене може да се предизвика и при значително по-ниска температура, ако по някакъв начин се увеличи количеството на електроните на горните нива така, че да се превиши равновесното им количество, т.е. да се доведе системата в неравновесно възбудено състояние. Така е например при луминесценцията, когато системата се възбужда под действие на ултравиолетови, катодни или рентгенови лъчи, т.е. луминесценцията за разлика от температурното светене е неравновесен процес. Друга особеност на луминесценцията се явява задържането на системата във възбудено състояние за време съществено превишаващо периода на светлинните колебания ($\lambda/c \sim 10^{-15}$ сек). Тази задържака се дължи на това, че между актовете на поглъщане и излъчване, като правило се явява прехода на електрона (почти винаги безизлъчвателен) от първоначалното възбудено ниво на по-ниско такова.

При луминесценцията, най-общо казано, имаме трансформирани на високочестотната енергия в по-ниско честотна, т.е. енергията на излъчения квант винаги е по-малка от енергията на погълнатия (закон на Стокс), затова излъчването е винаги в по-дълговълнова област на спектъра, отколкото поглъщането. Причината за това е, че част от възбуждащата енергия се превръща в топлина, а друга част се предава на други атоми или молекули, без самите те да флуоресцират. Законът на Стокс обаче не е общовалиден и флуоресцентното лъчение може да притежава и по-къса дължина на вълната - ефект на Смекал-Раман. Този особен вид флуоресценция се проявява главно при високи E , където разликата между излъчаното и поглъщаното лъчение се черпи от топлинното движение на молекулите, т.е. към енергията на възбуждащото лъчение се добавя част от ротационно-вибрационната енергия на молекулата. Тази област, в която излъчването лъчение има по-къса дължина на вълната от тази на възбуждащото лъчение, се нарича антистоковска област.

В зависимост от вида на възбуждащия източник на енергия различаваме:

- фотолуминесценция - възбуждане със светлина;
- електролуминесценция - възбуждане от енергията на електричното поле;
- катодолуминесценция - възбуждане с поток от електрони;
- хемилуминесценция - възбуждане за сметка на енергията, отделяща се при химичните реакции;
- биолуминесценция - разновидност на хемилуминесценцията, осъществяваща се в живите организми;
- пиезолуминесценция - под действие на приложено към луминофора налягане и др.

Спектрите на светене и възбуждане като правило не зависят

от способа на получаване на луминофора. Това е указание за съществуване в луминофора на химически образования, които се наричат центрове на светене. Прости центрове на светене това са чуждите йони (йоните на активатора) в кристалната решетка на основното вещество; например йона Mn^{2+} в Zn_2SiO_4 или Tl^+ в KCl . Изследванията са показали също, че наред с активатора-примес, предизвикващ светене, съществуват и такива примеси, които силно намаляват интензивността на луминесценцията, гасят я (Fe , Co , Ni , Cu и др.). Светенето на луминофора се определя от електронните преходи в йона на активатора, обкръжен с йони на основното вещество.

Флуоресцентното и фосфоресцентно излъчване по своята същност са фотолуминесцентни излъчвания. Разликата е само във времетраенето на светлинното излъчване. При флуоресценцията светлинното излъчване трае дотогава, докато луминофорът се облъчва с твърди лъчи. При фосфоресценцията има известна инертност при трансформиране енергията на лъчите в енергия на светлинното излъчване и то трае известно време след прекратяване на възбуждането.

По химичен състав луминофорите са твърде разнообразни. Почти всички неорганични вещества и голям брой органични при определени условия и определен активатор могат да луминесцират: окиси, хлориди, флуориди, сулфиди, селениди, фосфати, халогенфосфати, волфрамати, силикати, ванадати, сулфотерманати, антимоанати и др.

Основните изисквания към луминофора са:

- съвършенство на кристалната решетка;
- висока чистота по отношение на примесите, гасящи луминесценцията;
- възможност за управляване концентрацията на активатора;

- устойчивост спрямо възбуждащото лъчение;
- специални изисквания, в зависимост от предназначението на луминофора.

Лабораторна работа № 15

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЛУМИНОФОРИ

Необходимо оборудване и материали

Стъклени чаши и стъклени бъркалки; бунзенова колба и шотов филтър; порцеланови блюда, водна помпа, филтърна хартия; порцеланови чаши и хавани; мерителни цилиндри 5 и 10 мл (или бюрети); сушилня, муфелна (или тиглова) печ, тигелни щипки; термометри (кварцови) или термодвойка платина-платинородий с милivolтметър; химикали: Na_2S /х.ч./, ZnSO_4 /х.ч./, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или CdSO_4 , CaSO_4 , MnSO_4 , NaCl , ексикатори.

Начин на работа

а/ Синтез на цинков сулфид, активиран с мед

Като изходни вещества се използват $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (или безводна сол). Реакцията протича по уравнението:



Необходимите количества изходни вещества, изчислени по уравнението (за получаване на 20 г ZnS), се разтварят в дестилирана вода при непрекъснато разбъркване. Когато солите са напълно разтворени, към разтвора на Na_2S бавно, при непрекъснато разбъркване, се прибавя разтворът на ZnSO_4 . Прозрачната течност над бялата утайка се отдекантирва, а утайката се промива 2-3 пъти с дестилирана вода. Полученият продукт се филтрува през шотов филтър на водна помпа и се промива с 1,5-2,0 л дестилирана вода до пълно изчезване на миризмата на сероводород.

Полученият цинков сулфид се пренася в порцеланово блюдо, предварително изсушено и претеглено, разпределя се в равномерен слой, покрива се с филтърна хартия и се суши при $105-120^{\circ}\text{C}$. Порцелановото блюдо се охлажда в эксикатор, като се покрива с часовниково стъкло, за да не се разпрашава при отваряне и затваряне на эксикатора.

Приготвят се разтвори на CuSO_4 , съдържащ $4 \cdot 10^{-4}$ г/мл Cu^{2+} и разтвор на NaCl , съдържащ $4 \cdot 10^{-2}$ г/мл NaCl . Вземат се толкова милилитри от първия и втория разтвор, така че като се прибавят към 20 г ZnS в сместа да има $2 \cdot 10^{-4}$ г Cu^{2+} на 1 г ZnS , а NaCl да представлява 2 тегл.% от теглото на ZnS .

Изчислените количества от първия и втория разтвор се пренасят количествено с отделни бюретки в ZnS . Получената смес се хомогенизира със стъклена бъркалка (ако е необходимо се прибавя дестилирана вода) до получаването на сметаноподобна маса. Получената еднородна смес се суши в сушилен шкаф при $105-120^{\circ}\text{C}$ (чашката е покрита с часовниково стъкло). През 10 мин чашката се изважда и сместа се стрива с пестик. Сушенето е завършено, ако при почукване със стъклена пръчка прахът се разпрашава. Изсушеният прах се стрива в хаван и се пренася на неголеми порции в порцеланов тигел като с леки почуквания се уплътнява. Тигелът със сместа се поставя в тиглова пещ, нагрята при $750-800^{\circ}\text{C}$ и се държи в нея 30 мин. Тигелът се изважда и се охлажда в эксикатор. Отделя се корицата на спека и луминофорът се държи на слънчева светлина или се поднася към лампа с нажежаема нишка, след което бързо се пренася в затъмнено помещение или в тъмна кутия, облепена отвътре с черна хартия. Наблюдава се светене на праха като интензитетът на светене намалява с времето.

б/ Синтез на цинков сулфид, активиран с манган

Начинът за получаване на цинков сулфид е описан в т. "а".

От предварително приготвени разтвори на $MnSO_4$ с концентрация $4 \cdot 10^{-2}$ г/мл Mn^{2+} и $NaCl$ с концентрация $4 \cdot 10^{-2}$ г/мл $NaCl$ се взема определено количество и се прибавя към 20 г ZnS , изхождайки от следните съотношения: $2 \cdot 10^{-4}$ г Mn^{2+} на 1 г ZnS и 1,5 тегл.% $NaCl$ от теглото на ZnS . Изчислените количества от двата разтвора се пренасят количествено с отделни бюрети в ZnS . Получената смес се хомогенизира и суши както при получаването на цинков сулфид, активиран с мед /т. "а"/. Накаляването на тигела със сместа се провежда при $800^{\circ}C$ в продължение на 50 мин. След охлаждане на сместа в ексикатор се сменя горният слой на получения спек и се проверяват луминесциращите свойства на получения луминофор. За целта луминофорът се осветява със силен източник на светлина, а след това бързо се внася в затъмнено помещение или в тъмна кутия. Обърнете внимание на оттенъка на светене! Насипете слой от луминофора върху стъкло, покрийте го отгоре с друго стъкло и разтрийте двете стъкла в затъмнено помещение. Наблюдавайте припламването на светлината и нейния цвят!

в/ Синтез на луминофор на основата на цинков и кадмиев сулфид, активиран с мед

Синтезът на кадмиев сулфид се извършва по аналогичен начин на цинковия сулфид. Като изходни вещества се използват безводен натриев сулфид или $Na_2S \cdot 5H_2O$ и разтворима във вода кадмиева сол (например $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$). Необходимите количества от изходните вещества (за получаване на 10 г кадмиев сулфид) се разтварят в дестилирана вода. Към разтвора на Na_2S бавно, при непрекъснато разбъркване, се прибавя разтворът на кадмиевия нитрат. Течността над утайката се отдекантира, а утайката се промива

2-3 пъти с вода. Полученият продукт се филтрува през шотов филтър на водна помпа и се промива с 1,5-2,0 л дестилирана вода.

Кадмиевият сулфид се пренася в порцеланово блюдо, разпределя се в равномерен слой, покрива се с филтърна хартия и се суши при 105-120°C. Порцелановото блюдо с кадмиевия сулфид се охлажда в ексикатор, като се покрива с часовниково стъкло, за да не се разпрашва при отваряне и затваряне на ексикатора.

В порцеланово блюдо се поставят 16 г ZnS и 4 г CdS. Синтезът на луминофора на основата на цинков и кадмиев сулфид, легиран с мед се провежда аналогично на опит "а" (синтез на цинков сулфид, активиран с мед). Медта и натриевият хлорид се вземат в същите количества, както за ZnS:Cu. Луминофорът се проверява по аналогичен начин. Обърнете внимание на цвета на светене!

г. Луминофор H_3BO_3 -терефталова киселина

Чиста борна киселина /р.а./ се стрива много добре в хаван с чиста терефталова киселина в количествено съотношение 1000:1, след това внимателно се нагрива до началото на топене върху пластинка от желязо или железен тигел до образуване на стъкловидна маса с пориста структура, която при възбуждане с ултравиолетова светлина в продължение на няколко минути започва да свети. (Работи се с 1 г H_3BO_3).

Форма на отчитане

1. Предаване на полученото вещество.
2. Предаване и защита на протокол (протоколът трябва да съдържа обща част, експериментална част и изводи).

Литература

1. Д. Кюри - Люминесценция кристаллов, Иностран. л-ра, М., 1961.
2. М.В. Фок - Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров "Наука", М., 1964.
3. Л.Я. Марковский, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина - Люминофоры, "Химия", М.-Л., 1966.

Г. ПОЛУЧАВАНЕ НА СЪГЛОУОБРАЗНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ

Съглообразното състояние е междинно между течното и кристалното. То не притежава далечен порядък, т.е. в него на разстояние по-голямо от няколко атомни радиуса липсва периодична структура, но има близък порядък в смисъл на атомна периодичност, обхващаща няколко вътрешноатомни разстояния. Липсата на далечен порядък го поставя близко до течностите, а наличието на вискозитет, клонящ към безкрайност и други механични свойства го охарактеризират като твърдо тяло. Близкият порядък определя полупроводниковите свойства на съглообразните материали, напр. оптическо поглъщане, активационен характер на електропроводимостта и др. При прехода от съглообразно в кристално състояние свойствата се изменят рязко, но ъгловият коефициент на кривите на температурния ход на проводимостта се запазва поради постоянството на близкия порядък. Терминът "съглообразен" се използва често като синоним на "аморфен" или "некристален", но в повечето случаи означава напълно определена термодинамична фаза. Според Фритцше между аморфната и съглообразна фаза съществуват значителни различия, изразяващи се в различната еластичност на ковалентните връзки и образуваните между тях ъгли. Това е във връзка с координационното число и води до различни напрежения в структурата на аморфното и съглообразното вещество. В ковалентната структура

съществуват по-малки напрежения, понеже координационното число е по-малко в сравнение с броя на валентните електрони, за това стъклообразното състояние е по-устойчиво от аморфното състояние. В аморфното вещество координационното число е по-голямо и напреженията в структурите са по-големи. Стъклото не е равновесно от термодинамична гледна точка състояние, но независимо от това макроскопските свойства на голям брой стъкла са възпроизводими.

Стъклообразните полупроводникови материали заемат едно определено положение сред аморфните вещества. Някои автори разделят аморфните полупроводници на две групи: Халкогенидни стъкла и материали с тетраедрични връзки (подобни на връзките в силиция), като между тези две групи е поставен аморфният арсен.

Стъклообразните полупроводници на основата на халкогенидите представляват ново направление в областта на полупроводниковата промишленост - това са оптичните елементи на инфрачервената оптика, безсребърните фотографски среди с висока разделителна способност, материали за ксерографията и фоточувствителните слоеве за видиконите. В някои отношения те конкурират кристалните материали, тъй като технологията за получаването им е сравнително лека (не е необходимо дълбоко пречистване на материала) и кондензацията им в тънък слой не представлява проблем, тъй като не се изисква стриктно подредена структура. Халкогенидните стъкла се отличават с прозрачност в инфрачервената област на спектъра с ниска трансформационна температура, която лежи до температурата на кристализация и с активационна природа на проводимостта.

В тях в голяма степен са застъпени ефекти на термо- и фотоелектродвижещо напрежение, Хол-ефект, фотопроводимост и фотолуминисценция. Имат висока химическа и радиационна устойчивост, поради което намират приложения в космическата микроелектроника.

Халкогенидните стъкла могат да се получат от стопилка чрез бързо охлаждане (закалка) до температури, лежащи под температурата на размекване. Закаляването на силиция и другите, подобни на него полупроводници от стопилка, като правило води до получаване на поликристално вещество.

Аморфните полупроводници, които не могат да се получат непосредствено от стопилка, обикновено се получават във вид на тънки слоеве с помощта на различни методи на отлагане, като например изпарение във вакуум, йонно разпръскване, химическо отлагане от газова фаза, плазмено разлагане на газа или електроотлагане. Понякога се прилага йонна бомбардировка на кристалите, в резултат на която възниква аморфен слой.

Полученият материал е аморфен, ако на рентгенограмите и електроннограмите се наблюдават дифузни кръгове, а не резки брегговски кръгове или отделни петна, които са характерни за поликристалните и монокристалните твърди тела. Ако материалът е стъклообразен, той притежава характерен лом, със силен блясък и гладка повърхност.

Стъклообразните полупроводникови сплави се синтезират като правило от елементарните вещества с класификация "особено чист". Общото тегло на получаваната стъклообразна сплав се определя от кристализационната способност на стъклото: стъкла с по-ниска кристализационна способност могат да бъдат синтезирани във всяко количество, а леснокристализиращите стъкла се получават обикновено в количества 5-10 гр. Колкото по-малко е общото тегло на стопилката, с толкова по-голяма скорост тази стопилка може да се охлади равномерно.

Температурният режим на пещта се води както при синтеза на съответните съединения, които влизат в състава на стъклата, като за по-пълна хомогенизация стопилката се подлага на вибра-

ционно разбъркване или синтезът се провежда във въртяща се пещ.

В зависимост от състава на стопилката и нейната кристализационна способност се използват различни режими на охлаждане. Например в режим на бавно охлаждане сплавите се охлаждат в течение на 10-12 часа заедно с изключената пещ. Обаче наред с известните преимущества, този режим има и сериозни недостатъци: по време на бавното охлаждане на стопилката има възможност за възстановяване на всички връзки, които са били разкъсани в течно състояние. Най-същественият недостатък се заключава в това, че при бавното охлаждане настъпва постепенно изменение на структурата, съответстваща на стопилката и се установява сложно, не винаги възпроизводимо равновесие на структурните образования, което се отразява на физикохимичните свойства на получените образци. Поради това по-целесъобразно е охлаждането на стопилката да се проведе с по-голяма скорост чрез изваждане на ампулата от пещта (закалка на въздух) или чрез потапянето на ампулата в охлаждаща смес (бърза закалка), за да се съхрани по възможност определена структура на стъклото, напр. съответстващата на строежа на стопилката при температурата на синтеза. За възстановяване на нарушените връзки и снемане на напреженията в стъклото и др. се провежда допълнително отгряване на стъклото при температури под температурата на кристализация на съответния материал.

Лабораторна работа № 16

СИНТЕЗ НА СТЪКЛА ОТ СИСТЕМАТА Ge-Se

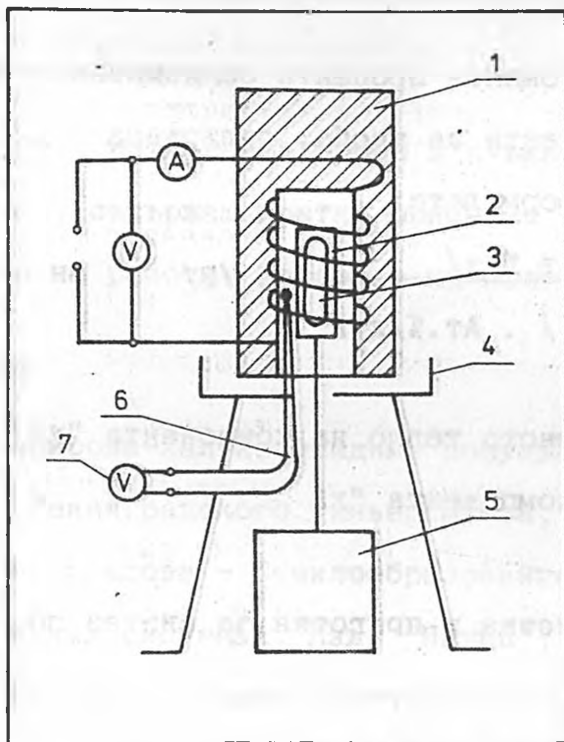
Задачи за изпълнение

1. Да се синтезира халкогенидно стъкло от системата Ge-Se, съдържащо съответни атомни проценти от двата компонента в количества, дадени от ръководителя на упражненията.

2. Да се докаже стъклообразното състояние на получения продукт.

Апаратура и необходими материали

Синтезът на стъклообразния материал се провежда в тигло-ва пещ, поставена върху вибриращо устройство - фиг. 7.



Фиг. 7. Апаратура за провеждане на синтеза: 1 - електросъпротивителна тиглова пещ, 2 - тигел, 3 - кварцова ампула, 4 - вибратор, 5 - блок за захранване, 6 - изводи на термодвойка, 7 - показващ прибор на термодвойката

Измерването на температурата става с термодвойка ХА, закрепена върху ампулата. Евакуирането на последната се осъществява на вакуумен пост, описан в лабораторна работа № 11. За осигуряване хомогенизация на стопилката е необходим вибратор, съединен с латер за регулиране на интензитета на вибрирането. Оценката на стъклообразното състояние се извършва на металографски микроскоп МММ7. Работата с него и препарирането на образците са дадени в

лабораторна работа № 23. Използват се германий и селен с квалификация 0.4. Необходими са още солна киселина, азотна киселина, тъмни очила, дълга пинсета, азбестови, гумени и памучни ръкавици, дребнозърнеста шкурка, плат и хромена паста. Веществата за синтез се поставят в кварцова ампула с диаметър 10 мм и дължина - 100 мм.

Начин на работа

Въз основа на атомните проценти се изчисляват количествата на изходните компоненти за проба, съдържаща 5 /2/ грама вещество. Използува се формулата:

$$y = \frac{\text{Ат.т./x/} \cdot \text{Ат.%/x/}}{\sum_{i=1}^n \text{Ат.т./x}_i/ \cdot \text{Ат.%/x}_i/} \cdot 5 /2/$$

където Ат.т./x/ е атомното тегло на компонента "x", Ат.%/x/ са атомните проценти на компонента "x".

Ампулата се почиства и приготвя за синтез по начин, описан в упражнението № 11.

Претеглят се изчислените количества германий и селен и се прехвърлят количествено в ампулата, като най-напред се зарежда веществото с по-голям дисперзитет и ампулата се поставя на вакуумния пост за евакуиране.

След като се отпое евакуираната кварцова ампула, тя се поставя в пещта.

Температурният режим на синтеза е следният: загряване до 230°C и задръжка при тази температура 2 часа, загряване до 600°C и задръжка при тази температура 2 часа, загряване до 1000°C и задръжка при тази температура 2 часа. Накрая се провежда закалка в охладителна течност от вода, лед и готварска сол.

След 15 минутен престой на ампулата в тази смес, тя се изважда, увива се в паус и се разчупва под камината. Синтезираното вещество се прехвърля в тегловно шишенце за съхранение.

Като критерий за стъклообразуването използваме мидестия дом и отсъствието на включения и нееднородности при разглеждане на полираните повърхности на металографски микроскоп МИМ 7. За тази цел се подготвя шлиф.

Резултати за отчитане

1. 5 /2/ гр. синтезирана проба в стъклообразно състояние.
2. Протокол, съдържащ кратко описание на методиката на синтеза и начина на работа. Описание на получения продукт.

Литература

1. З.У. Борисова-Халькогенидныe полупроводниковые стекла. Ленинград, Изд. Ленинградского университета, 1983.
2. Г.З. Виноградова - Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Изд. "Наука", М., 1984 г.
3. М. Бродски - Аморфные полупроводники - Москва, Изд. "Мир", 1982 г.

III. ХИМИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА ОТЛАГАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ

Тънките слоеве намират все по-широко приложение в микроелектрониката и различни други отрасли на науката и техниката. Те могат да се нанасят по различни начини, някои от които са основани на физични явления (напр. изпарение във вакуум), а други - на химически реакции на взаимодействие на веществата на повърхността на подложката.

Химическите методи за получаване на тънки слоеве биват:

1. Взаимодействие на повърхността на подложката с водни разтвори на киселини или соли на минерални киселини.
2. Окисление на повърхността на някои полупроводникови материали (германий, силиций).
3. Получаване на слоеве от газова фаза: а/ при хидролизно разлагане на парите на неорганични и органични съединения; б/ при термично разлагане (пиролиза) на неорганичните с органични съединения; в/ при химични транспортни реакции.
4. Хидролиза на разтвори на неорганични и органични съединения.
5. Отлагане на тънки слоеве в резултат на химични реакции, протичащи на повърхността на подложката при взаимодействие на различните реагенти един с друг: а/ получаване на метални огледални покрития; в/ получаване на серни съединения (за огледални, фоточувствителни и други слоеве).
6. Електрохимично отлагане - предимно на метали.

Тези методи въпреки голямото си разнообразие не могат да удовлетворят всички изисквания на микроелектрониката, но илюстрират многообразните възможности, измежду които технолозите може да избират.

В практиката се използват в много случаи тънкослойни структури, съдържащи кадмиев сулфид, поради което единият от

примерите, разработван в упражнението касае получаването на фоточувствителни слоеве от кадмиев сулфид.

Тъй като силицият навлезе най-широко в микроелектрониката и често в структурите се използват пасивиращи слоеве от силициев двуокис за създаване на надеждни пасивиращи покрития, методите за тяхното химическо отлагане ще бъдат илюстрирани с получаване на слоеве от силициев двуокис по метода на химическите транспортни реакции.

Лабораторна работа № 17

ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ ОТ КАДМИЕВ СУЛФИД ЗА ФОТОСЪПРОТИВЛЕНИЯ

Кадмиевият сулфид е материал, от който се произвеждат едни от най-чувствителните фотосъпротивления, тъй като специфичната му проводимост под влияние на различни фактори като примеси, температура, светово и йонизиращо лъчение и др. може да бъде изменена от 10^{-9} до $10 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Освен в масивна форма в практиката той много често намира приложение под формата на тънки слоеве. Сред различните варианти за получаване на тънки слоеве широко приложение намира и методът за отлагането му по химически път вследствие на утаяването му водни разтвори. Поради своята простота и добри свойства на слоевете тези методи намират все по-широко приложение. Те се основават на способността на тиамидите да образуват със солите на тежките метали неразтворими халкогениди. Йоните на утаявания метал се свързват в комплексно съединение и с това намалява концентрацията на свободните му йони. Като сулфидизатор най-често се използва тиокарбамид.

Задача за изпълнение

1. Да се получи слой от кадмиев сулфид като се изходи от CdSO_4 и тиокарбамид.
2. Да се определи дебелината на слоя от кадмиев сулфид.

Необходими съоръжения

Чаши от 100–150 мл – 2 бр., чаша от 400 мл, мерителни колби от 100 мл – 3 бр., стъклени подложки, тефлонов държател, интерференчен микроскоп, водороден прекис и сярна киселина, кадмиев сулфат и тиокарбамид, повърхностно активно миешо вещество и ултразвукова вана, амоняк и натриева основа.

Начин на работа

Първата фаза от изработването на упражнението е подготвянето на подложките за отлагане на слоеве върху тях. Това е една важна операция, тъй като от чистотата на подложката зависят качествата на слоя и адхезията му върху нея.

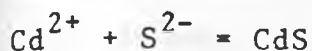
Използват се подложки, нарязани от фотографски плаки, чиято повърхност е специално полирана и гладка. Първоначално подложките се нареждат на държател, който се поставя в чаша с вода и миешо вещество, загряват се до кипене. При това пада емулсията от подложките. След това се измиват с вода и миешо вещество като механично се отстраняват останалите частици от емулсията. Подложките се подреждат отново на държателя и се изплакват многократно с дестилирана вода. Последното плакнене се извършва в ултразвукова вана. След това в чашата с подложките се налива смес от H_2SO_4 и H_2O_2 в съотношение 1:1 и се нагрива бавно до кипене. Следва отново многократно плакнене в дестилирана вода, което завършва със загряване на водата до кипене и 10 мин престой в ултразвуковата вана.

За получаването на слоевете се изхожда от реакционна смес, която се състои от 0,1M воден разтвор на CdSO_4 , 14M разтвор на NH_3 , 0,5M тиокарбамид и 0,5M натриева основа.

В чаша от 150 мл, съдържаща 100 мл от реакционната смес се потапя държателят с наредените на него подложки. Процесът се провежда при стайна температура. Негов начален стадий е хидролизното разлагане на тиокарбамида, което се описва с уравнението.



Образуващият се NH_3 е слаба основа с дисоционна константа $1,08 \cdot 10^{-22}$. Като се има пред вид високата концентрация на OH^- в системата (10^{-2} г. йон/л) се предполага, че H_2S се намира в йонизирано състояние. Поради това получаването на кадмиевия сулфид се осъществява за сметка на взаимодействието на йоните.



Тъй като йонните реакции в разтворите по правило протичат значително по-бързо от молекулярните реакции, лимитирам стадий на процеса в случая е разлагането на $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, което протича с достатъчно малка скорост, така че се създава възможност за отлагане на равномерни по дебелина слоеве с добра адхезия върху подложката. Дебелината на слоевете се измерва на интерференчен микроскоп по методика, позната от упражненията на курса по физика на полупроводниковите материали.

Данни за отчитане

1. Подложки с отложен върху тях слой от CdS .
2. Изготвя се протокол, който съдържа кратки данни за методиката за отлагане на тънки слоеве, описание на начина на работа. Описват се данните от измерване на дебелината на слоя.

Лабораторна работа № 18

ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ ОТ СИЛИЦИЕВ ДВУОКИС ЧРЕЗ
ХИМИЧЕСКИ ТРАНСПОРТНИ РЕАКЦИИ

При химичните транспортни реакции твърдото или течно вещество се подлага на взаимодействие с някакво газообразно съединение. Продуктите на реакцията обикновено са газообразни. Реагентите се подбират така, че реакцията да бъде обратима. Константите на равновесие ще бъдат различни в зависимост от температурата. Образуваното се газообразно съединение се пренася в друга зона на апаратурата с друга температура. Транспортът на продуктите на реакцията се обезпечава от градиента на температурата или условията на изменение на съотношенията на газообразните вещества. При изменение на условията на равновесие образуваното вследствие на реакцията съединение се разлага като се получават изходните вещества.

На химичните транспортни реакции се основава нарастването на епитаксиални слоеве от SiO_2 върху Si, хематит, оловен сулфид и др. Установено е, че в зависимост от температурата на реакцията могат да се получат слоеве с различна кристална форма - напр. при $700-750^\circ\text{C}$ се образува кварц, а при температура по-висока от 750°C - кристобалит и тридимит.

По този метод се получават слоеве от железни окиси и др.

В последните години методът на транспортните реакции получава практическо приложение за получаване на слоеве от нитриди, бориди и др.

Слоевите от SiO_2 могат да бъдат отложени при сравнително ниска температура чрез пренасяне на продуктите на химическата реакция между твърд Si и газообразен SiH_4 . Константите на равновесие на тези реакции за различни температури са следните:

$T^{\circ}\text{C}$	K_p
227	$1,8 \cdot 10^7$
327	$1,8 \cdot 10^5$
427	$6,5 \cdot 10^3$
527	$5,6 \cdot 10^2$

С повишаване на температурата равновесието на реакцията се премества в страната на образуване на SiF_4 . По този начин флуорводородът е способен да пренесе Si от областите на ниските температури в зоната на високите температури.

Задачи за изпълнение

1. Да се получи слой от SiO_2 чрез провеждане на химическа транспортна реакция.

2. Да се определи дебелината на слоя от силициев двуокис.

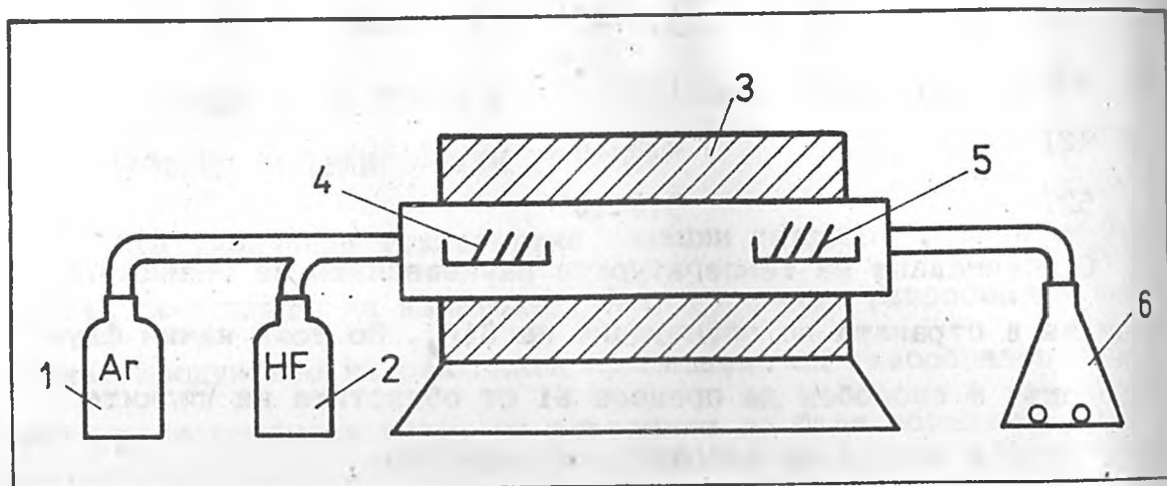
Необходими съоръжения

За изпълнение на лабораторната работа са необходими пещ, кварцов реактор със съответна бутилка носещ газ, източник на флуороводород, погълтател, кварцови държатели за пластините от силиций и кварц, реагент CP-4, спирт, етер, интерференчен микроскоп, пинсета, азбестови, гумени и памучни ръкавици.

Опитната постановка за провеждане на упражнението е показана на фигура 8.

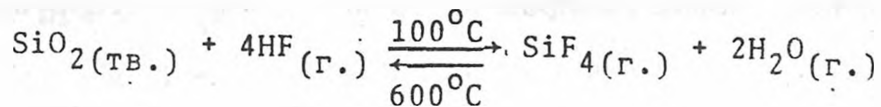
Начин на работа

За източник на силициев двуокис служат кварцови пластинки. Подлежащите на покритие пластинки от силиций се почистват щателно чрез разяждане с CP-4 и се промиват обилно с дейонизирана вода, след което се почистват със спирт. Поставят се на държателя и се поместват с кварцовата тръба в градиентната пещ с две температурни зони - първата -100 до 300°C и втора $400-600^{\circ}\text{C}$. Образ-



Фиг. 8. Опитна постановка за получаване на слой от SiO_2 чрез химическа транспортна реакция: 1 - бутилка с инертен газ-носител; 2 - източник на флуороводород; 3 - двузонна пещ; 4 - държател с кварцови пластини; 5 - държател със силициеви пластини; 6 - погълтител - вода или силиконово масло.

ците се намират във втората зона при високата температура. Тръбата се продухва с аргон и в първата зона се подават пари на флуороводород, които встъпват в реакция със стените на кварцовата тръба и пластинките от SiO_2 и пренасят образувалият се SiF_4 във втора зона. В нея тези пари се разлагат като се образува SiO_2 , който се отлага на повърхността на образците. Химическите взаимодействия, които протичат в системата се описват по следния начин:



В зависимост от условията (градиент на температурата, температура на образеца и скорост на транспортиращото химическо вещество), може да се получи слой с различна дебелина (0,01 до 1 мкм).

Получените по този начин слоеве са аморфни, здраво закрепени за повърхността на подложката и могат да служат за надеждна защита.

По такъв начин може да се получи не само слой от чист

SiO_2 , но и слой с определено съдържание на примеси от бор, германий, фосфор, арсен, антимон и др., които могат да бъдат въведени по време на преноса.

Данни за отчитане

1. Подложки с отложен върху тях слой от SiO_2 .
2. Изготвя се протокол, който съдържа кратки данни за методиката за отлагане на тънък слой; описание на апаратурата и начина на работа.

Описват се данните от измерването на дебелината на слоя.

Литература

1. Н.В. Суйковская - Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Ленинград, Издание, Химия, 1971.
2. Технология толстых и тонких пленок. Сб. статей под ред. А. Рейстиана, К. Роуза, Москва, изд. Мир, 1972.
3. А.И. Курносков - Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных схем - Москва, изд. "Высшая школа", 1975 г.
4. Г.А. Китаев, А.А. Урицкая, С.Г. Мокрушин - Колоидный журнал, т. 27, № 3, 379, 1965.

IV. ЕЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

В последните години електронната микроскопия с нейната висока разрешаваща способност стана един от най-широко използваните методи за изследване на веществата. Този метод на изследване се характеризира със следните особености:

1. Дължината на пробега на електронния лъч е по-малка, тъй като в кристала той бързо се поглъща. По тази причина електронния лъч за разлика от рентгеновия се насочва под много малки ъгли към плоскостите hkl .

2. Дължината на вълната на електрона λ_e е значително по-малка, отколкото при рентгеновите лъчи от К-сериата. По уравнението на де Бройл за нея се получава:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{12,3}{\sqrt{V}} \text{ [\AA]},$$

където h е константата на Планк, m и e са съответно масата и товара на електрона и V е напрежението във волти. При обикновено прилаганото напрежение $V = 100$ до 120 кв, $\lambda = 0,05$ до $0,07$ Å, т.е. 30 пъти по-малко от $\lambda(\text{CuK}_\alpha)$. От горното уравнение следва, че тогава, когато рентгеновият метод, прилаган към кристали с размери 1000 Å дава още резки линии и разширението започва при $L = 500-900$ Å, в електроннографията разширението може да стане забележимо само при $L = 20-30$ Å, т.е. при размери 30 пъти по-малки отколкото в рентгенографията.

3. Съвкупността от горепосочените особености прави електроннографския метод особено ценен за изследване на процеса на образуване на нови фази, когато в повърхностните слоеве съществуват все още ултрамикрочколичества от поликристали от новата фаза (дебелината на слоя е $10-10^2$ Å) и кристалите имат малко напречно сечение. В този случай интензивността на рентгеновите

рефлекси е нищожна и се изгубва на фона на рентгенограмата, докато електронограмата показва резки линии.

4. Има възможност за изследване на леки атоми в кристалната решетка, дори на такива като водород. Израстването на монокристали от полупроводникови материали често се осъществява във водородна атмосфера. По този повод изследванията на възможностите за вграждане на водорода в кристалната решетка са от голям интерес.

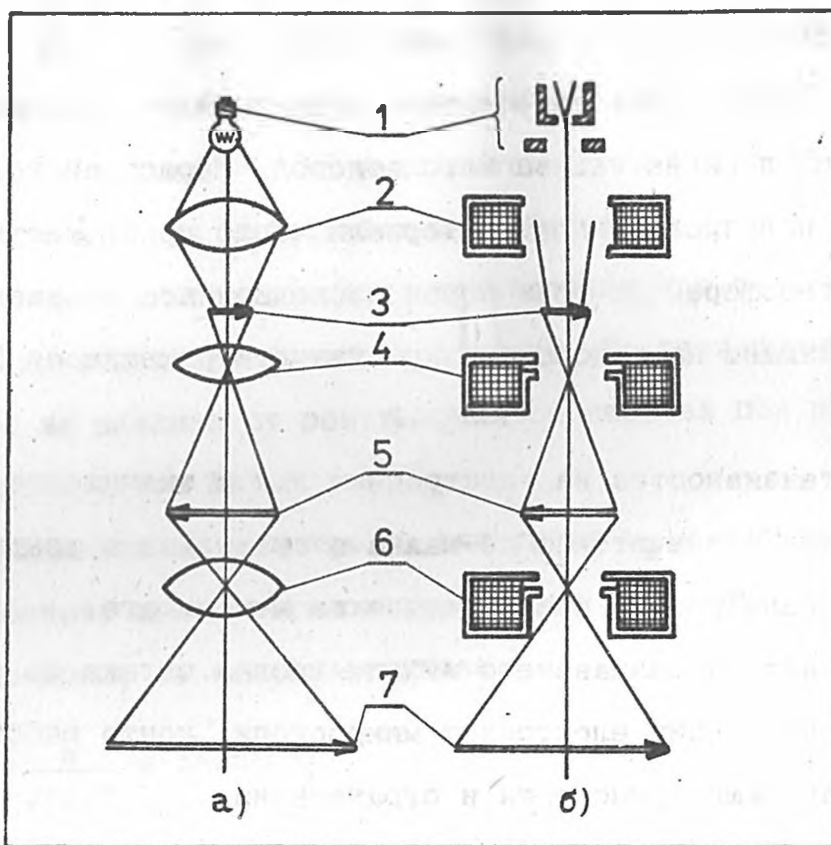
5. Интензивността на електронния лъч е значително голяма, а експозицията - значително по-малка в сравнение с рентгеновите лъчи, което дава редица преимущества на методиката.

На базата на създаването на електронна оптика са създадени редица конструкции електронни микроскопи, които работят на просвет, сканиращи, емисионни и отражателни.

Принципно устройство на трансмисионен електронен микроскоп /TEM/

В конструкцията на всички апарати, работещи на базата на взаимодействие на електронен сноп с обектите, има няколко основни общи елемента. В електронно-оптичната колона, под вакуум 10^{-4} - 10^{-6} мм живачен стълб, се формира първичният електронен сноп. В колоната са разположени обектите, детекторите на сигнали с преобразователи, усилватели и блокове за изображение и запис. Електронният сноп се митира от катод, ускорява се в електрично поле с напрежение до 100-120 kV, фокусира се с кондензорни лещи и бомбардира обекта в точка, по линия или на определена площ. В резултат на това се генерират разгледаните по-горе сигнали, които с помощта на различни детектори се преобразуват в електрически.

Принципното устройство и действие на TEM, разгледано на базата на аналогията със светлинен микроскоп /фиг. 9/.



Фиг. 9. Оптическа схема на светлинен /а/ и електронен /б/ микроскоп: а/ светлинен микроскоп: 1 - източник на светлина; 2 - кондензор; 3 - обект; 4 - обектив; 5 - междинно изображение; 6 - окуляр; 7 - крайно изображение. б/ електронен микроскоп: 1' - източник на електрони; 2' - кондензорна леща; 3' - обект; 4' - обективна леща; 5' - междинно изображение; 6' - проекционна леща; 7' - крайно изображение.

Контрастът в полученото при трансмисия изображение в светлинния микроскоп се определя от степента на модулация на падащия светлинен сноп и оптичните свойства на обекта, а при ТЕМ - от разсейването на електроните.

Осветителна система на ТЕМ. Тази система има за задача да произвежда електрони и да ги ускорява във вид на интензивен хомогенен сноп. Състои се от източник на електрони и една или две кондензорни лещи. Източникът на електрони включва катода, анода

и направляващия - Венелтов електрод. Анодът е заземен, а на катодата се подава отрицателно ускоряващо напрежение. Кондензната система фокусира генерирания от източника електронен сноп върху обекта като изменя и условията за осветяването му.

Обектна камера, Тя се намира непосредствено под осветителната система. В нея се разполагат обектодържателят и манипулаторът за неговото придвижване, както и различните видове приставки за наклоняване, нагриване, охлаждане, деформация и други въздействия върху обекта по време на наблюдение. Конструкцията на обектодържателя трябва да осигурява добър топлообмен с обекта. Устройството за предпазване на обекта от замърсяване е в непосредствена близост до обектодържателя.

Увеличителна система, Състои се от няколко електромагнитни лещи, устройство за юстировка, стигматори и бленди. В съвременните апарати за достигане на увеличения от 500 000 до 1 000 000 пъти се използва тристепенна увеличителна система. В нея между обектива и проектива се поставя още една - междинна леща, която не изменя оптималните условия на работа на другите две лещи. Различните видове диафрагми играят съществена роля при формиране на изображението. Апертурната диафрагма се разполага близо до задната фокална плоскост на обективната леща. Тя повишава контраста в изображението като поглъща електрично разсеяните под големи ъгли електрони. Диафрагмата към дифракционната леща се нарича селекторна. Тя се използва в режим на микродифракция.

Камера за наблюдение и фотокамера, Камерата за наблюдение е съединително звено между проекционната леща и фотокамерата. В нея се разполага флуоресциращ екран. Разделителната способност на екрана зависи от дебелината и начина на приготвянето

на покривния слой. Конструкцията на фотокамерата обезпечава помещаването на достатъчно количество фотоплаки или придвижването на филм за заснемане на наблюдаваното изображение.

Вакуумна система. Получаването и поддържането на висок вакуум (от 10^{-4} до 10^{-6} мм Hg стълб) в колоната на електронния микроскоп до голяма степен определя експлоатационните качества на апарата. Вакуумната система включва ротационни и дифузионни вакуумни помпи, програмен вентил, уреди за измерване на вакуума, прибори за контрол на водното охлаждане, съединителни тръби и др.

Електрическо захранване. Състои се от нисковолтов блок, високоволтов блок и стабилизатор. Нисковолтовият блок захранва катодното отопление, намотките на магнитните лещи, моторите на форвакуумните помпи, нагряването на дифузионните помпи, както и автоматиката към електронния микроскоп. Изправеното ускоряващо напрежение се осигурява от високоволтния блок. Това напрежение е с висока степен на стабилност, за да се сведат до минимум хроматичните аберации на лещите. Блокът, който захранва лещите, трябва да гарантира стабилност на тока и напрежението от порядъка на 0,01% до 0,001%.

Най-широко приложение поради това, че са сравнително достъпни, имат микроскопите, работещи на просвет, в които изображението се получава с голяма разделителна способност като може да се получи и дифракционна картина на изследвания участък. От изображението може да се съди за строежа на материала, за характера на разположението на градивните частици, а по дифракционната картина – за природата (тип) на кристалната решетка и степента на аморфизация. Най-модерната техника за наблюдение в микроелектрониката е представена от т.н. SOMSEM-метод, т.е. сканираща оптическа микроскопия в електронната микроскопия, развит

в 1982 г. във фирмата Electrical Research Association. Той се състои в прилагане на сканиращите и изобразителни възможности на комерциалните сканиращи електронни микроскопи за получаване на оптичен образ от пробата.

Лабораторна работа № 19

ИЗСЛЕДВАНЕ НА МАСИВНИ И ТЪНКΟΣЛОЙНИ ОБРАЗЦИ

Задачи за изпълнение

1. Да се приготви реплика на образец за наблюдение на просвет от масивен и тънкослоен материал.
2. Да се приготви препарат от тънък слой за директно наблюдение.
3. Да се идентифицира електронограма от обект, наблюдаван на дифракция.

Необходими материали и съоръжения

Вакуумна инсталация с изпарител за въглерод, въглеродни електроди, желатин, кристализатори за разтварянето на желатина, флуороводородна киселина, мрежички за улавяне на образците.

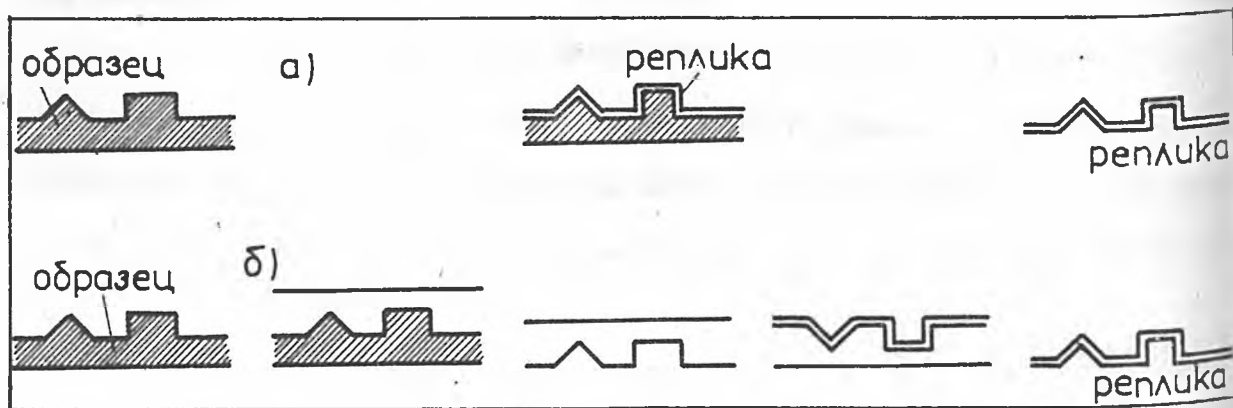
Начин на работа

За наблюдение на образца се изготвя двустъпална реплика. Тя се използва, когато материалът, който се изследва е неразтворим. В този случай между репликата, която се поставя в микроскопа и повърхността на изследвания образец се нанася разтворим слой, след чието отстраняване репликата е готова за наблюдение.

В наши дни, когато методът на сканиращата микроскопия се прилага все по-широко, методът на репликата намира приложение

при изучаването на морфологията на повърхността при по-висока разрешаваща способност от тази, която е достигната от сканиращия микроскоп, изучаване и идентификация на малки частици от втората фаза с помощта на реплика с извличане, косвено изучаване на материали, които не могат да се изследват непосредствено, тъй като се видоизменят под въздействието на електронния лъч и в някои случаи замърсяват работната камера на микроскопа.

Целта на метода на репликите е по възможност максимално да се възпроизведе топографията на повърхността на образеца във форма най-пригодна за изучаване в електронния микроскоп на просвет. За изготвяне на репликите се използват полимери, въглерод, окиси на метали и др. На фиг. 10 е показана схемата за получаване на едностъпална и двустъпална реплика.



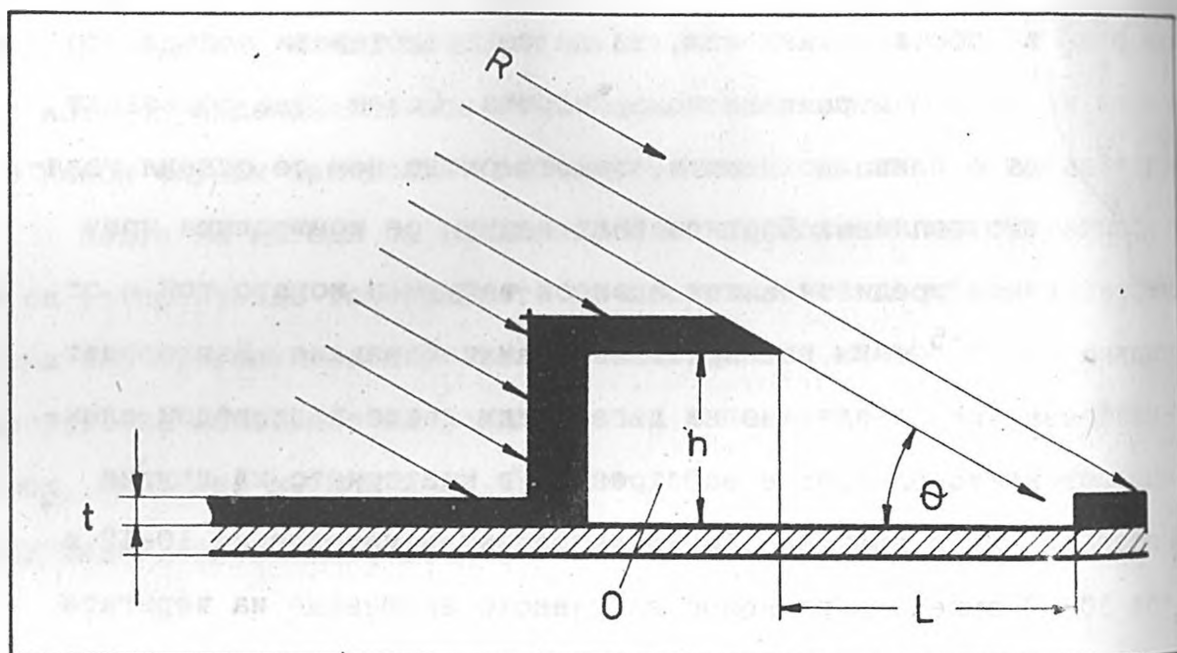
Фиг. 10. Получаване на едностъпална реплика /а/ и двустъпална реплика /б/

В хода на упражнението най-напред се изготвя разтвор на желатин като 5 гр. желатин се разтварят в 100 мл дестилирана вода след подгръване до кипене. Желатинът се оставя леко да изстине и след това повърхността на образеца, която ще се наблюда-

дава да няма допир с други повърхности. След като изсъхне желатинът, образците се подреждат във вакуумната инсталация за изпаряване на въглерода и платината. Образците може да се поместят във всяко място от "полезрението" на дъгата, но за предпочитане е да се поставят над нея, за да се предотврати попадането на едри късове, замърсяващи повърхността. Освен това образецът трябва да е близо до дъгата, защото около нея се отделя голямо количество топлина. Достигнатият вакуум се контролира чрез измервателните уреди за нисък и висок вакуум и когато той е от порядъка на 10^{-5} тора, се пристъпва към изпаряване. Въглеродът се изпарява чрез създаване на дъга между двата въглеродни електрода, от които единият е заострен, а в кратерчето на другия се поставя малко платина. Те се захранват с напрежение 10-12 в и ток 30-40 ампера. При непосредственото включване на веригата на променливия трансформатор е трудно да се установи достатъчно бързо напрежението, необходимо за запалване на дъгата, поради което за подаване на напрежението трябва да се използва превключвател с бутон. Изпарението се прави на разстояние 10-12 см и трае приблизително 100 секунди, при което се получава слой с дебелина около 500 до 1000 Å. След това образецът се потапя внимателно в кристализатор с топла вода. След известно време въглеродните реплики изплуват на повърхността. Ако покритата повърхност е значителна, добре е предварително да се разграфи с острие на квадрати със страна приблизително 2 мм. Отделните квадрати на репликата се поместват след това на микроскопската обектна мрежичка, която се държи с тънка пинсета така, че да загребе репликата.

За да се подчертае топографията на повърхността често се практикува "засенчване" на репликата. То може да се постигне чрез допълнително изпарение на някакъв метал, най-често платина,

или чрез изпарение на въглерода под някакъв ъгъл. При това положение зад изпъкналите части на повърхността на образеца се получава сянка, както е показано на фиг. 11.



Фиг. 11. Ефект на засенчване на повърхността на репликата

Ако ъгълът на засенчване е точно известен, на репликата може да се проведе количествено измерване на такива параметри като височина на стъпалото, размер и форма на частиците. От казаното е ясно, че за да се получи известен ефект на самозасенчване, въглеродната реплика се изпарява под ъгъл θ спрямо повърхността на образеца. Ясно е, че големи засенчвания се получават при засенчване под по-малък ъгъл и поради това, за да се подчертае много точно структурата, се използват малки ъгли на изпарение.

За пряко наблюдение на тънки слоеве на дифракция върху микроскопските мрежички се захваща непосредствено получените в упражнения № 17 и 18 слоеве. Те също трябва да се нарежат с

стрие на квадратни площи и да се обработят с HF за отделяне на подложката. Получените образци за наблюдение се измиват неколкратно с дестилирана вода и се улавят на микроскопските мрежички за наблюдение.

По-нататък така препарираните образци се наблюдават на електронния микроскоп в ЦНИЛ.

Резултати за отчитане

1. Снимки от електронния микроскоп, показващи повърхността на двустъпална реплика, непосредственото наблюдение на тънкия слой на просвет и дифракция.
2. Протокол, съдържащ кратки данни за методиката на работа, начина на приготвяне на препаратите и разшифровката на дифрактограмата.

Литература

1. Б.Ф. Ормонт - Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд. "Высшая школа", Москва, 1968 г.
2. О.М. Глоэр - Практические методы в электронной микроскопии - Изд. "Машиностроение", Ленинград, 1980 г.
3. А.Р. Рахшадт - "Материаловедение", Москва, изд. "Металлургия", 1983 г.
4. Г. Томас - "Электронная микроскопия", Москва, изд. Мир, 1963 г.

V. ИЗСЛЕДВАНЕ КИНЕТИКАТА НА РАЗТВАРЯНЕ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ

Разтварянето на твърдото тяло е сложен хетерогенен процес, при който едновременно протичат процеси на взаимодействие на повърхностните частици на твърдото тяло с разтворителя и солватация на получените продукти.

Най-общо разтварянето може да се класифицира по следния начин:

1. Обратимо разтваряне

То се свежда до образуване на солвати на повърхността на твърдата фаза и следващото им пренасяне в разтвора. Обратимостта на процеса се състои в това, че от получения разтвор посредством кристализация могат да се получат изходните реагенти.

2. Необратимо разтваряне

Според типа на реакциите то може да се раздели на три групи:

а/ реакции, в резултат на които се образуват солвати на повърхността и пренос на последните в разтвора. Тези реакции по своя тип са сходни с реакциите, наблюдавани при обратимото разтваряне, но от получения разтвор не могат да изкристализират изходните компоненти.

б/ окислително-редукционни реакции, при които се получават солватирани йони и продукти от редукцията на окислителя. Към този тип реакции се отнася взаимодействието на метали или техните сплави с окислители във водни разтвори.

в/ реакции на присъединяване, заместване и неутрализация.

Въпреки разнообразието на химичните реакции, разтварянето протича през следните три етапа:

1/ Пренос на разтворителя към реакционната повърхност

2/ Протичане на химичните реакции

3/ Отвеждане на продуктите на реакцията от реакционната повърхност.

Сумарната скорост на разтварянето се определя от скоростта на отделните етапи. Ако някой от тях протича значително по-бавно, то сумарната скорост на процеса се определя от неговата скорост.

Когато най-бавният стадий е химическото взаимодействие, концентрацията на реагиращите вещества на повърхността съвпада с тази в обема и скоростта на реакцията зависи преди всичко от температурата и концентрацията на разтворителя. Тази област на хетерогенния процес се нарича кинетична.

Ако най-бавният стадий е подвеждането на реагента към повърхността или продуктите на реакцията в обема на разтвора, скоростта на процеса се определя от скоростта на дифузия и тази област на хетерогенния процес се нарича дифузионна.

Ако скоростта на отделните етапи е сравнима, процесът протича в преходната област и скоростта на разтварянето се определя от кинетиката на реакцията, протичаща на активната повърхност и от дифузията.

Скоростта на разтваряне на твърдото тяло се определя от енергията на активация. При малки стойности на енергията на активация разтварянето се контролира от дифузията на реагентите или продуктите на реакцията в слоя течност, който непосредствено се допира до твърдото тяло. При по-високи стойности на енергията на активация ($E_a \sim 41,868$ кдж./мол) скоростта на разтварянето се определя от скоростта на физико-химичната реакция на границата на двете фази.

Лабораторна работа № 20

ИЗСЛЕДВАНЕ КИНЕТИКАТА НА РАЗТВАРЯНЕ НА ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА Ge-Se

Задачи за изпълнение

1. Да се определи скоростта на разтваряне на образец със състав $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ при концентрация на разтворителя 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 нормална натриева основа.
2. Да се определи енергията на активация на разтварянето и коефициента C_e от уравнението на Арениус, характеризиращи процеса.
3. Да се обработят статистически резултатите и да се сравнят данните, получени по графичен и аналитичен път.

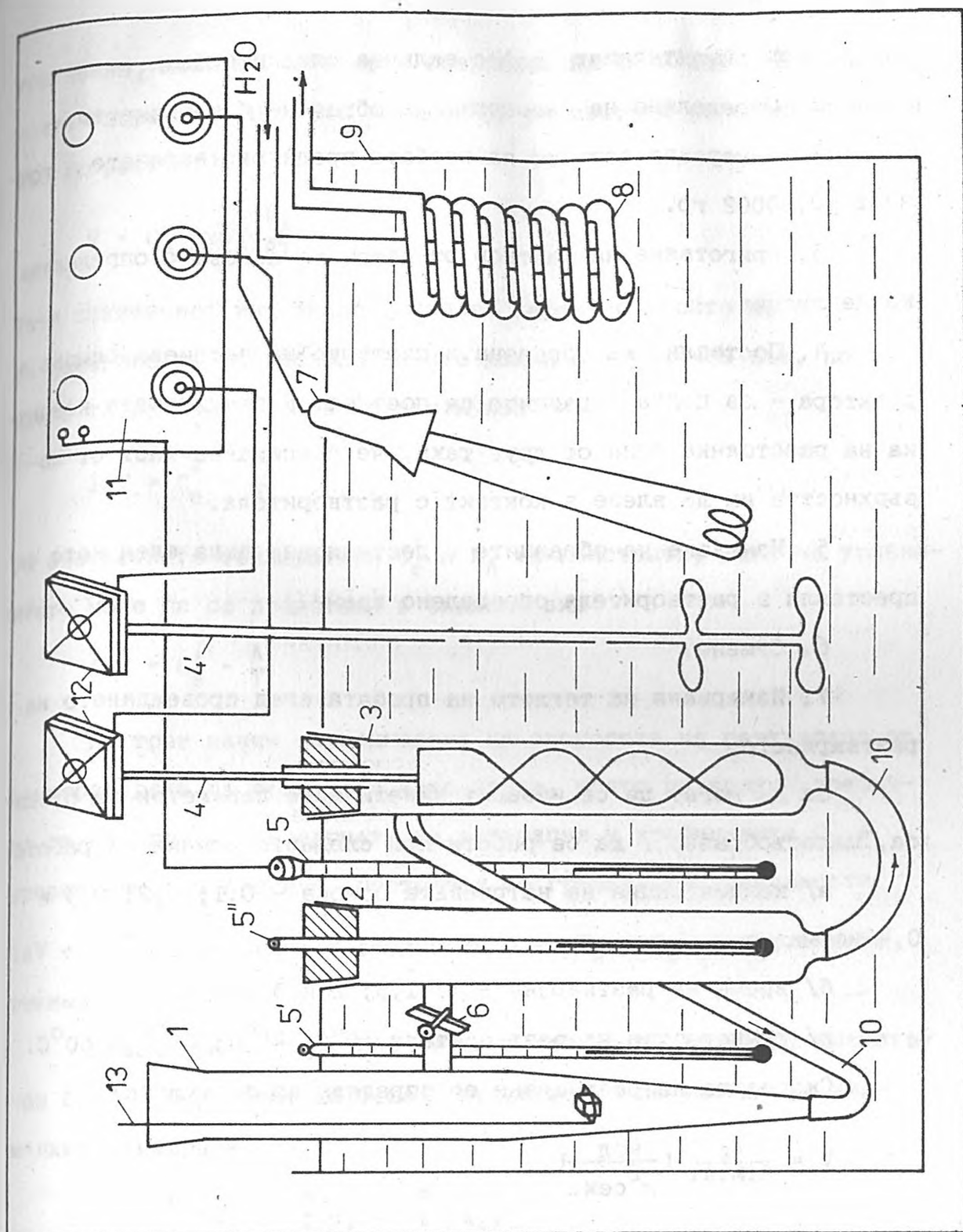
Апаратура и необходими материали

Термостат, стъклен реактор, термометри за точно контролиране на температурата, кошничка от платинена тел, полумикро везна, микрометър, шкурка с размери на зърната 28 до 20 мкм, плат и паста на Гоя за оформяне на повърхността на пробата, подлежаща на разтваряне, мерителни колби и натриева основа, сушоар, държател за шлайфане на образците.

Опитната постановка, в която се провежда разтварянето е показана на фиг. 12.

Начин на работа

Образците, които се подлагат на изследване се изготвят под формата на правоъгълни паралелепипеди чрез шлифоване с шкурка. Много важно е стените на образците да бъдат правилно оформени чрез шлайфане с държателя и след това добре полирани, за да не се получи грешка при определяне на повърхнината им.



Фиг. 12. Опитна постановка за провеждане на разтварянето:
 1, 2, 3 - реакционни съдове; 4 - винтова бъркалка;
 4' - бъркалка на термостата; 5 - контактен термо-
 метър; 5' и 5'' - термометри; 6 - щипка; 7 - нагре-
 вател; 8 - охладител; 9 - вана; 10 - съединителни
 тръби; 11 - ел. табло; 12 - ел. моторче; 13 - пла-
 тинена кошничка

Експерименталният процес включва следните фази:

1. Определяне на размерите на образеца с микрометър.
2. Измерване теглото на пробата преди разтварянето с точност $\pm 0,00002$ гр.
3. Приготвяне на разтвор от натриева основа с определена концентрация.
4. Поставяне на образеца в разтвора на натриева основа в реактора - за целта образците се поставят в платинената кошничка на разстояние един от друг така, че максимална част от повърхността им да влезе в контакт с разтворителя.
5. Измиване на образците с дестилирана вода след като са престояли в разтворителя определено време.
6. Сушене.
7. Измерване на теглото на пробата след провеждането на разтварянето.

За да могат да се изведат кинетичните параметри на процеса, целесъобразно е да се работи при следните режими на работа:

а/ концентрация на натриевата основа - 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 нормална

б/ време на разтваряне - 1; 1,5; 2 и 3 минути

в/ температура на разтворителя 30°C ; 40°C ; 50°C и 60°C .

Скоростта на разтваряне се определя по формулата:

$$V = \frac{\Delta g}{S \cdot M \cdot \Delta t} \left[\frac{\text{МОЛ}}{\text{М}^2 \text{сек.}} \right]$$

където Δg е количеството на разтвореното вещество, /гр./

Δt е времето на разтваряне, /сек./

S е повърхнината на образеца, / м^2 /

M е молекулната маса на образеца, /гр. мол./.

Като се знае скоростта на разтваряне, определена по горното

уравнение, може да се намери енергията на активация на процеса, която според уравнението на Арениус се свързва по следния начин със скоростта:

$$V = C_e \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Тази зависимост има експоненциален характер, който не е удобен за намиране на експерименталните данни по графичен път, поради което тя се представя в логаритмуван вид:

$$\ln V = C'_e - \frac{E_A}{RT}$$

За съответните температури C'_e и E_A са константи, така че уравнението може да се представи в следния вид:

$$\ln V = C'_e - \frac{A}{T}$$

По този начин зависимостта на скоростта на разтваряне от температурата се представя като права, която позволява графично да се определи енергията на активация и коефициента C_e в уравнението на Арениус. Постомяват се графичните зависимости $\ln V = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и се отчитат стойностите на E_A и C_e за различните режими.

Освен графично стойностите на тези константи при достатъчен брой данни могат да бъдат определени и по метода на най-малките квадрати

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}$$

$$C_e' = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}$$

при $\ln V = y$ и $\frac{1}{T} = x$

Математическата обработка на данните може да се извърши с ЕИТ като се приложат програми, известни от курса по Математическо моделиране,

Получените резултати се подреждат в таблица.

Резултати за отчитане

1. Изготвя се протокол, който съдържа кратко описание на методиката на работа, опитната апаратура, графичните зависимости на скоростта на разтваряне от температурата и таблица с получените стойности за отделните величини, характеризиращи процеса.

2. Въз основа на получените стойности за енергията на активация да се направят изводи относно стадия, в който протича разтварянето.

Литература

1. В.Г. Левич - "Физикохимическая термодинамика" - Ленинград, изд. ЛГУ, 1959 г.

2. О.Г. Аксельру - "Массообмен в системе твердого тела - жидкость", Москва, изд. "Высшая школа", 1973 г.

3. В.П. Захаров, В.И. Залива - "Физика и химия обработки материалов", Москва, изд. "Высшая школа", 1973 г.

VI. ДИАГРАМИ НА СЪСТОЯНИЕ

Диаграмите на състояние представляват отражение на характера на химическото взаимодействие между компонентите на системата, която се изследва.

Познаването на диаграмите на състояние е от особено важно значение за синтеза и свойствата на получените съединения. Въз основа на фазовите диаграми се определя вида и броят на химичните съединения, които се образуват в системата, температурата и налягането, отговарящи на фазовите превръщания, взаимната разтворимост на фазите и с това на интервала на температура, налягане и състав, в границите на които фазата е устойчива. С помощта на фазовата диаграма се решават въпросите на легиране и пречистване на веществата. Фазовите диаграми са основа при избор на даден материал с определени свойства, те показват как да се прецизират условията така, че да се получи точно определен състав с определени свойства.

Съвременният синтез на полупроводникови съединения, който трябва обезателно да вземе под внимание съществуването дори на съвсем малки области на хомогенност около стехиометричния състав на дадено съединение е невъзможен без познаването на вида на съединението и местоположението му в диаграмата на състояние.

Диаграмите на състояние се построяват по методите на физико-химичния анализ. Физико-химичният анализ е раздел от общата химия, който има за цел "определяне на съотношението между състава и свойствата на равновесните системи" по думите на неговия основоположник Курнаков. Резултатите от това изследване се представят графически чрез построяване на диаграмата състав-свойство. Могат да се измерят различни свойства: температура на фазови преходи, електропроводност, обемни свойства, микротвърдост и др. Термичният анализ е частен случай на физико-химичния.

Най-често използваните методи при постояване на диаграмата на състояние са: диференциално-термичен /ДТА/, рентгено-фазов и металографски: микроструктурен и измерване на плътността и микротвърдостта.

1. Диференциално-термичен анализ

Методът на диференциално-термичният анализ /ДТА/ е най-универсалният от известните методи на термичния анализ.

При физичните и химични процеси на превръщания на веществото, енергията (във вид на топлина) може да се поглъща или отделя от него. Регистрацията на изменението на топлосъдържанието се осъществява с "проста" термодвойка. Но в резултат на това, че отклоненията на кривата "температура-време" са незначителни, Н.С. Курнаков предлага използването на диференциална термодвойка. На диференциалната крива се регистрират същите изменения на топлосъдържанието, но във вид на добре изразени пикове, т.е. чувствителността на метода значително се е повишила. При този метод по един и същи начин се нагрива изследваното вещество и еталон, който не трябва да претърпява никакви превръщания. Измененията на температурата в двете проби се измерва и тяхната разлика се регистрира във вид на функция от температурата.

Диференциалната термодвойка се състои от две термодвойки, които са съединени с едноименните си клонове, а свободните са включени към прибор, фиксиращ изменението на електродвижещото напрежение във веригата. Едната спойка на тази комбинирана термодвойка се намира в изследваното вещество, а другата - в еталонното. Тъй като е.д.с. на двете термодвойки са равни и противоположно насочени, то при $T_x = T_{ет}$ резултиращата е.д.с. е равна на нула и диференциалният запис е права линия, успоредна на оста на времето. При отделяне или поглъщане на топлина в резултат на

термично превръщане в изследвания образец неговата температура T_x ще се отличава от тази на еталона $T_{ет}$, като знакът на регистрираното резултиращо е.д.н. се определя от екзотермичността или ендотермичността на топлинния ефект. Ендотермичните процеси предизвикват отклонение на диференциалната крива надолу от нулевата линия, а екзотермичните - нагоре. При завършване на фазовото превръщане T_x и $T_{ет}$ отново се изравняват и диференциалният запис е права линия, която е продължение на изходната. Термичният процес се характеризира с амплитудата, площта и максимума на пика, с температурата на началото и края на термическия ефект. Термичните ефекти се дължат на физични и химични превръщания - табл. 1.

Таблица 1. Термични ефекти

Вид на процеса	Ендотермични	Екзотермични
I. Ф И З И Ч Н И П Р Е В Р Ъ Щ А Н И Я		
1. Абсорбция	-	+
2. Адсорбция	-	+
3. Полиморфно превръщане	+	+
4. Нарастване (уедряване) на кристалите	-	+
5. Десорбция	+	-
6. Топене	+	-
7. Преход от аморфно в кристално състояние	-	+
8. Сублимация	+	-
9. Изпарение	+	-
II. Х И М И Ч Н И П Р Е В Р Ъ Щ А Н И Я		
1. Хемосорбция	-	+
2. Разлагане	+	-
3. Дехидратация	+	-
4. Десолватация	+	-
5. Окисление в газова среда	-	+
6. Редукция в газова среда	+	+
7. Реакция в твърда фаза	+	+
8. Реакция на съединяване и взаимодействие (обменни реакции)	+	+
9. Изомеризация	-	+

Възникващите в резултат на химични превръщания ефекти в повечето случаи се съпровождат с изменения в масата на веществото.

Видът на пиковете се определя от скоростта на нагриване (при нагриване с малка скорост пиковете са широки и закръглени, при бързо нагриване - пиковете са остри); от количеството на изследвания материал (при малко количество пиковете имат заострена форма).

Основните възли на апаратурата за провеждане на ДТА са: държатели на образците (блокове и тигли), термодвойки, нагревателна пещ, терморегулатори, усилватели на е.д.н. и регистриращ прибор. Предназначението, видовете и изискванията към тези възли са подробно систематизирани в специалната литература. Тук по-подробно ще се спрем само на термодвойките, тъй като от тяхното качество зависи точността на измерванията.

Температурният интервал на използване на най-често употребяваните термодвойки е показан на табл. 2, а стойността на термо-е.д.н. в зависимост от температурата - в приложение I.

Таблица 2. Температурен интервал на използване на някои термодвойки

Термодвойка	Температурен интервал на използване °C	Максимална температура °C
Платина - платинородий	250 - 1480	1650
Хромел ^{1/} - алумел ^{2/}	-200 - 1200	1350
Желязо - константан ^{3/}	-180 - 750	850
Нихром ^{4/} - константан	до 600	800
Хромел - капел ^{5/}	- 50 - 600	800
Мед - константан	-185 - 500	600

1/ Хромел (сплав: 89 Ni + 9,8% Cr + 1,0% Fe + 0,2% Mn);

2/ Алумел (сплав: 94,0% Ni + 0,5% Fe + 2,0% Al + 2,5% Mn + 1,0% Si);

3/ Константан (сплав: 41,0% Ni + 2,0% Mn + 0,5% Fe + 56,5% Cu);

4/ Нихром (сплав: 80% Ni + 20% Cr);

5/ Копел (сплав: 45% Ni + 55% Cu).

Отрицателният клон на термодвойките е от: платина, алумел, констан, копел и др., а положителният - от желязо, мед, платинородий, хромел, нихром и др.

Проводниците, от които се изготвят термодвойките, могат да бъдат с различен диаметър. За целите на термографията термодвойките се изработват от проводници с диаметър 0,2-0,5 мм. Свободните краища на термодвойката се включват непосредствено към измервателния прибор или отначало се съединяват с компенсационни проводници, които се присъединяват към измервателния прибор. Съставът на компенсационните проводници се избира в зависимост от състава на основните метали-електроди.

Като прибори за измерване на термо-е.д.н. се използват милivolтметри и потенциометри.

Лабораторна работа № 21

ДИФЕРЕНЦИАЛНО-ТЕРМИЧЕН АНАЛИЗ

Необходимо оборудване и материали

Пещ за ДТА с пишещи потенциометри за записване на температурата и температурната разлика ΔT , (ЛАТР с редуктор, проводници за термодвойки) хромел, алумел, платина и платинородий с диаметър 0,3-0,5 мм ; двуканални керамични тръбички за монтаж на термодвойките; кварцови ампули, съдчета на Степанов; железен тигел; набор от реперни вещества (Sn , KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) във вакуумирани съдчета на Степанов; индий, кадмий, олово, антимон, бисмут и телур; графит на прах; NH_4Cl , милиметрова хартия, паус.

Начин на работа

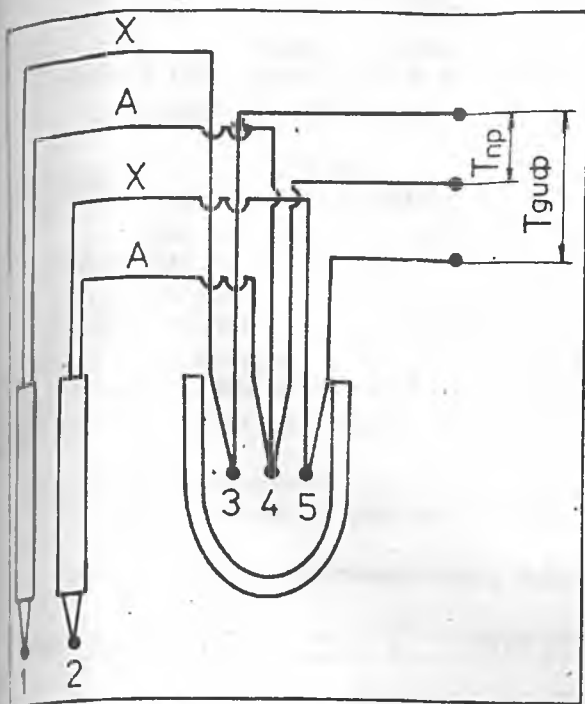
а/ Изработване и градуиране на термодвойки

За идентифициране на проводниците за термодвойки се използват техните свойства. Хромеловият проводник е немагнитен, а алумеловият - магнитен. Платиновият проводник е мек, пластичен, а платинородиевият - чуплив, трошлив, по-твърд от платиновия.

За изработване на термодвойките се отрязват проводници със зададена дължина. Проводниците се отвърщат за снемане на напреженията и повишаване на електричната им еднородност. За целта всеки проводник поотделно се съединява към изходните клеми на ЛАТР и се пропуска ток в продължение на 20-30 мин (проводникът да се нагрее до температурата на червената жар). Отвърнатите проводници се поставят в отверстията на керамичната тръбичка и краищата, подлежащи на заваряване, леко се усукват и заваряват. За тази цел в железен тигел се насипва графит на прах. Единият товарен проводник съединява лабораторния автотрансформатор и железния тигел, а вторият - автотрансформатора и двата термодвойчни проводника. Подава се напрежение в границите 50-70 В. При заваряването термодвойката внимателно се отпуска в графита, като се предпазва от докосване до стените на тигела. Възникващата дъга разтопява двата края и ги заварява. Образува се неголяма по размери спойка с форма на сфера. Свободните краища на термодвойката се изолират с керамични мъниста или хлорвинилна тръбичка.

При заваряване на платина с платинородия се използва наситен разтвор на амониев хлорид (работно напрежение 120-150 В). Използуването на графит е недопустимо, тъй като се извършва навъглеродяване на платината. Спойка на Pt-Pt/Rh-термодвойка може да се направи и в обогатената на кислород част на пламъка на газова горелка.

За изработване на комбинирана термодвойка две еднакви "прости" термодвойки 1,2 /фиг. 13/ се заваряват с едноименните



фиг. 13. Монтиране на комбинирана термодвойка

си клонове. Към студените спойки 3, 4 и 5 се присъединяват медни проводници, отиващи към измервателния прибор. Студените спойки се изолират една от друга и се поставят в Дюаров съд. (Недостатък на диференциалната термодвойка е, че за едновременното записване на температурата и разликата между температурите на еталонното и изследваното вещество са необходими една "проста" и една

диференциална термодвойка. При комбинираната термодвойка -

фиг.13 този недостатък е отстранен. При нея една от простите термодвойки на диференциалната се използва за измерване на температурата на еталонното вещество).

Показанията на термодвойките, по редица причини, се изменят във времето. Това налага периодично градуиране на термодвойките. За тази цел се използват реперни вещества с точно известни температури на фазови превръщания (температура на топене, полиморфно превръщане, сублимация и др.). В приложение 2 са показани вещества, най-често използвани като реперни такива в термографията. При градуиране на термодвойките се процедира по следния начин. Върху една и съща термограма се записват последователно термограмите на няколко реперни вещества. Съпоставят се отчетените от термограмите характеристични температури с табличните данни. Ако различието не превишава $1-2^{\circ}\text{C}$, то може да се из-

ползува потенциометричната схема на измерване и табличните стойности на термо-е.д.н. за съответната термодвойка. В противен случай следва да се състави нова корелационна зависимост между термо-е.д.н. и температурата, коригирана съобразно показанията на реперните вещества.

При градуирането на дадена термодвойка е желателно природата на реперните вещества да е еднаква с тази на изследваните вещества, т.е. ако на изследване подлежат метали, като реперни вещества е желателно да се използват метали; при изследване на соли и солеви системи - соли.

б/ Провеждане на диференциално-термичен анализ

Приготвят се сплави, съдържащи компонентите в различни съотношения (през 10 ат.%) в количество - 5 г. - съставът на които се посочва от ръководителя на упражнението. (Методиката на еднотемпературния синтез е дадена в работа № 10).

Получените сплави се стриват и се зареждат в съдчета на Степанов.

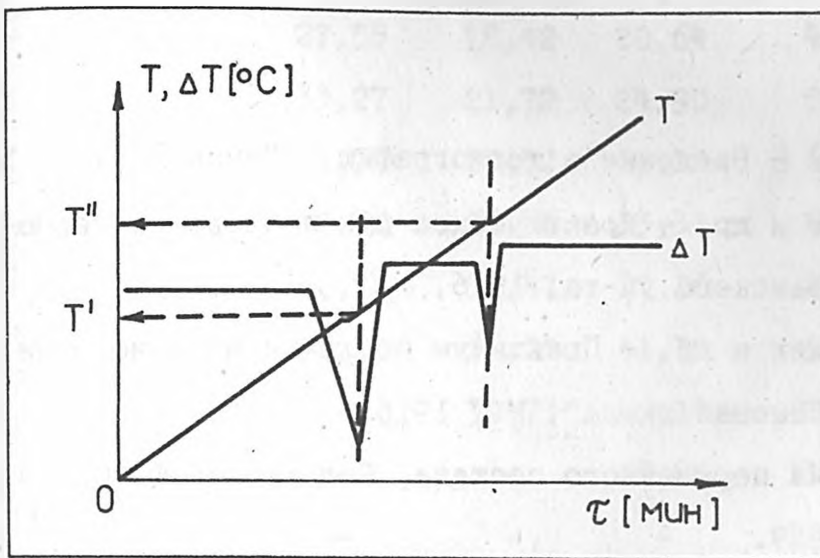
Теглото на сплавта в съдчето (точно определено) трябва да бъде достатъчно (след стопяване на сплавта вдлъбнатината в съдчето, предназначена за термодвойката, трябва да бъде изцяло потопена в сплавта). След това съдчето се вакуумира, запоява и поставя в блока за термографиране. Като еталонно вещество, не притежаващо фазови превръщания в изследвания температурен интервал, се препоръчва антимон ($T_{\text{ТОП}} = 630,5^{\circ}\text{C}$) за системата Cd-Bi и Ge ($T_{\text{ТОП}} = 936^{\circ}\text{C}$) - за системите In-Sb и Pb-Te. Възможно е и използването на предварително накален Al_2O_3 .

Еталонното вещество се зарежда в аналогично съдче, вакуумира се и се поставя в блока за термографиране. В съдчето с еталонното вещество се поставя "простата" термодвойка, а в изследваното вещество - диференциалната. Масата на еталона трябва

да е съизмерима с тази на изследваното вещество; спойките на термодвойките се поставят на еднаква дълбочина, а самият блок добре се защитава от конвективни потоци. Скоростта на нагриване е в границите $5-20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (най-често използваната скорост на нагриване е $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

в/ Обработка на термограмата

На термограмата с изписани "проста" и "диференциална" крива се нанасят стойностите на съответните величини по двете координати: на ординатата - $T [^{\circ}\text{C}]$, респективно - $\Delta T [^{\circ}\text{C}]$ и на абсцисата - времето $\tau [\text{мин}]$ - фиг. 14.



Фиг. 14. Определяне на температурите на фазови превръщания от термограмите

През екстремумите на диференциалната крива се прекарват пунктирни линии, успоредни на ординатата, като пресечната им точка с кривата, изразяваща изменението на реалната температура, определя температурата на фазовото превръщане - T' (T''). По този начин се отчитат всички ендотермични (с минимум) и екзотер-

термични (с максимум) ефекти, температурните стойности на които се нанасят в таблица. Тези данни се използват за построяване диаграмата на състояние на съответната система в координати "температура-състав" /лабораторна работа № 27/.

Резултати за отчитане

1. Запознаване със стандартна апаратура за провеждане на ДТА (дериватограф от системата Паулик-Паулик-Ердей);
2. Изготвяне и калибриране на термодвойки;
3. Усвояване на методиката на ДТА;
4. Анализ на експерименталните данни от ДТА и представянето им във вид на таблица;
5. Оформяне и защита на протокол.

Литература

1. Л.Г. Берг - Введение в термографию, "Наука", М.-Л., 1969.
2. Л.Г. Берг и др. - Практическое руководство по термографии, Изд-во Казанского ун-та, 1976.
3. В.З. Анохин и др. - Практикум по химии и технологии полупроводников, "Высшая школа", М., 1978.
4. Соединения переменного состава, Под ред. Б.Ф. Ормонта, "Химия", М.-Л., 1969.

Приложение 1.

Термо-е.д.н. (в мВ) на някои термодвойки в зависимост от температурата

Температура, °C	Мед-константан	Желязо-константан	Никел-хром-никел	Хромел-олумел	Платина-платинородий /10%/	Платина-платинородий /13%/
- 200	-5,54	-8,27	-	-5,75	-	-
- 100	-3,35	-4,82	-	-3,49	-	-
0	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00
100	4,28	5,40	3,85	4,10	0,64	0,65
200	9,28	10,99	8,02	8,13	1,44	1,46
300	14,86	16,56	11,97	12,21	2,31	2,39
400	20,87	22,07	15,26	13,39	3,25	3,40
500	-	27,58	18,42	20,64	4,22	4,45
600	-	33,27	21,72	24,90	5,22	5,56
700	-	39,30	25,32	29,14	6,26	6,72
800	-	45,72	28,86	33,31	7,33	7,93
900	-	52,29	32,47	37,36	8,43	9,18
1000	-	58,22	36,04	41,31	9,57	10,47
1100	-	-	39,73	45,14	10,74	11,81
1200	-	-	-	48,85	11,92	13,18
1300	-	-	-	-	13,12	14,56
1400	-	-	-	-	14,31	15,94
1500	-	-	-	-	15,50	17,32
1600	-	-	-	-	16,67	18,68

Приложение 2.

Най-често употребяваните вещества, използвани като реперни вещества при градуиране на термодвойки и апаратури

Вещество	Характер на прехода	Температура на прехода, °C
NH_4NO_3	фазов преход	32
NH_4NO_3	фазов преход	85
NH_4NO_3	фазов преход	125
KNO_3	фазов преход	128
In	топене	156
NH_4NO_3	топене	170
Sn	топен	231
Po	топене	327
KNO_3	топене	334
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	топене	396
Zn	топене	419
AgCl	топене	455
SiO_2	фазов преход	573
K_2SO_4	фазов преход	583
Sb	топене	630
KCl	топене	770
NaCl	топене	801
Na_2SO_4	топене	884
K_2SO_4	топене	1069

2. Рентгенофазов анализ. Построяване на шрих-диаграма

При построяване на фазовите диаграми на двукомпонентни и многофазови системи основно приложение намират термичния, рентгенофазовия и металографски анализ.

Същността на рентгенофазовия анализ /РФА/ е обект на дисциплината "Рентгенофазов и рентгеноструктурен анализ". Ние използваме РФА при построяването на диаграмите на състояние като считаме, че студентите вече са запознати с гореспоменатия курс.

Ако системата е еднокомпонентна и еднофазна, нейните рентгенограми от образец към образец или не се изменят поради нечувствителност на метода към откриването на дефекти, или измененията са такива, че характерът на изменението е сравнително очевиден. Например, закален, отгрят и недостатъчно отгрят отгрят образец с един и същ състав имат различни рентгенограми: първият има рентгенограма, отговаряща на високотемпературното състояние, вторият - на нискотемпературното състояние (ясно изразени рефлексии) и третият - с размити линии (отговаря на преходното състояние на решетката).

Ако системата е двуфазна, например $A + B$, то в зависимост от диаграмата на състояние могат да се получат съвършено различни рентгенограми. Тяхното съпоставяне изисква особени методи. Един от най-удачните и често използван метод е построяването на шрих-диаграми.

При построяване на шрих-диаграмата по абсцисната ос се нанася стойността на ъгъла θ , $\sin\theta$ или d . В точките, където са регистрирани рефлексии се строят вертикални шрихи, височината на които е пропорционална на интензивността на рефлексите.

Ако се провежда изследване на редица образци, например при разтваряне на компонента B в съединението AB_x при изменение на " x ", първо се построяват шрих-диаграмите на отделните фази

2. Рентгенофазов анализ. Построяване на щрих-диаграма

При построяване на фазовите диаграми на двукомпонентни и по-сложни системи основно приложение намират термичния, рентгенофазовия и металографски анализ.

Същността на рентгенофазовия анализ /РФА/ е обект на дисциплината "Рентгенофазов и рентгеноструктурен анализ". Ние използваме РФА при построяването на диаграмите на състояние като считаме, че студентите вече са запознати с гореспоменатия курс.

Ако системата е еднокомпонентна и еднофазна, нейните рентгенограми от образец към образец или не се изменят поради нечувствителност на метода към откриването на дефекти, или измененията са такива, че характерът на изменението е сравнително очевиден. Например, закален, отгрят и недостатъчно отгрят обгрят образец с един и същ състав имат различни рентгенограми: първият има рентгенограма, отговаряща на високотемпературното състояние, вторият - на нискотемпературното състояние (ясно изразени рефлекси) и третият - с размити линии (отговаря на преходното състояние на решетката).

Ако системата е двуфазна, например $A + B$, то в зависимост от диаграмата на състояние могат да се получат съвършено различни рентгенограми. Тяхното съпоставяне изисква особени методи. Един от най-удачните и често използван метод е построяването на щрих-диаграми.

При построяване на щрих-диаграмата по абсцисната ос се нанася стойността на ъгъла θ , $\sin\theta$ или d . В точките, където са регистрирани рефлекси се строят вертикални щрихи, височината на които е пропорционална на интензивността на рефлексите.

Ако се провежда изследване на редица образци, например при разтваряне на компонента B в съединението AB_x при изменение на " x ", първо се построяват щрих-диаграмите на отделните фази

А и В. След това се строят в същия мащаб шрих-диаграмата на всеки образец от изследваната система /фиг. 15/.

Съпоставянето на шрих-диаграмите позволява нагледно да се види изместването на рефлексите, изчезването на една или появата на друга фаза и т.н., т.е. позволява да се проследи кинетиката на реакциите, както и резултатите от тяхното протичане. Особено удобно е използването на шрих-диаграмите за съпоставяне и изучаване на фазовите превръщания.

Механична смес

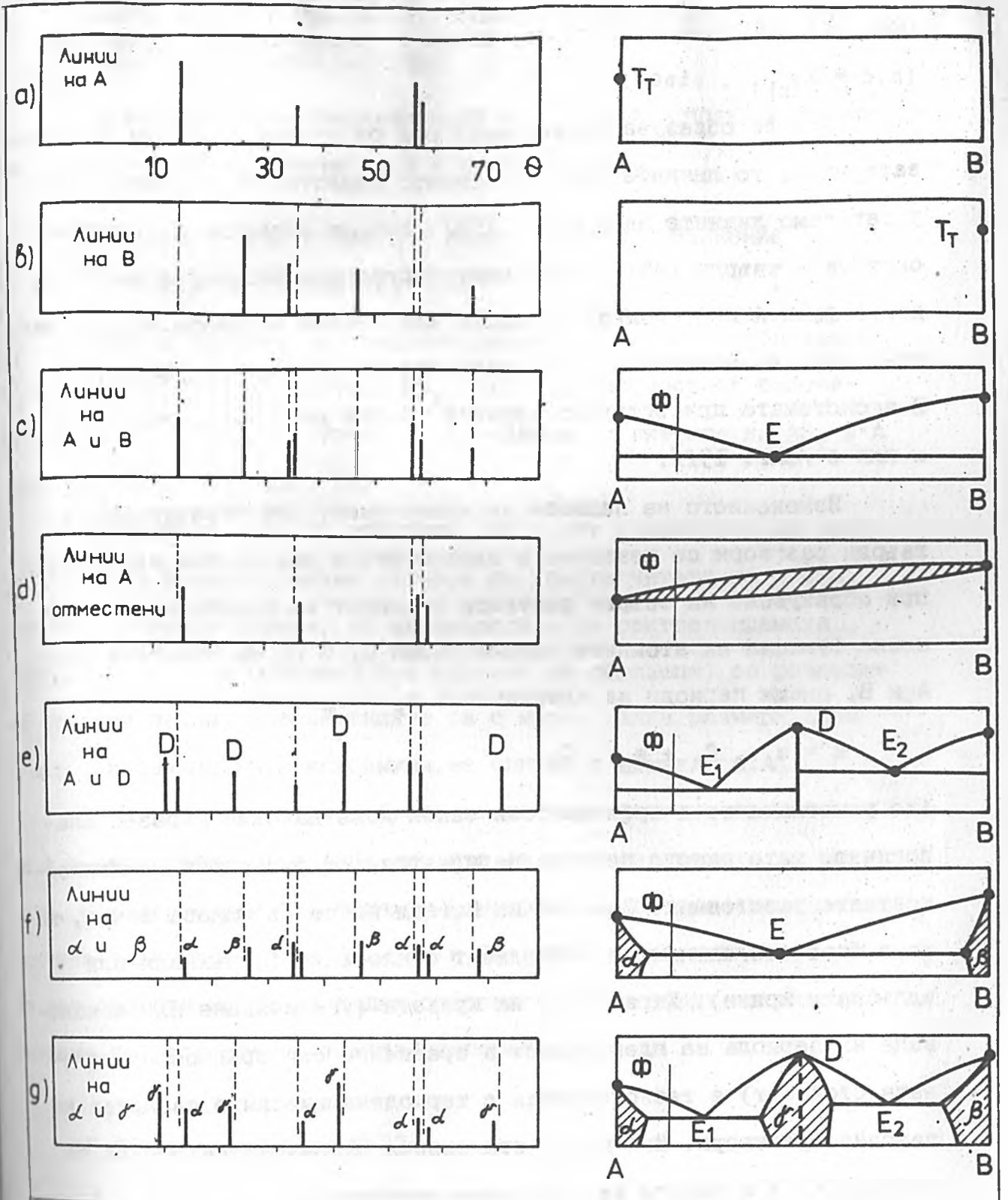
В случаите на механична смес от две фази, линиите и на двете фази остават на своите места. Характерът на линиите (ширина, разцепване на дублети и др.) не се изменя. В зависимост от относителното съдържание (концентрация) на фазите съответно се изменя интензитетът на линиите. Рентгенофазовият анализ позволява да се регистрират линии на примесната фаза при концентрация не по-малка от 1-3%.

Евтектична система без твърди разтвори

Евтектичната система дава рентгенограма, сходна с рентгенограмата на механична смес от две фази /фиг. 15с/. В този случай за положението на фигуративната точка Φ се съди по интензитетът на рефлексите на фазата А и В на рентгенограмата.

Твърди разтвори

Ако механичната смес А + В след сплавяне дава твърд разтвор, то по рентгенограмата може да се съди за това превръщане. При образуване на твърди разтвори картината рязко се изменя, независимо че нови линии не се появяват. При разтваряне на В в А (или обратно) линиите на фазата-разтворител се изместват /фиг. 15f и g/ към малките ъгли (ако разтварянето на В протича



Фиг. 15. Шрих-диаграма за различни видове диаграми на състояние

с увеличаване на периода на идентичност на разтворителя) или към големите ъгли, ако разтварянето на В протича с намаляване на периода на идентичност в съответствие с уравнението на Вулф-Брег ($n \cdot d = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$).

Ако се образува непрекъснат ред от твърди разтвори на основата на А, то линиите на разтвореното вещество В изчезват и остават само линиите на А /фиг. 15d/. Ако се образува евтектична система с твърди разтвори на рентгенограмата остават линиите на двете фази А и В, изместени малко или повече в едната или другата посока на изменение на θ , тъй като вместо чистите фази А и В в системата присъствуват техните твърди разтвори, съответно α или β /фиг. 15f/.

Изменението на периода на идентичност при образуване на твърди разтвори се извършва в съответствие със закона на Вегард: при образуване на твърди разтвори периодът на идентичност е линейна функция на атомните концентрации C_A и C_B на компонентите А и В, имащи периоди на идентичност a_A и a_B , т.е.

$$a = a_A \cdot C_A + a_B \cdot C_B.$$

Ако решетката не е кубична този закон може да бъде изразен аналогично, като вместо периода на идентичност фигурират междуплоскостните разстояния. Законът на Вегард не се съблюдава точно, като в повечето случаи се наблюдават отклонения (изпъкнали или вдлъбнати криви). Характерът на кривата (увеличаване или намаляване на периода на идентичност в сравнение със средноаритметичната стойност) е тясно свързан с термодинамическите свойства на твърдите разтвори. Най-малки отклонения от закона на Вегард се наблюдават в случаите на разредени разтвори.

Диаграма на състоянието с образуване на съединение без области на твърди разтвори

Образуването на съединение АВ е свързано с появата на нови линии, наред с линиите на А и В /фиг. 15e/.

Диаграма на състоянието с образуване на съединение и области на твърди разтвори

Наред с линиите на твърдите разтвори α и β се наблюдават и линиите на твърдия разтвор AB_x / γ /. В зависимост от положението на фигуративната точка Φ се наблюдават линиите на AB_x в А (или на AB_x в В) - фиг. 15g.

Необходимо е да се отбележи, че върху качеството на рентгенограмата влияние оказва размера на кристалчетата на праха. Ако те са твърде големи, то окръжностите на рентгенограмата (особено ако тя е получена без въртене на образеца) се разпадат на отделни петна. Ако частиците са с много малки размери (под 3 μ m), дифракционните максимуми се сливат с общия фон.

От друга страна ако образецът не е достатъчно отгрят и не е в равновесно състояние линиите на рентгенограмата са размити. Съществуването на механични напрежения в образеца също са причина за уширяване на линиите и "размиване" на дублетите. Този род дефекти могат да бъдат отстранени чрез продължително отгряване при достатъчно висока температура.

Лабораторна работа № 22

ПОСТРОЯВАНЕ НА ЩРИХ-ДИАГРАМА

Необходимо оборудване и материали

Ахатов хаван; образци от системата $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$; милиметрова хартия; дифрактометър TUR-M61 (в ЦНИЛ на института).

Начин на работа

За провеждане на рентгенофазовия анализ предварително отвърнатите, при зададена от ръководителя на упражнението температура, образци се смилат в ахатов хаван до еднородна пудра и се пресяват през ситно сито (размери на отворите по-малки от 63 мкм). Прахообразните образци се предават в рентгеновата лаборатория на ЦНИЛ на института за провеждане на РФА. Същият се осъществява на дифрактометър TUR-M61 на тръба с меден анод при използване на никелов филтър. От получените рентгенограми се определя ъгъла θ и с помощта на таблици се определят междуплоскостните разстояния d . Интензитетите на наблюдаваните рефлексии се калибрират спрямо интензитета на най-силната линия, който условно се приема за 100%. Построява се щрих-диаграмата на изследвана система, като в точките, където са регистрирани рефлексите (съответно d) се строят вертикални щрихи, височината на които е пропорционална на интензитета на съответния рефлекс. Образците се подреждат последователно един над друг (пропорционално на нарастване концентрацията на втория компонент).

Получената щрих-диаграма се анализира с оглед качествено определяне вида на диаграмата на състояние на изследваната система.

Резултати за отчитане

1. Провеждане на РФА на образци от изследваната система. Представяне на резултатите под формата на щрих-диаграма. Изводи.
2. Оформяне на протокол.

Литература

1. Г.Ф. Косолапов - Рентгенография, "Высшая школа", М., 1962.
2. Г. Липсон, Г. Стипл - Интерпретация порошковых рентгенограмм, Мир, М., 1972.
3. Б.Ф. Ормонт - Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, "Высшая школа", М., 1982.
4. В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев - Методы физико-химического анализа вязущих веществ, "Высшая школа", М., 1981.

3. ХИМИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА ОБРАБОТКА НА ПОВЪРХНОСТТА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВИТЕ МАТЕРИАЛИ

Химическата обработка (разяждане) на повърхността на твърдите тела е процес, който има широко приложение в технологията на микроелектрониката. Тъй като липсва точен термин на български език, за обозначението му често се използва руския термин "травление" или аналогичният му термин от немски език - "ецване". Повърхностното разяждане на полупроводниковите материали е не само една от най-важните операции в технологията на изготвянето на полупроводникови електронни елементи, но без него е невъзможно да се изследват редица електрофизични, структурни и други свойства на полупроводниците. Без да се преувеличава, може да се каже, че без многочислените методи за повърхностно разяждане би било невъзможно съществуването на полупроводниковата техника.

То се използва за:

1. Почистване на повърхността на полупроводниците от замърсявания и окиси.

2. Отделяне на нарушения слой, оставащ на повърхността на полупроводниковата пластина след механична обработка.

3. Контролирано отделяне на материала и получаване на пластинки с точно определена дебелина със съвършена повърхност.

4. Контролирано изменение на повърхностните свойства (повърхностна проводимост и скорост на повърхностната рекомбинация).

5. За получаване на даден релеф на повърхността на пластините.

6. Определяне на ориентацията на кристала.

7. Проявяване на р-п преходите и неравномерностите в разпределението на легиращите примеси.

8. Ограничаване на площта на р-п преходите за намаляване на обратните токове и увеличаване на коефициента на усилване.

Въпреки големият обем от проведени експериментални и теоритични изследвания, досега не е изяснен механизмът на много реакции, използвани при повърхностната обработка и разработките на методите за съответна обработка се правят в значителна степен емпирично. Голямото разнообразие от методи обхваща главно следните процеси:

1. Повърхностно разяждане чрез химическо разтваряне.
2. Катодно повърхностно разяждане във вакуум под действието на електрически ток при високо напрежение.
3. Проявяване на микроструктурата чрез окисление на повърхността.
4. Нагряване с използване на реагенти.
5. Електрохимично повърхностно разяждане.

В последните години широко развитие получиха и редица физични методи за обработка на повърхността на полупроводниковите материали, като плазмено ецване, електронна и йонна бомбардировка, термическо изпарение и др., които ще са обект на разглеждането.

дане в настоящия курс.

Методът на повърхностно разяждане се избира в зависимост от това дали е необходимо пълно проявяване на общата структура, повтаряеми ли са резултатите и евтини ли са средствата за проявяване. Химическото избиращо разяждане води до избиращо оцветяване или избиращо разтваряне. Този процес се характеризира с това, че:

1. Протича на повърхността на полупроводниците за сравнително кратко време.
2. Неговата интензивност е свързана с различие в природата на фазата и разтворителя.
3. Може да бъде прекъснат и да не довежда до дълбоко разяждане на образеца.

Тези негови свойства са следствие на последователността, с която протичат реакциите. При тях реагентът трябва да достигне до повърхността, да влезе в съприкосновение с нея (т.е. да се адсорбира), да реагира химически, след което продуктите на реакцията трябва да се десорбират и да се отделят от повърхността. Общата скорост на повърхностната реакция може да се контролира от всяка една от тези степени на процеса в зависимост от това кой е лимитиращият стадий в нея, но като правило, когато се работи с по-големи количества реагент, системата трябва да се разбърква непрекъснато, за да се избегне лимитирането на процеса от дифузията на разтворителя до и от повърхността.

Начините на работа обикновено са три:

1. Метод на капката.
2. Метод на натриване на реактивите с памук по повърхността на образеца.
3. Метод на потапянето.

По метода на капката по шлифа с капкомер се нанася една

капка реагент и след подсушаване след определено време се наблюдава ефекта. По аналогия по втория метод реагентът се нанася върху образеца с помощта на тампон от памук. По метода на потапянето шлифът се потапя в него и след леко разбъркване за определено време се изважда. Прекъсването на процеса става като шлифът се потапя в дестилирана вода. След това се подсушава и се наблюдава с помощта на металографски микроскоп.

Металографският микроскоп се състои от оптическа система, осветителна система с фотографска апаратура и механична система. Оптичката система включва обектива, окуляра и ред спомагателни оптически елементи: огледала, призми и т.н. Обективът дава действителното увеличено обратнo изображение на шлифа и представлява сложно съчетание от линзи, разположени по обща ос и намиращи се в непосредствена близост до шлифа. Обективът има фронтална плоско-изпъкнала леща, определяща възможното увеличение и ред т.н. корекционни лещи, предназначени за отстраняване на нежелателните ефекти - хроматична и сферична аберация, възникващи при преминаването на лъчите през фронталната леща. Увеличението на окуляра е по-малко отколкото на обектива и се подбира така, че разглежданото създавано от обектива изображение да е достатъчно ясно. Ако увеличението на окуляра е много малко, детайлите на структурата, които са получени в обектива няма да се проявят; в същото време при много голямо увеличение на окуляра не се проявяват нови особености на структурата, а се влошава яснотата на изображението и се намалява зрителното поле.

За да се получи ясно изображение на обекта, трябва общото увеличение да не превъзхожда полезното увеличение на системата. Полезното увеличение на дадена оптическа система за светлината от видимия спектър може да се приеме за равно на 500 до 1000 апертури на взетия обектив. Така за обектив с апертура 0,65 мак-

сималното полезно увеличение на оптичката система е равно на 650. Тъй като този обектив дава увеличение 40 пъти, увеличението на окуляра не може да бъде по-голямо от 15 пъти. Общото увеличение, което дава микроскопа може да се приеме, че е равно на произведението от увеличението на окуляра и обектива.

Шлифът се осветява през обектива като се използва специална осветителна система, състояща се от източник на светлина, серия от лещи, светофилтри и диафрагми. Като източник на светлина се използва нисковолтова електрическа лампа, работеща на нажежаване, захранването на която трябва да се осъществи с напрежение 2 V, което се постига чрез поставяне на ключа на захранването на трета степен.

Металографският микроскоп има статив, тубус и предметна масичка. Шлифът се поставя на предметната хоризонтална масичка така, че да се обезпечи перпендикулярно разположение на подготвената за наблюдение повърхност на шлифа по отношение на оптичката ос на обектива. В центъра на масичката се поставят подложки с отвори с различни размери, през които лъчите на светлината попадат на шлифа и се отразяват от него. Масичката може да се придвижва в две взаимноперпендикулярни хоризонтални равнини с помощта на специални винтове. Това позволява преместване на шлифа на нужното разстояние (до 15 мм) и да се разглежда микроструктурата в различни участъци без да се изменя избраното фокусно разстояние.

За получаване на по-ясно изображение на шлифа, той трябва да се постави на фокус. За тази цел на статива на микроскопа има микрометричен винт, чрез въртенето на който предметната масичка се движи във вертикална посока и се получава приблизително фокусиране. Точното фокусиране се постига с помощта на другия микрометричен винт за точна фокусировка, един оборот на който премест-

ва обектива към шлифа на части от милиметъра. Колкото по-голямо е увеличението на обектива, толкова по-малко трябва да е разстоянието между шлифа и обектива.

Лабораторна работа № 23

ХИМИЧЕСКО РАЗЯЖДАНЕ НА ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$

Задачи за изпълнение

1. Да се приготви разтвор от азотна и винена киселина с концентрация, зададена от ръководителя на упражненията и да се проведе повърхностно разяждане на шлифа по метода на потапянето.

2. Да се проведе повърхностно разяждане при следните условия:

1. при 20°C - за 10, 20 и 30 сек.
2. при 30°C - за същите времена
3. при 40°C - за същите времена
4. при 50°C - за същите времена
6. при 60°C - за същите времена

и да се наблюдават на металографски микроскоп резултатите от въздействието на реагента в зависимост от времето и температурата на провеждането му.

3. Да се опишат възможните реакции, които протичат в процеса на химическа обработка на повърхността.

Опитна апаратура и необходими материали

Разяждането се провежда върху шлифове, закрепени в метални пръстени, като материалът се поставя в дуракрил. Необходими са още шлифовална машина, шкурка марка Р 180 и Р 600 с размер на зърната съответно 80-63 мкм и 28-20 мкм, парче вълнен плат за шлифовална машина, паста от двухромен триокис, колба - пръскал-

ка с дестилирана вода и чаши от 50 мл, металографски микроскоп, снабден с фотоапарат, парче плоско стъкло и вазелин, пипета градуирана до 25 мл, мерителен цилиндър от 50 мл, пинсета с накрайник от тефлон.

Начин на работа

Най-напред се приготвят шлифовете от материала. Това става като парченцето от полупроводников материал, което ще бъде подложено на изследване, се поставя върху плоското стъкло, което е предварително намазано с вазелин. Около него се поставя металният пръстен, чиято вътрешна повърхност също се намазва с вазелин. След това се приготвя смес от дуракрил на прах и пластификатора му според описанието на фирмата-производител и тази смес се изсипва в пространството, ограничено от пръстена. Създават се условия за полимеризиране на пластмасата (според указанията на фирмата-производител) и след като този процес завърши, образецът, заедно с полимеризиралата пластмаса се изважда от пръстена. Пристъпва се към шлайфане най-напред с по-едрата шкурка, след това с по-дребнозърнестата и накрая с вълнен плат, намазан с паста от двухромен триокис образецът внимателно се полира.

Механичните обработки на пробата трябва да се извършат много внимателно и до край, за да не се стигне до погрешни изводи и наблюдения на проявената повърхност. След завършване на механичното полиране, образецът се измива щателно с гореща дестилирана вода, чрез наблюдение с металографски микроскоп се проверява качеството на полиране и се пристъпва към химическа обработка на повърхността.

Работи се по метода на потапянето като предварително се приготвя разтвор от подходящ реагент в чаша от 50 мл, която се поставя в термостата. Съставът се подбира въз основа на таблич-

ни данни. Най-напред се работи при ниска температура и след това се правят експерименти при по-високи температури. По време на работа образецът се разклаща енергично, за да се избегне влиянието на дифузионните процеси върху скоростта на разяждане. След това образецът се потапя в чаша с дестилирана вода, изплаква се в нея добре и след подсушаване се наблюдава на металографския микроскоп. Тези действия се повтарят до изчерпване на всички условия на експеримента.

Резултати за отчитане

1. Наблюдение на металографски микроскоп на шлифа преди и след химична обработка.
2. Протокол, съдържащ кратко описание на процеса и методите за реализирането му, като се сравнят резултатите, получени при различни условия. Да се опишат предполагаемите химически реакции, които протичат в процеса на химическа обработка на повърхността.

Литература

1. Травление полупроводников-перевод с англ. С.Н. Горин - изд. "Мир", Москва, 1965.
2. С.М. Файнщайн - Обработка поверхности полупроводниковых приборов, изд. "Энергия", Москва, 1966.
3. Е.В. Панченко - Лабораторная металлография, изд. "Металлургия", Москва, 1965.

4. Изследване на микроструктурата на веществата

В материалознанието се използват разнообразни методи за изследване и изпитание, необходими за получаването на достатъчна информация за свойствата на веществата. Обикновено като пър-

ва крачка се използва макроанализа, който представлява определяне на строежа на веществата с невъоръжено око или с лупа при малки увеличения. По-прецизни данни се получават чрез микроаналитични изследвания. По своята същност методът на микроанализа представлява разглеждането под микроскоп на образец, подготвен по определен начин. Микроскопското изследване позволява да се установи броят и взаимното разположение на фазите и последователността на кристализация в изследваната система. Съпоставяйки тези данни с получените по метода на ДТА, можем да проверим и допълним извода за характера на взаимодействие на компонентите на системата и границите на фазовите области. Задачата на металграфското изследване е да се проявят всички фази, което се получава по пътя на подбор на селективните ецващи реагенти.

Пълна характеристика за строежа на сплавите може да бъде дадена, ако са получени данни за геометричната картина (форма и размер на частиците) във вид на кристална структура и химичен състав на съставлящите я фази. Освен това се правят количествени изследвания на микроструктурата на сплавите, като за целта се използват статистически методи на изследвания. Количественият микроструктурен анализ позволява да се определят:

1. Средният размер на частиците
2. Количеството на частиците
3. Абсолютното и относително количество на фазовите и

структурни състави

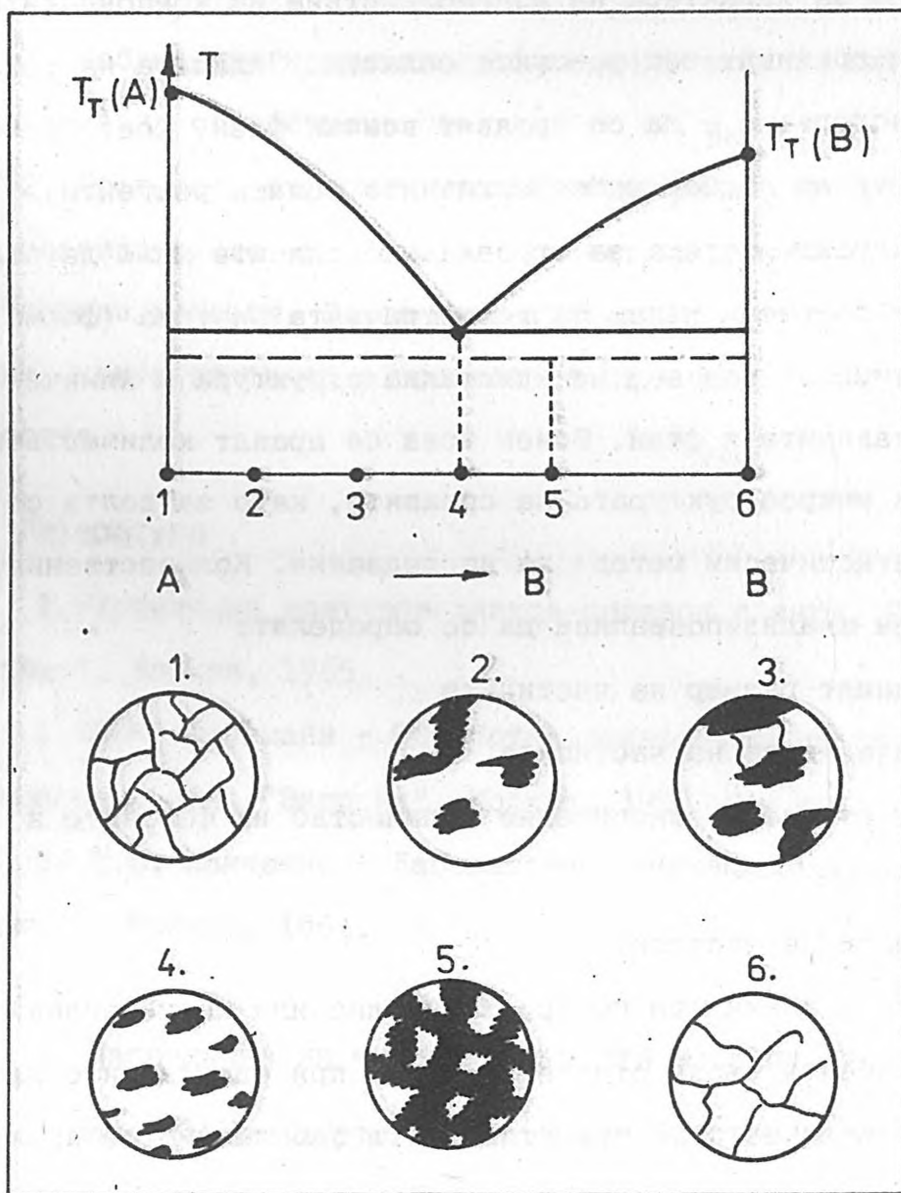
4. Формата на частиците.

Освен тези данни при по-продължително или по-интензивно действие на реагента върху отделните зърна при еднофазни сплави се установява различната им ориентация. Тя забележимо се проявява в разликата в скоростта на разтваряне, в интензивността на оцветяването на границите между зърната. В многофазните спла-

ви колкото е по-голямо физико-химичното различие между фазите, толкова по-лесно и по-бързо става проявяването.

Методът на изследването на микроструктурата позволява да се установи влиянието на условията на получаване, състоянието на образците и фазността им. Именно наблюдаването на фазовия състав на образеца има значение за изясняване на фазовата диаграма на дадена система.

Например микроструктурата на системата от типа, показан на фиг. 16а при температура 200°C има следният вид - фиг. 16б.

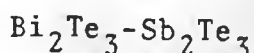


Фиг. 16. а/ Диаграма на състоянието на двуконпонентна система с една евтектика; б/ Общ вид на микрошлифовете на същата двуконпонентна система

Обозначението за изследване на микроструктурата при 200°C означава, че образецът е държан на отвърщане при температура 200°C за установяване на фазовото равновесие на системата при тази температура.

Лабораторна работа № 24

ИЗСЛЕДВАНЕ НА МИКРОСТРУКТУРАТА НА ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА



Задачи за изпълнение

1. Да се извърши наблюдение на микроструктурата на синтезираните сплави при увеличение 200 и 600 пъти, като се скицират наблюдаваните структури.

2. Да се проведе химическо разяждане на повърхността на шлифа и да се обясни на какво се дължи различната разтворимост на отделните зърна.

3. Да се опише характерът на кристализация на сплавите от изследваната система.

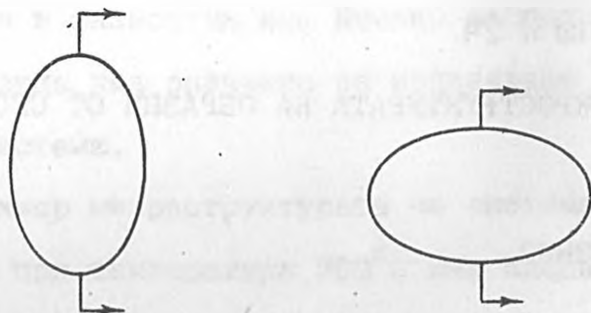
Опитна апаратура и необходими материали

Шлиф от синтезирания материал, металографски микроскоп, пособия за шлайфане, азотна и винена киселина.

Начин на работа

За да има оптимални резултати от провеждането на микроструктурния анализ, много важно е да се подбере подходящ обект от слитъка за изследване. Тъй като обикновено се изследват образци, които са подложени на отвърщане за определено време, има се пред вид положението на пробата по време на отвърщането ѝ в пешта – взима се съответно вертикална проба – (парче от дългата

ос) или хоризонтална проба - (парче от късата ос) - фиг. 17, но във всички случаи се взимат проби от местата с оптимална скорост на кристализация.



Фиг. 17. Снемане на хоризонтална и вертикална проба

Приготвя се шлиф по методика, описана в лабораторна работа № 23. Повърхностното разяждане се провежда с реагент, зададен от ръководителя на упражненията. Готовата за наблюдение проба се поставя в металографския микроскоп. Той позволява да се наблюдават при увеличение непрозрачни тела в отразена светлина. По тази причина много важно е шлифът да бъде много добре полиран, за да отразява добре и да се получи ясен образ за наблюдение.

Методиката за работа с металографски микроскоп е дадена в лабораторна работа № 23.

При възможност наблюдаваната микроструктура се снима с фотоапарат или се скицира за протокола, за да се създаде цялостна картина за диаграмата на състояние на изследваната система от работата на студентите върху различни състави.

Резултати за отчитане

1. Фотографска снимка или скица на наблюдаваната микро-структура.
2. Протокол, в който накратко са описани целта на микро-структурния анализ, методиката на работа и резултатите от разработването на зададения проблем.

Литература

1. Е.В. Панченко - Лабораторная металлография, Москва, изд. "Металлургия", 1965.
2. Б.Ф. Ормонт - Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Москва, изд. "Высшая школа", 1968.
3. Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт - Материаловедение, Москва, изд. "Металлургия", 1983.

5. Определяне на микротвърдостта на полупроводниковите материали

Измерването на твърдостта на различните материали е едно от най-леките и бързо изпълними механични изпитания. Като се използва то, може да се осъществи бърз и точен контрол на качеството на изделията и материалите, а също така да се проведат многобройни физико-химични изследвания, свързани с разпознаване на веществата и изучаване на техните свойства и структурни превръщания.

Твърдостта зависи от свойствата на изследвания материал, но също така в голяма степен влияе и методиката на определянето ѝ. В най-общия случай твърдостта е интегрално свойство, което се определя от много механични характеристики на твърдото тяло (пластичност, граница на пълзгарината, здравина и др.). Поради

това подборът на такива условия за измерване, при които получените резултати еднакво ще зависят от едни и същи основни характеристики на материала е особено важен.

Под микротвърдост се разбира твърдостта на материала в неговия микроскопичен обем. Методът на определянето на микротвърдостта добре се съчетава с микроскопското определяне на строежа на материала. Той се прилага широко не само за контрол на материалите, но и като средство за изследването на фазовите и структурните превръщания. Такова изследване най-добре може да се извърши чрез измерване на микротвърдостта на отделните структурни съставки.

В лабораторната практика най-широко приложение е получило определянето на микротвърдостта чрез натиск. В резултат на натиск с достатъчно голямо тегло, повърхностните слоеве на материала, намиращи се под острието и близо до него търпят пластична деформация. След снемането на товара остава отпечатък. Особеностите на произтичащата при това деформация се заключават в това, че тя протича само в малък обем, заобиколен от недеформиран материал. При тези условия възниква преди всичко допирателно напрежение, а частта на напреженията на опън е незначителна в сравнение с получаваните при други видове механични изпитания.

Преимствата на измерването на микротвърдостта по този начин са следните:

1. Измерването на микротвърдостта по техника на изпълнение е много по-просто, отколкото определянето на здравината, пластичността и вискозитета. То се изпълнява бързо – обикновено за няколко десетки секунди и не изисква трудоемка подготовка на площадката за определянето ѝ.

2. Измерването на микротвърдостта обикновено не воли до

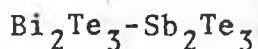
разрушаване на образца и той може след определеното да се използва по своето предназначение.

3. Микротвърдостта може да се определя на образци с много малка дебелина, непревишаваща няколко десетки части от милиметра или в микрообемни на материала, а в някои случаи при използване на специална техника може да се определи точно и микротвърдостта на тънки слоеве.

Целта на определянето на микротвърдостта се състои в определяне на твърдостта на отделните зърна, фази и структурни съставки на сплавта. В дадения случай обемът, деформиран от натиска трябва да бъде по-малък от обема (площта) на измерваното зърно, поради което натоварването трябва да бъде малко.

Лабораторна работа № 25

ИЗМЕРВАНЕ НА МИКРОТВЪРДОСТТА НА ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА



Задачи за изпълнение

1. Да се изготви шлиф от синтезирания чрез пряк синтез материал.

2. Да се определи микротвърдостта на пробата.

Опитна апаратура и необходими материали

Микротвърдомер, метални пръстени, дуракрил, шлифовална машина, шкурка марка P180 и P600, парче вълнен плат, паста от двухромен триокис, колба-пръскалка с дестилирана вода, плоско стъкло, вазелин.

Начин на работа

Шлифът, чиято микротвърдост ще се измерва се подготвя по методиката, описана в лабораторна работа № 23, след което

се помещава в микротвърдомера за провеждане на измерването. Принципното устройство на микротвърдомера съвпада напълно с устройството на металографския микроскоп, с изключение на това, че в него има допълнително вградена система за натоварване на пробата.

Първоначално се провежда визуална оценка на обекта за изследване и се избира място за нанасяне на отпечатъка. Тази операция изисква пълно отчитане на влиянието на всички фактори, свързани с особеностите на изследвания материал, а също формата, размера и относителното разположение на изследваните фази и структурни съставляващи. Простотата на провеждане на самото измерване на микротвърдостта в техническо отношение може да доведе до заблуждение и недооценка на цялата предстояща работа по подготовката на самия образец и избор на мястото за нанасяне на отпечатък. Методът за измерване на микротвърдостта е много чувствителен към различните фактори, оказващи влияние върху крайните резултати от изследването. Винаги преди започване на измерванията се прави избор на товара, който ще бъде използван за тях. С увеличаване на товара нараства размера на отпечатъка. Установено е, че с увеличаване на големината на отпечатъка относителната грешка, която се допуска намалява. Трябва да се отбележи, обаче, че размерът на изучаваните кристали и структурни съставляващи на всяка фаза ограничават нарастването на прилаганите натоварвания и получаваните при това отпечатъци. Понякога увеличаването на товара води до разрушаване на изследваните структурни съставляващи и прави измерването невалидно. Освен това при по-големи натоварвания много силно влияние върху крайния резултат оказва скоростта на натоварване и продължителността му. Като се вземе пред вид казаното по-горе, следва работният товар да се определя внимателно по опитен път. Правилност-

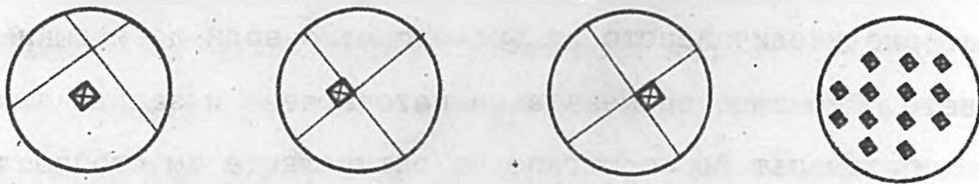
та на резултата, получен при измерване на микротвърдостта много зависи от скоростта, с която се извършва изследването. Трябва да бъдат определени времената на натоварване, задръжка и снемане на товара. Времето на снемане на товара е сравнително най-малко. Изменението на продължителността на другите два стадия при измерването оказва съществено влияние върху крайните резултати. Увеличението на скоростта на натоварване води до намаление на отчетените стойности на микротвърдостта. В случая деформацията настъпва не само под статическото действие на товара, но и под прибавящото се към него динамическо действие. Последното се дължи на проявяващата се съставяща на кинетичната енергия. Вследствие на голямата деформация отпечатъкът се увеличава и измерените стойности на микротвърдостта намаляват. При задръжка под натоварване увеличаването на времето също води до грешки в измерването. Ето защо времената на натоварване и задръжка се избират по опитен път до достигане на оптималните им стойности. Например опитно е установено, че при товар 50 гр, оптималното време за натоварване е 10 сек и времето за задръжка на товара е 15 сек.

2. Последователността на измерването е следната: Изпитваният образец се поставя на предметната масичка на микроскопа и се избира мястото за нанасяне на отпечатъка. След това с помощта на специален механизъм обектът се подава под острието на елмаз, на пирамида. С помощта на специална ръчка става натоварването, задръжката и снемането на товара. След това предметната масичка се връща в първоначалното положение и се измерва дължината на диагонала на получения отпечатък. Това става с помощта на окуляр-микрометър. С помощта на микрометричните винтове за координатно изместване на предметната масичка като наблюдаваме в окуляра отпечатка /фиг. 18а/, той винаги се поставя в левия ъгъл

на осния кръст /фиг. 18б/. С помощта на обект-микрометъра осният кръст се придвижва към другия край на отпечатъка /фиг. 18в/. Придвижването трябва да става винаги по един и същи начин. От скалата на обект-микрометъра се отчита дължината на диагонала. Скалните деления /N/ се умножават по големината на едно скално деление в микрони /с/ и получаваме дължината на диагонала в микрони:

$$d = c \cdot N$$

/с/ при обектив с апертура $A = 0,65$, какъвто е случая с микротвърдомера ПМТ-3, е равно на 0,3 микрона.



Фиг. 18. Разположение на отпечатъка: а/ след нанасянето му; б/ подготовка за измерването; в/ измерване на диагонала на отпечатъка; г/ последователност на нанасяне на отпечатъците.

Микротвърдостта се определя по формулата

$$H_{\mu} = \frac{P}{F} = \frac{2 \cdot P \cdot \sin \alpha / 2}{d^2} = \frac{1854 \cdot P}{d^2} \text{ (кг/мм}^2\text{)}$$

където P - тегло на товара /кг/

d - диаметър на отпечатъка /мкм/

F - околна повърхнина на отпечатъка /в мм/

α - ъгъла при върха на пирамидата.

С оглед получаването на по-точни резултати се прибегва до статистическо определяне на микротвърдостта, като за целта

се правят минимум 10 измервания по двата диагонала на осния кръст /фиг. 18г/. Резултатите се подреждат по следния начин в следната таблица:

№	P	d	d ²	H _μ	H _μ ^{ср}	ΔH _μ ²
---	---	---	----------------	----------------	------------------------------	------------------------------

Тъй като методът е статистически, определението на грешката става въз основа на разпределението на Гаус по следната формула:

$$H_{\mu}^{\text{ср}} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} H_{\mu}^i$$

където n - брой на измерванията

H_μⁱ - резултат от i-тото измерване.

Математическата обработка на резултатите може да се извърши с ЕИТ като се приложи програма от курса по математическо моделиране.

Резултати за отчитане

1. Изготвя се протокол, в който накратко се описва характера на изследването и методиката на измерване.
2. Дават се експерименталните резултати с изчисляване на грешката, като се правят изводи относно стойностите на микротвърдостта на отделните фази (ако има такива), като се има предвид състава на конкретната проба.

Литература

- 1: Б.Ф. Ормонт - Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Москва, Изд. "Высшая школа", 1968 г.
2. В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович - Микротвердость металлов, Москва, Изд. "Металлургия", 1969 г.
3. Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт - Материаловедение, Москва, Изд. "Металлургия", 1983 г.

6. Определяне на плътността

Плътността е една от важните характеристики на веществата. Тя дава много ценна информация при построяването на диаграмата на състоянието, тъй като изменението ѝ следва законите на взаимодействие на участващите в системата компоненти. Съществуват различни методи за определянето ѝ, най-разпространени от които са пикнометричният и хидростатичният. Предмет на практическата работа ще бъде запознаването с хидростатичния метод. При него може да се определя плътността на различни по големина късчета от веществата или те да бъдат в раздробен вид. Колкото размерите им са по-големи, толкова омокрянето е по-добро, в резултат на което определението е по-точно и по-надеждно. Когато се работи с подходящи органични течности и въздухът от системата се изпомпа, добри резултати се получават и при диаметър 0,1 мм на частиците. Изследваният материал трябва да има приблизително еднаква едрина на зърната от най-едрата фракция. За точността на метода значение има и средата, в която се извършва изследването. Тя трябва най-добре да го омокря, за да не се образуват въздушни мехурчета около него. В практиката обикновено се избягва употребата на вода, въпреки, че тя добре омокря голяма част от веществата, но при нея точността е малка, защото трептенията на везната бързо затихват и се постига точност $\pm 0,0005$, а в органичните течности почти не се получава разлика с тегленето на въздух.

Най-често употребяваните среди са спирт, керосин, бензол, ксилол, тетрахлорметан, йодбензол и др. По принцип колкото по-голямо е относителното тегло на използваните течности и размерите на частиците и колкото е по-малко относителното тегло на образеца, толкова точността е по-голяма. Под една критична стойност на плътността на течността и едрината на частиците, грешка-

та се увеличава изключително много. По тази причина в някои случаи се използват течности с относително тегло, съизмеримо с относителното тегло на образеца, но работата в този случай се затруднява много поради необходимостта да се създаде точно определено разреждане на течността.

Грешката на измерването може да се представи в следния вид:

$$\Delta D = \frac{D}{D_T} \Delta D_T + \frac{D}{m} \Delta m + \frac{D^2}{mD_T} \Delta V$$

където m е теглото на изследваното вещество

D е специфичното тегло на изследваното вещество

D_T е относителното тегло на течността

ΔV , Δm , ΔD , ΔD_T са съответно грешки на определянето на съответните величини. Δm се получава от грешката в тегленето на празната кошничка на въздух и е от порядъка на $\pm 0,0002$ до $0,0001$ г

ΔD_T при работа с органични течности може да се приеме за равно на $\pm 0,001$.

ΔV се получава от грешката в тегленето на празния съд на въздух $|\Delta P|$ и в течност $|\Delta P_T|$ и съда с веществото на въздух $\Delta P_{\text{обр.}}$ и в течност $\Delta P_{\text{обр.т.}}$. Ако се използва органична течност ΔP_T и $\Delta P_{\text{обр.т.}}$ може да се приемат за равни на $\pm 0,0002$ и тогава

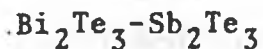
$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta P + \Delta P_T + \Delta P_{\text{обр.}} + \Delta P_{\text{обр.т.}} = \\ &= 0,0001 + 0,0002 + 0,0001 + 0,0002 = 0,0006 \end{aligned}$$

При теглене във вода ΔP_T и $\Delta P_{\text{обр.т.}}$ са съответно $\pm 0,0005$ и $\Delta V = 0,0001 + 0,0005 + 0,0001 + 0,0005 = 0,0012$.

От друга страна ΔP при работа с вода се взема обикновено от таблици за съответната температура и тогава грешката зависи само от точността на измерването на температурата. В този случай грешката не е по-голяма от $\pm 0,0001$, но трябва да се имат предвид другите особености на тегленето във водна среда.

Лабораторна работа № 26

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПЛЪТНОСТТА НА ОБРАЗЕЦ ОТ СИСТЕМАТА



Задачи за изпълнение

1. Да се определи плътността на образеца от системата $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, като се изчисли и средната квадратична грешка на измерването.

Опитна апаратура и необходими материали

Кошничка от платина и платинова тел за закачане на кошничката; поставка за чашата във везната, полумикро везна, чаша от 400 мл широка, чаша от 600 мл - широка, вакуумна сушилня, толуол, парченце от германиев монокристал.

Начин на работа

За определяне плътността на образеца е необходимо да се определят величините:

P - тегло на празната кошничка

$P_{\text{обр.}}$ - тегло на кошничката с образеца в нея на въздух

$P_{\text{т}}$ - тегло на празната кошничка в течността

$P_{\text{обр.т.}}$ - тегло на кошничката с образеца в течността

$D_{\text{т}}$ - специфично тегло на течността

$m = P_{\text{обр.}}$ - P - тегло на образеца на въздух

$m_{\text{т}} = P_{\text{обр.т.}}$ - $P_{\text{т}}$ - тегло на образеца в течността.

1. Определяне на теглото на празната кошничка - P - то става като на платинената нишка се закачи кошничката и се претегли. Тази операция се повтаря неколккратно като кошничката се промива и подсушава преди всяко теглене. Взима се средната стойност. Теглото на кошничката се определя преди всяко определение.

2. Определяне на теглото на кошничката с образеца - $P_{\text{обр.}}$ - веществото се внася в кошничката, претегля се общото тегло, от което след това се изчислява $m = P_{\text{обр.}} - P$ (теглото на образеца на въздух).

3. Определяне на теглото на кошничката с образеца в течността - $P_{\text{обр.т.}}$ - при това определяне трябва да сме уверени, че между отделните късчета от образеца не е останал въздух - той се изгонва чрез разбъркване с пинсета или като чашата се постави във вакуумна сушилня. Изпомпването трае 10-15 минути, изчаква се да се темперира и се поставя на везната.

4. Определяне на теглото на празната кошничка в течността - $P_{\text{т.}}$ - кошничката се претегля в течността като се потопи изцяло в нея така, че да е еднакво отдалечена от стените на чашата и се следи да няма въздушни мехурчета около нея.

5. Определяне на плътността на течността - $D_{\text{т}}$ - тя може да се намери в таблици за съответните температури. Тъй като е възможно обаче течността, в която се извършва измерването да промени температурата си по време на работа или да има друга концентрация, най-добре е нейната плътност да се определи спрямо тази на германиев монокристал, за който се знае, че плътността му е $5,34 \text{ г/см}^3$.

След като са определени гореизброените величини, едната от формите за определяне на плътността е:

$$D = \frac{m}{m - m_{\text{обр.т.}}} \cdot D_{\text{т}} \text{ [г/см}^3\text{]}$$

За получаване на по-точни резултати, плътността може да се приведе към плътността на водата при 4°C . В този случай се използва зависимостта:

$$D_{4/V}^t = \frac{m \cdot D_{\text{т}} (Q_{\text{т}} - \lambda)}{m - m_{\text{т}}} + \lambda$$

където Q_T - плътност на водата при температурата на изследването
 λ - тегло на 1 cm^3 въздух - $0,0012 \text{ г}$.

Тази поправка обаче е излишна, защото оказва влияние върху четвъртия знак на резултата, който при дадената методика не е напълно сигурен.

Резултати за отчитане

1. Представя се протокол, в който накратко е описана методиката и начинът на работа. Резултатите се нанасят в таблица, в която се дават данните от всяко измерване.

2. Изчислява се средната квадратична грешка като се използва програма от курса по Математическо моделиране.

Литература

1. Э. Бонштедт-Куплецкая - Определение плотности минералов, Москва, изд. "Наука", 1963.

7. ПОСТРОЯВАНЕ НА ДИАГРАМИ НА СЪСТОЯНИЕ

Основен метод за построяване на диаграмата на състояние на дадена система е диференциално-термичният анализ /ДТА/. В координати: температура - състав за всеки състав се нанасят получените данни от кривите на нагряване и кривите на охлаждане. Получените точки се свързват с линия, като кривите на охлаждане описват ликвидус-линията, а кривите на нагряване - солидус-линията.

Най-напред се отбелязват на диаграмата всички едновариантни равновесия и после всички изотермични хоризонтали. При чертане на диаграмите на една двукомпонентна система да се имат пред вид следните принципи:

1. Еднофазните области се допират една до друга само в ед-

на точка, т.е. в точката на конгруентно превръщане и никога по гранична линия. Това условие изисква изясняване на вида на фазите, което става въз основа на микроструктурата, микротвърдостта и плътността, а също така и с помощта на шрих-рентгенограмите. Само термичен анализ не е достатъчен за правилното построяване на диаграмата.

2. Две еднофазни области се отделят една от друга чрез двуфазна област, състояща се от тези фази. Това трябва да се докаже чрез микроструктурата, или друг подходящ метод.

3. От всяка трифазна изотерма задължително изхождат три двуфазни области, т.е. от всяка изотерма на трифазната реакция изхождат 6 гранични линии. (Да се изследват фазите!).

4. Две трифазни изотерми могат да бъдат съединени с двуфазни области при условие, че има две фази, които са общи за двете трифазни равновесия.

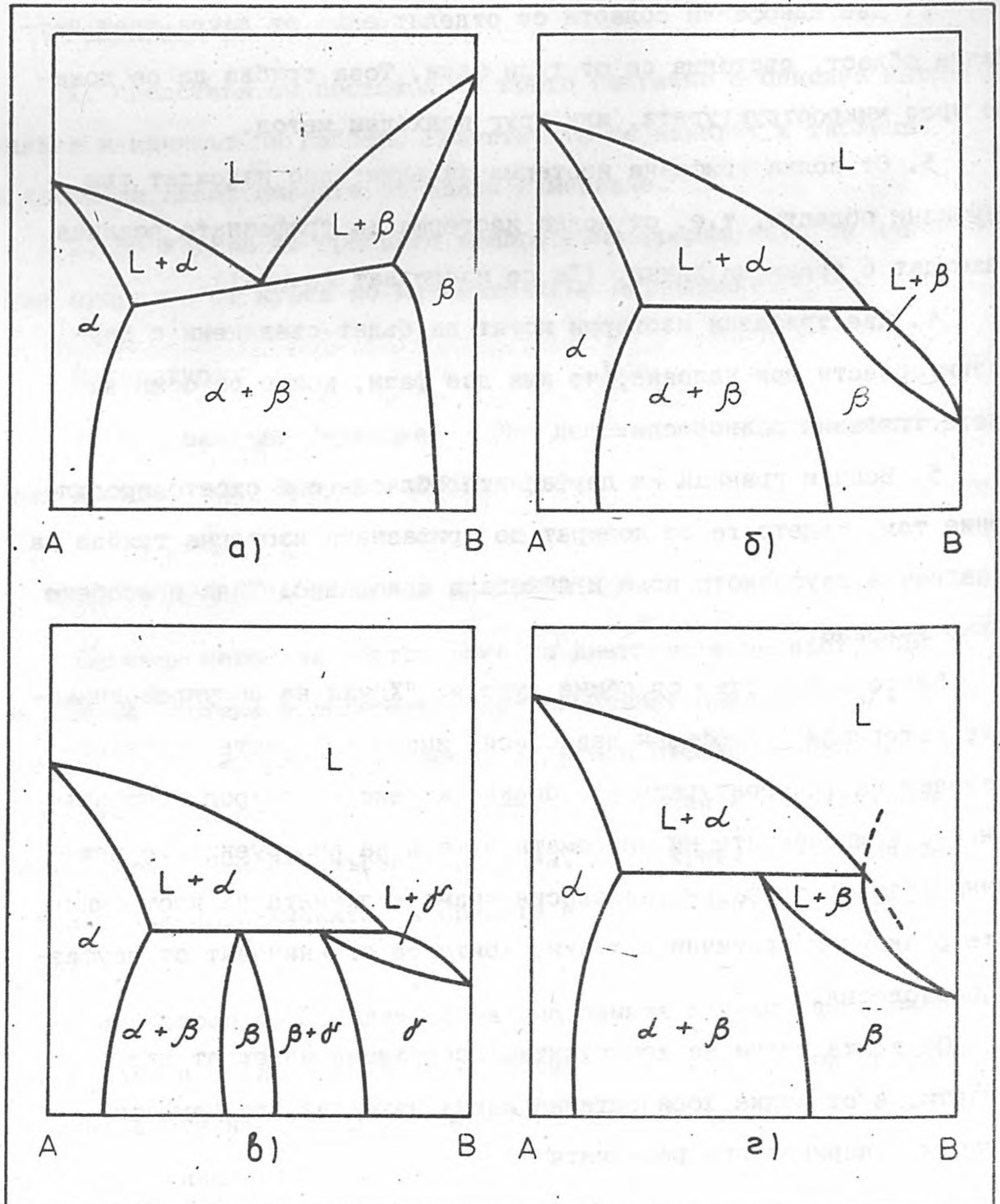
5. Всички граници на двуфазните области при своето продължение там, където те се допират до трифазната изотерма трябва да попаднат в двуфазното поле и никога в еднофазно. Това е особено важно условие.

Както е известно от общия курс по "Химия на полупроводниковите материали" еднофазни равновесия имаме в точките, съответстващи на температурата на топене, кипене и алотропно превръщане на компонентите на системата и тези на конгруентните междинни фази, а трифазни равновесия имаме в линията на изотермичните реакции и критичните точки, които се ограничават от двуфазни равновесия.

От всяка точка на конгруентно превръщане изхождат двуфазни области, а от всяка хоризонтална линия изхождат три двуфазни области. Например при реакцията



Когато правилно се отбележат границите на двуфазните области, а това става с помощта на допълнителните към ДТА методи: рентгенофазов анализ, микроструктура, микротвърдост, тогава не е трудно да се прекарат двуфазните линии. Следва границите на фазите да се чертаят така, че тяхното продължение да попада в двуфазна област.



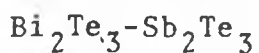
Фиг. 19. Грешно построени диаграми на състояние

На фиг. 19а, б, в са показани грешно построени диаграми. Грешни са защото при първата, фиг. 19а, изотермата не е хоризонтална (абсурд!), едновариантните равновесия като изотермични дават хоризонтална линия. При втората - областта β по реакцията $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ не съответствува на еднофазно равновесие, защото β -фазата се допира в "точка" в изотермичната хоризонтала, не в "интервал", както изисква правилото. При третия случай 4 фази се намират на тривариантна хоризонтала, също грешка.

Следва да се обърне внимание на факта, че металографският и рентгенофазовият анализ дават границите само между твърдите фази. Чрез ДТА се получават ликвидус и солидус-линиите и може да се получи общо указание за разположението на фазите и едновариантните равновесия в системата, но те трябва да се доуточнят. При големи преохлаждания на системата или прегряване или при малки стойности на топлинния ефект, ДТА дава неудовлетворителни резултати. Особено силно това се наблюдава при евтектоидните превръщания. Двувариантните фазови превръщания в твърдо състояние (напр., тези свързани с криви на разтворимост) рядко дават забележими ефекти на кривите на нагриване и охлаждане. За определяне на тези граници се използват други методи: металографски, рентгенографски и др.

Лабораторна работа № 27

ПОСТРОЯВАНЕ НА ДИАГРАМАТА НА СЪСТОЯНИЕ НА СИСТЕМАТА



Необходими изходни данни

Данните от ДТА, рентгенофазовият и микроструктурен анализ, данни за плътността и микротвърдостта на всеки образец от тази система.

Начин на работа

Най-напред се очертават кривите на ликвидус и солидус-линията и след това изотермичните хоризонтали по данни на ДТА. Обсъждат се останалите ефекти, като се очертават еднофазните и двуфазни области по данни на ДТА. Доуточняват се чрез останалите методи. Прави се проверка въз основа на гореописаните принципи за правилно построяване на диаграмите.

Резултати за отчитане

1. Графическо представяне на фазовата диаграма на системата $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$
2. Протокол описващ мотивите за начертаване на този тип диаграма и преценка на получените данни от предходните упражнения (от № 22 до № 26) с оглед на достоверността на така построената диаграма на състояние.

Литература

1. З. Бойчева-Младенова - Химия на полупроводниковите материали. Изд. Техника, С., 1979.
2. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд. Высшая школа, М., 1968.
3. Ф. Райнз. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. Изд. "Гос. научно-техн. изд. литерат. по черной и цветной металлургии, М., 1960.

формат—59/84,16

тираж 585

печатни коли 9.25

поръчка 533

Печатна база към МНП