

Аморфни полупроводници – неорганични стъкла и органични полупроводници

Полупроводникови свойства се проявяват не само в кристални, но и в аморфни съединения. Такива са неорганичните стъкла и органичните полупроводници.

Неорганични стъкла

Стъклата са особен вид аморфни вещества. Те притежават механични свойства сходни с тези на твърдите кристални вещества. За разлика от кристалните, в стъклообразните полупроводникови материали няма примесна електропроводимост, т.е. примесите в тези материали не могат да бъдат нито донори нито акцептори. Но примесите могат да повлияят на отклонението от стехиометричния състав на полупроводниковия материал, което води до изменение на неговите електрофизични свойства.

Стъклообразните полупроводникови материали се характеризират с разориентирана структура и ненаситени химически връзки. В пространствената кристална решетка на такива материали има ковалентно свързани атоми и полярни групи йони. Връзката между атомите се осъществява от краткочдействащите Ван дер Валсови сили.

Полупроводникови свойства имат както кислородосъдържащите стъкла, така и безкислородните халкогенидни стъкла.

Кислородосъдържащите стъкла се получават чрез свързване на метални окиси, например ванадий – фосфорни стъкла от типа $V_2O_5-P_2O_5-ZnO$. Безкислородните халкогенидни стъкла се получават при свързване на халкогенидите (сяра, селен, телур) с елементи от 2, 4, 5 групи на Периодичната таблица на Менделеев, например $As_2Se_3-AsJ_3$.

Стъклообразните полупроводникови материали все още не са добре изучени и нямат широко промишлено приложение.

Органични полупроводници

Полупроводниковите свойства на органичните съединения са открити през 1906 год. Най-напред е установена фотопроводимост на органични багрила. След това е установено, че органичните полупроводници имат същата температурна зависимост на проводимостта, както и неорганичните. Обаче органичните полупроводници доста се отличават от типичните полупроводници – германий и силиций. Те имат в структурата си твърди органични полупроводникови ароматни пръстени със спрегнати връзки. Подвижността на носителите на заряд е с няколко порядъка по-ниска от тази на германия. При много съединения при ниски температури не се наблюдава примесна проводимост. Полупроводниковите свойства се съчетават с еластичността, способността за образуване на филми и влакна. Органичните полупроводници са високоиздръжливи материали.

Процесът на проводимост се определя от движението на носителите на заряд вътре в молекулата на веществото и от преходите им от молекула на молекула. При стайна температура за нискотемпературните съединения специфичното съпротивление е от 10^{10} Ом.см до 10^{16} Ом.см, а за високотемпературните - от 10^5 Ом.см до 10^9 Ом.см.

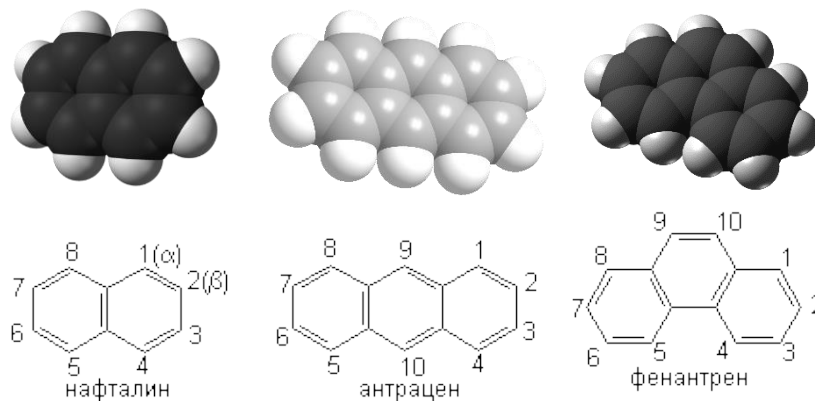
Фотопроводимостта нараства с увеличаване на осветеността и температурата и има определен спектрален характер.

При внасяне на кислород електропроводимостта може да нараства или да намалява.

Всички органични твърди полупроводникови материали се делят на пет групи: молекулни кристали, молекулни комплекси, металоорганични комплекси, полимерни полупроводници, пигменти.

Молекулните кристали са полициклични нискомолекулни ароматни съединения. Те имат кристалност и ароматни пръстени със спрегнати двойни връзки.

Към молекулните кристали се отнасят: антрацен $C_{14}H_{10}$, нафталин $C_{10}H_8$, фенантрен, перилен, коронен, виолантрен, изовиолантрен и фталоциан. Структурата на някои от тях е показана на фиг.1



Фиг.1

Повечето материали от този клас имат дупчеста проводимост. Енергията на активация на носителите на заряд е (1-3) eV. Подвижността на носителите на заряд е ниска $\mu = (0,5-1) m^2/V.s$. Специфичното им електрическо съпротивление е 10^{15} Ohm.cm .

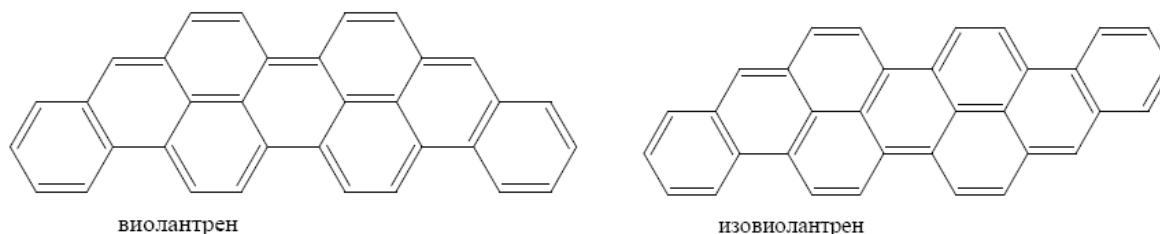
Молекулните комплекси са полициклични нискомолекулни съединения с електронни взаимодействия между молекулите на веществото. Те имат дупчесто-акцепторна проводимост. Едната от молекулите на комплекса е способна да отдава електрон, а другата – да приема, като при предаването на заряда възниква йонна връзка между молекулите. Електропроводимостта на молекулните комплекси е по-голяма от тази на молекулните кристали.

По структура молекулните комплекси са еднородни и слоисти със слоеве n-тип и p-тип.

Еднородна структура имат халогенароматните комплекси. Типичен еднороден молекулен комплекс е виолантрен – йод, в който виолантренът има свойствата на донор, а йодът на акцептор. При увеличаване на концентрацията на йода, ширината на забранената зона се изменя от 0,18 до 0,45 eV. Този материал има дупчеста проводимост.

Слоист молекулярен комплекс е изовиолантрен – калий.

Структурите на виолантрена и изовиолантрена са показани на фиг. 2.



Фиг. 2.

Металоорганичните комплекси са нискомолекулни вещества, чиято молекула съдържа в центъра си атом на метал. Енергията на активация на носителите на заряд е над 1 eV.

Подвижността на носителите на заряд е относително висока $\mu = 10 \text{ m}^2/\text{V.s}$.

Основните носители на заряд са дупките.

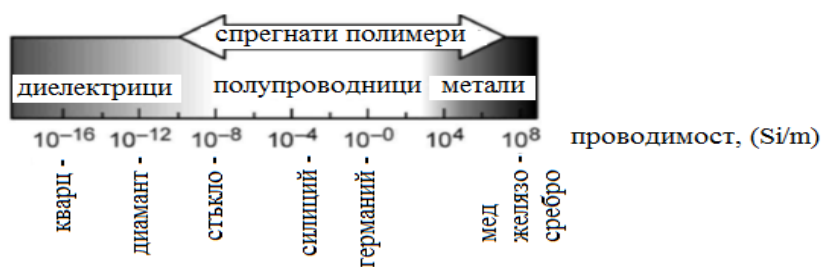
Металоорганичните комплекси могат да полимеризират и имат специфично електрическо съпротивление от 10^9 Ohm.cm до 10^{13} Ohm.cm .

Пример за металоорганичен комплекс е меден фталоцианин $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8(\text{CuPc})$. На негова основа екип от химици и физици от университета в Калифорния са разработили малък и евтин сензорен чип, който може да засече следи от водороден прекис (кислородна вода) (Journal of the American Chemical Society 2008). Това е химикалтът, който се използва в най-често срещаната форма на създадени в домашни условия експлозиви. Такива бомби бяха използвани при атентатите в лондонското метро. Сензорът се явява евтин инструмент и за следене на замърсяване с парите от водороден прекис, изпускани от някои от продуктите, които работниците във фабриките използват.

Сензор се състои от тънки филми от кобалтов и меден фталоцианин, за да отчита безгрешно дали около него се намира водороден прекис. Сензорът работи като следи променливостта на електропроводимостта, използвайки тънки метални филми “фталоцианини”. При излагане на водороден прекис, филмите се държат по различен начин, в зависимост от използвания метал. Филмите, направени от кобалтов фталоцианин, отчитат намаления в електрическия поток, докато тези, направени от мед или никел, показват увеличения.

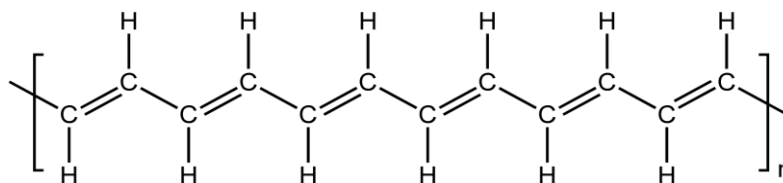
Полимерните полупроводници са материали с дълги спрегнати вериги (линейни молекули с редуващи се единични, двойни и/или тройни връзки) и сложен физико-химичен строеж. Проводимостта им се осигурява от изместването на електрони, които се движат по протежение на макромолекулни вериги със спрегнати връзки.

Нобеловата премия по химия през 2000г. е присъдена на американския физик Алан Хигер и химиците А. Макдиармид (САЩ) и Х. Ширакава (Япония) за откриването и изследването на електропроводящи спрегнати полимери. Те са показали, че при определени условия спрегнатите полимери могат да имат проводимост близка до металната – фиг. 3.



Фиг. 3. Проводимост на спрегнати полимери.

Типичен пример на спрегнати полимери е полиацетиленът (ПА) - $(\text{CH})_n$, показан на фиг. 4, който има свойства на полупроводник.



Фиг. 4. Полиацетилен

Най-напред ПА е бил получен като черна непроводяща пудра, а през 1974г. Ширакава пръв е получил филм от ПА с метален блясък, който е бил непроводящ. През 1977г. един от студентите на Хигер е наблюдавал увеличаване на проводимостта на ПА на 7 – 9 порядъка при неговото окисление в пари на йода (брома или хлора). По аналогия с полупроводниците този процес на окисление е наречен легиране.

За обяснение на процесите на проводимост в ПА е създаден модел, в който проводимостта е свързана не с движението на внесените йони между полимерните вериги, а с движението в полимерните вериги на някакви заредени частици (образувани от зарядите, индуцирани от легиращите примеси) – солитони и полярони – способни свободно да се преместват по веригата.

Солитоните са структурно устойчиви единични вълни, които се разпространяват в нелинейна среда. Солитоните са вълни, които проявяват свойства на частици. Затова те са квазичастици. При взаимодействие с друг солитон или с други трептения или частици, те не се разрушават, а продължават движението си, запазвайки структурата си непроменена.

Поляроните са квазичастици в кристалите, които са създадени, за да обяснят взаимодействието на електроните и атомите в твърдите тела. Поляронът се състои от електрон и съпровождащото го поле на еластична деформация на твърдото тяло, която може да се моделира като облак фонони.

За разлика от електроните и дупките, тези частици нямат спин (солитони и биполярони) и имат по-малка скорост на преместване. Обемната проводимост на тези материали е ограничена от това, че заредените частици трябва да прескачат от една верига на друга (интерсолитонни скокове). Обаче при близко взаимно разположение на веригите (изпънат ПА) обемната проводимост може да бъде близка до проводимостта на медта при 300 К.

Легираните полимери се използват в наши дни за различни антистатични покрития, в литографските процеси, като проводяща сърцевина в силиконовите проводници и др. При електрохимически легираните полимери процесът на легиране може да се управлява от външното напрежение, което се използва за създаване на леки акумулаторни батерии. Те имат полупроводникови свойства, в тях може да се инжектират носители на заряд от електродите. Вече е създаден напълно полимерен (значи много еластичен) полеви транзистор, но поради малката подвижност на носителите $\mu = (0,01-0,5) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, той има ограничен диапазон на работни честоти (до 100 kHz). Разработени са напълно полимерни интегрални схеми, които в някои случаи могат да заменят силициевите микросхеми, например в кодираните електронни ключалки.

Разработени са и полимерни светодиоди (LED). Те обикновено се състоят от проводящ полимер за единия електрод, полупроводников полимер в центъра и полупрозрачен втори електрод. Полимерните LED имат ефективност на преобразуване от 4% до 20%, която е сравнима със съответните параметри на кристалните светодиоди. Те излъчват в целия видим диапазон, LED на основата на полимерни смеси могат да излъчват бяла светлина.

На основата на полимерни LED са разработени и светещи пътни знаци, както и плоски дисплеи в различни прибори.

Една от причините за големия търговски потенциал на полимерните полупроводници освен тяхната гъвкавост е фактът, че те могат да бъдат произведени бързо и евтино и в големи количества.

Пигментите са оцветители, имащи полупроводникови свойства. За тях е характерна голяма енергия на забранената зона и слаба електропроводимост.

Към полимерните пигменти се отнасят: индиго, еозин, пинацианол, радофлавин, родамин, трипафлавин и др. Към природните пигменти се отнасят хлорофил, каротин и др.

Пигментите са полупроводници с електронна или дупчеста проводимост.

Монокристалните и поликристалните органични полупроводници са изходни материали за изготвянето на различни прибори.

Основен критерий за използването на органичните полупроводници е тяхната чистота. Затова им се прави пречистване чрез кристализация от разтвор, сублимация, хроматография от разтвор или от пара и зонно пречистване.

Органичните полупроводници се използват за изготвяне на терморезистори с висока температурна стабилност на пиезоелемента, резонансни кръгове в интегрални схеми, радиационни дозиметри, детектори на инфрачервено излъчване, фоторезистори, квантови генератори, тензодатчици с висока чувствителност.

Приборите, изготвени на основата на органичните полупроводници, се отличават с висока механична устойчивост и издръжливост при тропични климатични условия, при повишени вибрационни и ударни натоварвания. Например такива терморезистори могат да се използват за контрол на температурния режим във вибрационни установки.