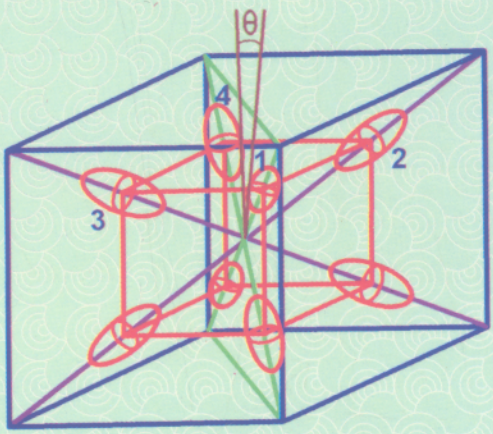
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
PHÙNG HỒ, PHAN QUỐC PHÔ

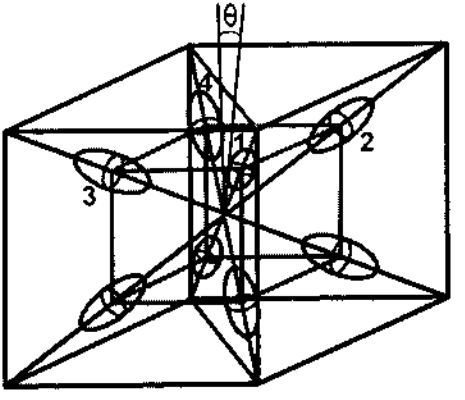
GIÁO TRÌNH
VẬT LIỆU BÁN DẪN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
PHÙNG HỒ & PHAN QUỐC PHÔ

GIÁO TRÌNH
VẬT LIỆU BÁN DẪN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Hà Nội - 2008

LỜI NÓI ĐẦU

Vật liệu ở thể rắn chia ra làm ba loại: điện môi, bán dẫn và vật dẫn (kim loại). Muốn định nghĩa chính xác ba loại vật liệu này nói chung và vật liệu bán dẫn nói riêng phải dựa trên cấu trúc vùng năng lượng của điện tử trong các vật liệu đó.

Tạm thời chúng ta đưa ra một định nghĩa đối với vật liệu bán dẫn dưới dạng những đặc điểm chính của vật liệu này: bán dẫn có điện trở suất nằm giữa điện trở suất của kim loại (cỡ $10^{-3}\Omega$.cm) và điện trở suất của điện môi (cỡ $10^{9}\Omega$.cm). Bán dẫn tinh khiết có hệ số nhiệt điện trở âm, nghĩa là khi nhiệt độ tăng điện trở suất của bán dẫn tinh khiết giảm. Điện trở suất của bán dẫn phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ tạp chất, nhiệt độ cũng như những tác động bên ngoài như chiếu sáng, điện trường, từ trường... Vật liệu bán dẫn được biết đến từ rất lâu, năm 1874 Braun đã phát hiện ra tính chỉnh lưu dòng điện của tiếp xúc kim loại với tinh thể sulfua kim loại (như quặng pyrit đồng), một loại tinh thể bán dẫn. Từ đó đến nay vật liệu bán dẫn là đối tượng nghiên cứu được tập trung chú ý nhiều nhất và càng ngày càng được ứng dụng rộng rãi. Vật liệu bán dẫn thực sự đã làm một cuộc cách mạng trong công nghiệp điện tử cũng như trong nhiều ngành khoa học, kỹ thuật và công nghiệp khác. Trong những thập niên gần đây, những thành tựu về vật liệu bán dẫn đã dẫn đến sự phát triển một lĩnh vực rộng lớn của những linh kiện điện tử, vi điện tử, quang điện tử.

Ngày nay nghiên cứu vật liệu không chỉ là nghiên cứu cấu trúc, các tính chất, công nghệ chế tạo, tạo hình mà còn là nghiên cứu xác định những quy luật và mối quan hệ giữa các yếu tố đó để tiến tới "thiết kế" chế tạo ra những vật liệu bán dẫn có những đặc tính mong muốn. Vì vậy những cán bộ làm việc trong các lĩnh vực vật liệu bán dẫn cũng như ứng dụng chúng cần phải có những hiểu biết tương đối toàn diện, cơ bản về vật liệu bán dẫn.

Để phục vụ công tác đào tạo kỹ sư vật lý chuyên ngành vật liệu điện tử, chuyên ngành khoa học vật liệu và các chuyên ngành khác liên quan cũng như để làm tài liệu giảng dạy cao học, tài liệu tham khảo cho nghiên cứu sinh, cho giảng viên các chuyên ngành liên quan đến vật liệu bán dẫn chúng tôi biên soạn giáo trình vật liệu bán dẫn này.

Nội dung giáo trình được trình bày trong 12 chương, tương ứng 4 đơn vị học trình với thời lượng 60 tiết. Chương 1 trình bày những khái niệm cơ bản về "cấu trúc tinh thể". Chương 2 trình bày sơ lược "những khái niệm, tính chất,

đặc trưng cơ bản của vật liệu bán dẫn". Người đọc có thể tìm hiểu những vấn đề được trình bày trong chương này một cách hệ thống và đầy đủ hơn trong "Giáo trình vật lý bán dẫn" [2] của chúng tôi. Chương 3 giới thiệu tổng quan "phân loại vật liệu bán dẫn". Ở đây giới thiệu tất cả các loại bán dẫn, chúng được phân loại theo các tiêu chí khác nhau, trong đó những loại bán dẫn sẽ không được trình bày chi tiết trong những chương sau này, được trình bày kỹ hơn, chi tiết hơn ở chương 3. Chương 4 giới thiệu tổng quan về "công nghệ nuôi đơn tinh thể". Chương 5 trình bày "các phương pháp xác định thông số của chất bán dẫn". Phần còn lại của giáo trình dành để trình bày các loại vật liệu bán dẫn quan trọng. Nội dung của các chương này gồm các vấn đề: công nghệ chế tạo, cấu trúc tinh thể, cấu trúc vùng năng lượng, những thông số, đặc điểm và ứng dụng của vật liệu bán dẫn. Chương 6 giới thiệu "các bán dẫn nguyên tố", chương 7 giới thiệu nhóm "bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$". Chương 8 giới thiệu nhóm "bán dẫn hợp chất $A^{II}B^{VI}$". Chương 9 giới thiệu các nhóm "bán dẫn hợp chất vô cơ khác" ngoài hai nhóm $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$. Ở đây chú ý đến nhóm bán dẫn hợp chất hai nguyên $A^{IV}B^{VI}$ và các nhóm bán dẫn hợp chất ba nguyên quan trọng. Chương 10 giới thiệu "bán dẫn hợp chất hữu cơ". Chương 11 giới thiệu tổng quan về "bán dẫn vô định hình". Vì đây là loại vật liệu bán dẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ về mặt lý thuyết cho nên trong chương này chúng tôi trình bày tổng quan về cấu trúc vô định hình, cấu trúc vùng năng lượng, tính chất điện, tính chất quang của một số bán dẫn vô định hình, những ứng dụng quan trọng của chúng, đặc biệt nhấn mạnh những ứng dụng của silic vô định hình trong lĩnh vực "điện tử tấm lớn". Chương 12, chương cuối cùng dành để giới thiệu một loại bán dẫn đặc biệt được phân loại không theo tiêu chí thành phần hoá học hay cấu trúc tinh thể mà theo kích thước của cấu trúc thành phần, đó là "bán dẫn thấp chiều".

Đây có lẽ là "giáo trình vật liệu bán dẫn" đầu tiên bằng tiếng Việt, các tác giả đã gặp không ít những khó khăn về kiến thức, kinh nghiệm cũng như tài liệu tham khảo. Vì vậy chắc chắn giáo trình còn có nhiều sai sót. Chúng tôi rất mong nhận được sự thông cảm, lượng thứ và đặc biệt là sự chỉ giáo của các vị bậc thầy, các bậc đàn anh, các bạn đồng nghiệp và các bạn độc giả.

Các tác giả xin chân thành cám ơn GS Đàm Trung Đồn đã đọc bản thảo cuối cùng và đóng góp nhiều ý kiến quí báu cho nội dung của giáo trình này.

Các tác giả

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1

CẤU TRÚC TINH THỂ

Chúng ta biết rằng vật liệu bán dẫn là các chất rắn. Chất rắn có thể là đơn tinh thể, đa tinh thể hoặc vô định hình. Vật liệu bán dẫn dưới dạng đơn tinh thể là quan trọng, thông dụng và được nghiên cứu kỹ nhất. Nồng độ nguyên tử trong tinh thể vô cùng lớn, nhưng các nguyên tử được sắp xếp theo một trật tự tuần hoàn đồng nhất. Vì vậy để nghiên cứu tinh thể chúng ta chỉ cần khảo sát một nhóm nguyên tử lân cận nhau như một cấu trúc cơ bản của tinh thể mà khi nhắc lại cấu trúc này một cách tuần hoàn trong không gian ta nhận được cả tinh thể.

Để mô tả và phân loại cấu trúc tinh thể người ta đưa ra những khái niệm về đối xứng tinh thể, xem tinh thể như một mạng các điểm tuần hoàn trong không gian ba chiều, xung quanh các điểm đó là những nhóm nguyên tử đồng nhất được bố trí giống nhau.

1.1. ĐỐI XỨNG TINH THỂ

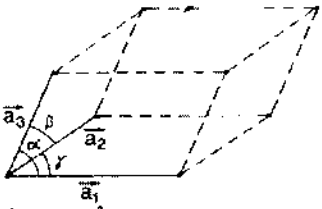
1.1.1. Mạng tinh thể

Để mô tả tinh thể trước tiên chúng ta nói đến mạng điểm (point lattice) như một khái niệm thuần tuý toán học. Mạng điểm là tập hợp các điểm gọi là nút mạng (lattice point) mà vị trí được đặc trưng bởi các vectơ toạ độ $\vec{n}$, gọi là vectơ mạng (lattice vectors)

$$\vec{n} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1\text{-}1)$$

trong đó n_1, n_2, n_3 là những số nguyên bất kỳ, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ là ba vectơ không cùng nằm trên một mặt phẳng được gọi là ba vectơ cơ sở (primitive vectors). Từ ba vectơ cơ sở có thể dựng được một hình hộp có các cạnh từng đôi song song và dài bằng chúng, hình hộp này gọi là ô mạng nguyên thuỷ (primitive cell). Ô mạng nguyên thuỷ chỉ có các nút mạng ở các đỉnh, vì mỗi nút mạng

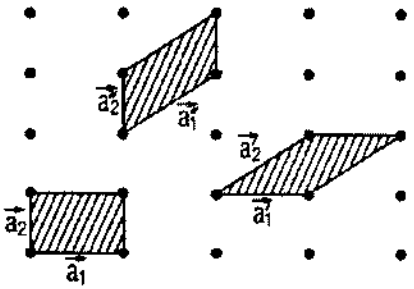
ở đỉnh là nút chung cho 8 ô liền kề nhau cho nên mỗi ô nguyên thuỷ chỉ chứa một nút mạng. Trên hình 1-1 biểu diễn một ô nguyên thuỷ của mạng điểm ba chiều.



Hình 1-1: Ô nguyên thuỷ của mạng điểm ba chiều.

Do tính tuần hoàn, nếu ta tịnh tiến một ô nguyên thuỷ theo các vectơ mạng $\vec{n}$ khác nhau, ta sẽ nhận được toàn bộ mạng điểm.

Chúng ta cũng có thể đưa ra khái niệm mạng điểm một chiều (linear lattice) được đặc trưng bởi vectơ mạng $\vec{n} = n_1\vec{a}_1$ và mạng điểm hai chiều (hay mạng phẳng) (plane lattice) được đặc trưng bởi các vectơ mạng $\vec{n} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$. Đối với mạng điểm hai chiều và ba chiều chúng ta có thể chọn nhiều ô mạng nguyên thuỷ khác nhau đặc trưng cho một mạng, tuy nhiên thể tích của các ô nguyên thuỷ đặc trưng cho cùng một mạng đều bằng nhau. Ví dụ trình bày ở hình 1-2 đối với mạng chữ nhật hai chiều minh họa nhận xét trên.



Hình 1-2: Ba ô nguyên thuỷ khác nhau đặc trưng cho mạng chữ nhật hai chiều có diện tích bằng nhau.

Trong mạng điểm, những đường thẳng chứa các nút mạng gọi là những đường mạng, những mặt phẳng chứa các nút mạng gọi là mặt mạng.

Bây giờ nếu ta gắn vào mỗi nút mạng một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử được gọi là gốc (basis) của tinh thể thì mạng điểm sẽ trở thành mạng tinh thể. Gốc của tinh thể có thể gồm một nguyên tử hay nhiều nguyên tử cùng loại hay khác loại sắp xếp bao quanh các nút mạng giống hệt nhau. Vì mạng điểm là một mạng tuần hoàn lý tưởng và vô hạn nên mạng tinh thể cũng là một mạng tuần hoàn lý tưởng vô hạn.

Tinh thể thực cũng có cấu trúc tuần hoàn nhưng khác mạng tinh thể lý tưởng ở những điểm sau: tinh thể thực có kích thước hữu hạn, có thể có những sai hỏng, khuyết tật trong trật tự sắp xếp các nguyên tử, các nguyên tử trong tinh thể không đứng yên tuyệt đối tại các vị trí cân bằng mà dao động xung quanh các vị trí đó.

1.1.2. Nhóm điểm tinh thể

Người ta căn cứ vào tính đối xứng của cấu trúc tinh thể để phân loại chúng. Tính đối xứng được thể hiện qua các phép biến đổi đối xứng. Phép biến đổi đối xứng là phép biến đổi khi tác dụng lên tinh thể (nghĩa là thực hiện đối với tinh thể) lại cho một tinh thể trùng với tinh thể ban đầu. Tinh thể xét ở đây là mạng tinh thể lý tưởng vô hạn. Về mặt toán học, người ta chứng minh rằng các phép biến đổi đối xứng có thể hợp thành một nhóm đối xứng, trong đó mỗi phép biến đổi đối xứng là một phần tử của nhóm, phép biến đổi đồng nhất là phần tử đơn vị E của nhóm.

Các phép biến đổi đối xứng như các phép quay xung quanh một trục (với góc quay $\varphi = \frac{2\pi}{K}$), các phép phản chiếu đối xứng qua một mặt phẳng (gọi là mặt phẳng gương) và tổ hợp của hai loại phép biến đổi đối xứng này tạo thành một nhóm đối xứng gọi là nhóm điểm tinh thể. Phần tử của nhóm ứng với phép quay được ký hiệu là C_K, trong đó $K = \frac{2\pi}{\varphi}$, φ là góc quay, K chỉ có thể bằng 1, 2, 3, 4, 6. Phần tử của nhóm ứng với phép phản chiếu được ký hiệu bằng m và hiển nhiên $m.m = m^2 = E$.

Trong một nhóm điểm có thể có cả trục đối xứng và mặt phẳng gương, nếu mặt phẳng gương đi qua trục đối xứng thì phép phản chiếu được ký hiệu là m_v, nếu mặt phẳng gương vuông góc với trục đối xứng thì phần tử ứng với phép phản chiếu được ký hiệu m_h. Khi đó tích của phép quay C_K và phép phản chiếu m_h cũng tạo nên một phép đối xứng được ký hiệu là S_K, $S_K=C_K.m_h$. Phép đối xứng $S_2 = C_2.m_h$ chính xác là phép nghịch đảo ký hiệu là I. Phép nghịch đảo được đặc trưng bởi tâm đối xứng, I là giao điểm của trục bậc 2 và mặt phẳng gương vuông góc với nó. Khi thực hiện các phép biến đổi đối xứng ứng với các phần tử nhóm điểm luôn có một điểm cố định và chính vì thế nhóm đối xứng này được gọi là nhóm điểm tinh thể.

Với các phần tử như trục đối xứng, mặt phẳng gương, trục quay - phản chiếu, tâm đối xứng (tương ứng đã được ký hiệu là C_K, m, S_K, I) có thể dựng nên các nhóm điểm. Người ta chứng minh rằng chỉ có thể có cả thảy 32 nhóm điểm tinh thể, nhóm ít nhất có một phần tử, nhóm nhiều nhất có 48 phần tử. Bảng 1-1 giới thiệu ký hiệu quốc tế, ký hiệu theo Schonflies, các phần tử của nhóm và tổng số phần tử đối xứng của 32 nhóm điểm tinh thể.

Trong ký hiệu quốc tế ở bảng 1-1 của các nhóm điểm có chỉ rõ những phần tử đối xứng chính và vị trí giữa chúng. Các trục đối xứng bậc K được ký hiệu bằng số K, còn trục quay phản chiếu bậc K được ký hiệu bằng $\overline{K}$. Mặt phẳng gương được ký hiệu bằng m, nếu có một số mặt phẳng gương không tương đương với nhau thì ký hiệu bằng một số chữ m tương ứng. Nếu trục bậc K vuông góc với mặt phẳng gương m ta ký hiệu bằng một gạch chéo giữa chúng (K/m). Ví dụ (2/m) là nhóm điểm tinh thể có trục bậc 2 và một mặt phẳng gương vuông góc với trục đó, ($\overline{4}$2m) là nhóm điểm tinh thể có trục quay, phản chiếu bậc 4, một trục bậc hai và một mặt phẳng gương. Từ bảng 1-1 chúng ta thấy có cả thảy 11 nhóm điểm tinh thể chỉ chứa các phép quay gọi là các nhóm quay thuần tuý, đó là: 1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432.

Bảng 1-1: *Ký hiệu và các phần tử của 32 nhóm điểm tinh thể.*

Số TT	*Tinh hệ*	*Ký hiệu quốc tế*	*Ký hiệu Schonflies*	*Các phần tử đối xứng*	*Số phần tử*
1	Ba nghiêng	1	C_1	E	1
2	Ba nghiêng	$\overline{1}$	C_i	E, I	2
3	Một nghiêng	m	C_s	E, m_h	2
4	Một nghiêng	2	C_2	E, C_2	2
5	Một nghiêng	2/m	C_{2h}	E, C_2, I, m_h	4
6	Hệ thoi	2mm	C_{2v}	E, C_2, m'_v, m''_v	4
7	Hệ thoi	222	D_2	E, C_2, C'_2, C''_2	4
8	Hệ thoi	mmm	D_{2h}	E, C_2, C'_2, C''_2, I, m_h, m'_v, m''_v	8
9	Bốn phương	4	C_4	E, $2C_4$, C_2	4
10	Bốn phương	$\overline{4}$	S_4	E, $2S_4$, C_2	4
11	Bốn phương	4/m	C_{4h}	E, $2C_4$, C_2, I, $2S_4$, m_h	8
12	Bốn phương	4mm	C_{4v}	E, $2C_4$, C_2, $2m'_v$, $2m''_v$	8
13	Bốn phương	$\overline{4}$2m	D_{2d}	E, C_2, C'_2, C''_2, $2S_4$, m'_v, m''_v	8
14	Bốn phương	422	D_4	E, $2C_4$, C_2, $2C'_2$, $2C''_2$	8
15	Bốn phương	4/mmm	D_{4h}	E, $2C_4$, C_2, $2C'_2$, $2C''_2$, I, $2S_4$, m_h, $2m'_v$, 2m	16

16	Ba phương	3	C_3	E, $2C_3$	3
17	Ba phương	$\bar{3}$	C_{3i}	E, $2C_3$, I, $2S_6$	6
18	Ba phương	3m	C_{3v}	E, $2C_3$, $3m_v$	6
19	Ba phương	32	D_3	E, $2C_3$, $3C_2$	6
20	Ba phương	$\bar{3}$m	D_{3d}	E, $2C_3$, $3C_2$, I, $2S_6$, $3m_v$	12
21	Sáu phương	$\bar{6}$	C_{3h}	E, $2C_3$, m_h, $2S_3$	6
22	Sáu phương	6	C_6	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2	6
23	Sáu phương	6/m	C_{6h}	E, $2C_6$, C_2, $2C_3$, I, $2S_3$, $2S_6$, m_h	12
24	Sáu phương	$\bar{6}$m2	D_{3h}	E,$2C_6$,$3C_2$, m_h,$3m'_v$, S_3	12
25	Sáu phương	6mm	C_{6v}	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3m'_v$, $3m''_v$	12
26	Sáu phương	622	D_6	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C'_2$, $3C''_2$	12
27	Sáu phương	6/mmm	D_{6h}	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C'_2$, $3C''_2$, I, $2S_6$, $2S_3$, m_h, $3m'_v$, $3m''_v$	24
28	Lập phương	23	T	E, $8C_3$, $3C_2$	12
29	Lập phương	m3	T_h	E, $8C_3$, $3C_2$, I, $8S_6$, 3m	24
30	Lập phương	$\bar{4}$m3	T_d	E, $8C_3$, $3C_2$, 6m, $6S_4$	24
31	Lập phương	432	O	E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_2$, $6C_4$	24
32	Lập phương	m3m	O_h	E, $8C_3$, $3C_2$, $6C'_2$, $6C_4$, I, $8S_6$, 3m', 6m", $6S_4$	48

1.1.3. Nhóm không gian (Fedorov)

Chúng ta thấy rằng phép tịnh tiến theo một vectơ mạng $\vec{n}$ như ở công thức (1-1) cũng là một phép biến đổi đối xứng. Những phép tịnh tiến này tạo thành một nhóm gọi là nhóm tịnh tiến, nhóm tịnh tiến có số phần tử vô hạn. Chúng ta có thể coi những vectơ cơ sở $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ là những vectơ chuyển dời của các phép tịnh tiến cơ bản, mà mỗi phép tịnh tiến nào khác cũng đều là tổ hợp bậc nhất của các phép tịnh tiến cơ bản này. Bởi vậy độ lớn, vị trí tương đối của các vectơ cơ sở hay là dạng của ô cơ bản (tạo thành từ các vectơ cơ sở này) sẽ là đặc trưng cho nhóm tịnh tiến của mạng tinh thể. Người ta chứng minh rằng có thể có 7 quan hệ khác nhau giữa ba vectơ cơ sở

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ nghĩa là có 7 loại ô cơ bản khác nhau. Những mạng tinh thể có cấu trúc cùng ứng với một trong 7 trường hợp trên đây thuộc một tinh hệ. Tinh hệ có tên gọi, thể hiện dạng ô cơ bản và được biểu diễn ở bảng 1-2.

Bảng 1-2: *Bảy tinh hệ có thể*

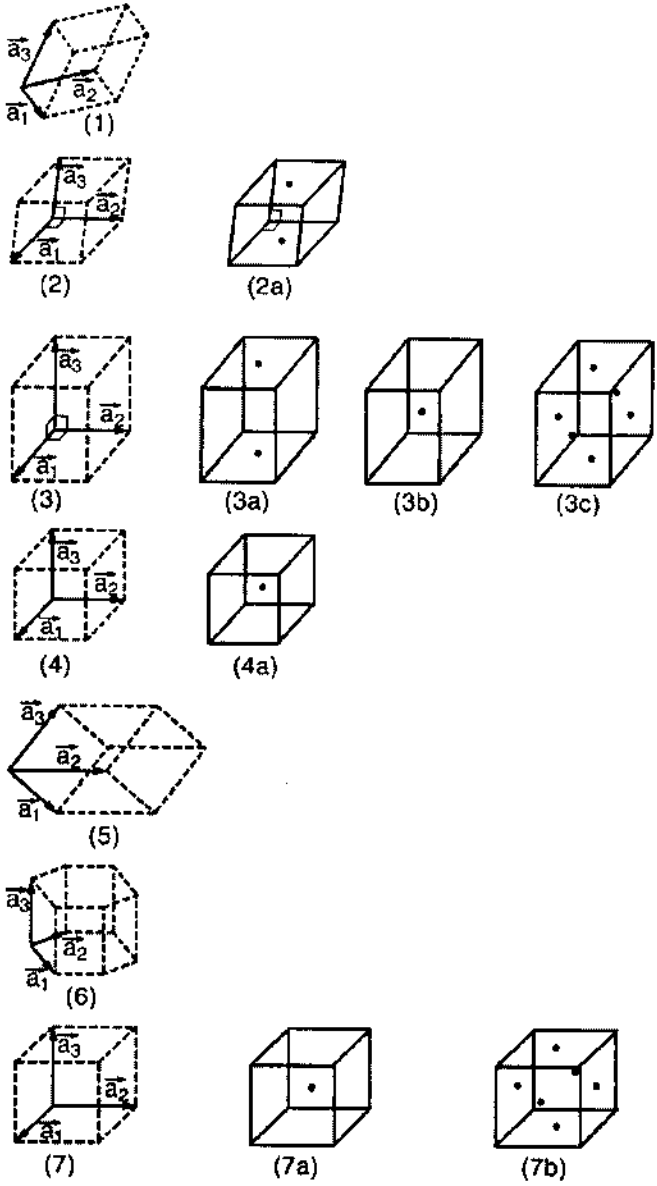
Số TT	Tên tinh hệ	Quan hệ giữa các vectơ cơ sở	Góc hợp thành giữa các vectơ
1	Ba nghiêng (triclinic)	a_1, a_2, a_3	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2	Một nghiêng (monoclinic)	a_1, a_2, a_3	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma \neq 90^0$
3	Thoi (orthorhombic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
4	Bốn phương (tetragonal)	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
5	Ba phương (rhombohedral)	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
6	Sáu phương (hexagonal)	$a_1 = a_2, a_3$	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$
7	Lập phương (cubic)	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Nếu chúng ta tịnh tiến các ô cơ bản này theo các vectơ mạng sẽ nhận được toàn bộ mạng tinh thể. Trên hình 1-3 biểu diễn các ô cơ bản thuộc bảy tinh hệ, trong đó các ô cơ bản ký hiệu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 thuộc 7 tinh hệ khác nhau là các ô nguyên thuỷ, trong các ô này chỉ có các nút mạng ở đỉnh. Các mạng tương ứng với 7 ô nguyên thuỷ này gọi là các mạng đơn giản. Tuy nhiên những ô cơ bản nói chung có thể có nút mạng ở ngoài các đỉnh, nghĩa là không phải là ô nguyên thuỷ, đó là các ô cơ bản ký hiệu 2a, 3a, 3b, 3c, 4a, 7a, 7b. Từ các ô cơ bản của các mạng đơn giản có thể thêm các nút mạng vào tâm của hai đáy, vào tâm các mặt bên hay vào tâm của ô, khi đó tương ứng ta được các ô cơ bản mới gọi là tâm đáy, tâm mặt, tâm khối trong cùng tinh hệ với ô nguyên thuỷ xuất phát của mạng đơn giản. Tuy nhiên không phải với bất cứ một ô nguyên thuỷ nào ta cũng có thể thêm vào các nút mạng. Sự thêm các nút mạng phải đảm bảo sao cho mạng mới nhận được có đối xứng không thấp hơn (không ít phần tử đối xứng hơn) mạng ban đầu và với mọi cách chọn các vectơ cơ sở không thể nào đưa ô mạng đó về ô mạng đã xét. Người ta thấy rằng hệ ba nghiêng, hệ ba phương, hệ sáu phương không chấp nhận sự thêm các nút mạng. Hệ một nghiêng chỉ chấp nhận sự thêm nút mạng tâm đáy, đó là mạng một nghiêng tâm đáy ở hình 1-3-2a. Hệ bốn phương chỉ chấp nhận sự thêm nút mạng tâm khối, đó là mạng bốn

phương tâm khối ở hình 1-3-4a. Hệ lập phương chấp nhận sự thêm các nút mạng tâm khối và tâm mặt, đó là mạng lập phương tâm khối ở hình 1-3-7a, mạng lập phương tâm mặt ở hình 1-3-7b. Hệ thoi chấp nhận sự thêm cả ba loại nút mạng và tạo nên cả thảy bốn ô cơ bản: mạng thoi đơn giản ở hình 1-3-3, mạng thoi tâm đáy ở hình 1-3-3a, mạng thoi tâm khối ở hình 1-3-3b và mạng thoi tâm mặt ở hình 1-3-3c. Kết quả là có tất cả 14 loại ô cơ bản thuộc 7 tinh hệ với các nhóm tịnh tiến khác nhau. Những mạng tinh thể ứng với các ô cơ bản trên gọi là các mạng Bravais. Trên hình 1-3 biểu diễn 14 ô cơ bản của các mạng Bravais, trong đó có 7 ô nguyên thuỷ và 7 ô không phải là ô nguyên thuỷ.

Cùng ứng với một dạng ô cơ bản (một mạng Bravais) tuỳ thuộc vào nhóm đối xứng của nhóm nguyên tử xếp vào nút mạng (gốc mạng) mạng tinh thể có thể có nhóm điểm khác nhau, 32 nhóm điểm có thể đã được chỉ ra ở bảng 1-1.

Như vậy, khi chỉ để ý đến phép quay và phản chiếu ta được 32 lớp tinh thể (ứng với 32 nhóm điểm), khi chỉ để ý đến các phép tịnh tiến nguyên (tịnh tiến theo vectơ mạng $\vec{n} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ với n_1, n_2, n_3 là những số nguyên) ta được 7 tinh hệ gồm 14 mạng Bravais. Giữa các mạng Bravais và các nhóm điểm có sự tương ứng như đã chỉ ra trên bảng 1-1. Khi đồng thời để ý đến tất cả các phần tử nhóm điểm, nhóm tịnh tiến và phối hợp giữa chúng với nhau ta được nhóm đối xứng đầy đủ hơn của tinh thể gọi là nhóm không gian tinh thể hay nhóm Fedorov. Mỗi nhóm không gian tương ứng với một loại mạng Bravais và một lớp tinh thể xác định. Nhưng ngược lại, biết mạng Bravais và nhóm điểm chưa đủ để xác định nhóm không gian. Mỗi phép biến đổi đối xứng của nhóm không gian đều có thể biểu diễn dưới dạng tích của một phép quay và phép tịnh tiến. Phép quay hiểu theo nghĩa rộng bao gồm phép quay thông thường và các phép quay kết hợp phép phản chiếu. Phép tịnh tiến ở đây nói chung là phép tịnh tiến không nguyên. Trong nhóm không gian tinh thể có những phép biến đổi đối xứng mà đến bây giờ chưa xét đến. Đó là những phép biến đổi đối xứng liên quan đến trục xoắn ốc (vừa quay vừa tịnh tiến) và liên quan đến mặt trượt (vừa phản chiếu vừa tịnh tiến). Tinh thể có trục xoắn ốc bậc K khi quay xung quanh trục đó một góc $\varphi = 2\pi/K$ và tiếp theo tịnh tiến song song với trục đó một đoạn bằng (am/k) sẽ tự trùng với nó, a là chu kỳ tinh thể theo phương của trục, theo chiều quay ta có trục xoắn ốc phải hoặc trái. Cũng như trục quay thông thường, trục xoắn ốc cũng chỉ có bậc K = 1, 2, 3, 4, 6 và phần tử đối xứng được ký hiệu là K_m



Hình 1-3: *Ô cơ bản của 14 mạng Bravais.*

Bảng 1-3 *Danh sách 230 nhóm không gian*

Ba nghiêng	Pma2	Pbcn	$P42_12$	$I\bar{4}2m$	$P3_212$	P6cc	$I4_132$
	$Pca2_1$	Pbca	$P4_122$	$I\bar{4}2d$	$P3_221$	$P6_3cm$	$P\bar{4}3m$
P1	Pnc2	Pmna	$P4_12_12$	P4/mmm	P32	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$
$P\bar{1}$	$Pmn2_1$	Cmcm	$P4_222$	P4/mcc	P3m1	$P\bar{6}m2$	$I\bar{4}3m$
Một nghiêng	Pba2	Cmca	$P4_22_12$	P4/nbm	P31m	$P\bar{6}c2$	$P\bar{4}3n$
	$Pna2_1$	Cmmm	$P4_322$	P4/nnc	P3c1		
P2	Pnn2	Cccm	$P4_32_12$	P4/mbm	P31c	$P\bar{6}2m$	$F\bar{4}3c$
$P2_1$	Cmm2	Cmma	I422	P4/mnc	P3m	$P\bar{6}2c$	$I\bar{4}3d$
C2	$Cmc2_1$	Ccca	$I4_122$	P4/nmm	P3c	P6/mmm	Pm3m
Pm	Ccc2	Fmmm	P4mm	P4/ncc	$P\bar{3}dm$	P6/ncm	Pn3n
Pc	Cmm2	Fddd	P4bm	$P4_2/mmc$	$P\bar{3}dc$	$P6_3/mcm$	Pm3n
Cm	Cbm2	Immm	$P4_2cm$	$P4_2/mcm$	$P\bar{3}md$	$P6_3/mmc$	Pn3m
Cb	Cma2	Ibam	$P4_2nm$	$P4_2/nbc$	$P\bar{3}cd$	**Lập phương**	Fm3m
				$P4_2/nnm$			Fm3c
P2/m	Cba2	Ibca	P4cc	$P4_2/mbc$	$P\bar{3}m$	P23	Fd3m
$P2_1/m$	Fmm2	Imma	P4nc	$P4_2/mnm$	$P\bar{3}c$	F23	Fd3c
C2/m	Fdd2	**Bốn phương**	$P4_2mc$	$P4_2/nmc$	**Sáu phương**	I23	Im3m
P2/b	Imm2		$P4_3bc$	$P4_2/ncm$		$P2_13$	Ia3d
$P2_1/b$	Iba2	P4	I4mm	I4/mmm	P6	$I2_13$	
C2b	Ima2	$P4_1$	I4cm	I4/mcm	$P6_1$	Pm3	
Thoi	Pmmm	$P4_2$	$I4_1md$	$I4_1/amd$	$P6_5$	Pn3	
P222	Pnnn	$P4_3$	$I4_1ca$	$I4_1/acd$	$P6_2$	Im3	
$P222_1$	Pccm	I4	$P\bar{4}2m$	**Ba phương**	$P6_4$	Fd3	
					$P6_3$		
$P2_12_12$	Pban	$I4_1$	$P\bar{4}2c$	P3	$P\bar{6}$	Fm3	
$P2_12_12_1$	Pmma	$P\bar{4}$	$P\bar{4}2_1m$	$P3_1$	P6/m	Pa3	
$C222_1$	Pnna	$I\bar{4}$	$P\bar{4}2_1c$	$P3_2$	$P6_3/m$	Ia3	
C222	Pmna	P4/m	$P\bar{4}m$	P23	P622	P432	
F222	Pcca	$P4_2/m$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{3}$	$P6_122$	$P4_132$	
I222	Pbam	P4/n	$P\bar{4}b2$	$P2\bar{3}$	$P6_522$	F432	
$I2_12_12_1$	Pccn	$P4_2/n$	$P\bar{4}n2$	P312	$P6_222$	$F4_132$	
Pmm2	Pbcm	I4/m	$P\bar{4}m2$	P321	$P6_422$	I432	
$Pmc2_1$	Pnnm	$I4_1/a$	P4c2	$P3_112$	$P6_322$	$P4_332$	
Pcc2	Pmmn	P422	$I\bar{4}2m$	$P3_121$	P6mm	$P4_132$	

Tinh thể có mặt trượt khi thực hiện phép phản chiếu gương qua mặt đó tiếp theo tịnh tiến đi một đoạn bằng c/2 và song song với một phương trong mặt trượt sẽ tự trùng với nó, c là chu kỳ tinh thể theo phương trượt nói trên. Những mặt trượt tương ứng với những mặt gương xác định của nhóm xuất phát, bởi vậy thay vào chữ m ký hiệu các mặt gương đó ta dùng a, b, c cho các trường hợp khi các vectơ trượt lần lượt hướng theo a, b, c. Khi vectơ trượt hướng theo các đường chéo của mặt bên của ô cơ bản thì dùng chữ n để ký hiệu mặt trượt, khi vectơ trượt hướng theo phương $(\vec{a}_1 \pm \vec{a}_2 \pm \vec{a}_3)$ thì dùng chữ d. Loại mặt trượt ký hiệu d còn gọi là mặt trượt kim cương. Người ta đã chứng minh rằng có tất cả 230 nhóm không gian tinh thể, nhóm không gian là nhóm có số phần tử vô hạn. Mỗi cấu trúc tinh thể ứng với một nhóm không gian nhất định, bởi vậy chỉ có thể có cả thảy 230 cấu trúc tinh thể khác nhau.

Bảng 1-3 trình bày danh sách 230 nhóm không gian phân theo bảy tinh hệ trong đó các ký hiệu quốc tế của các nhóm được xây dựng theo quy tắc sau đây. Trước hết dùng các chữ P, C, I, F để lần lượt chỉ loại ô mạng Bravais là đơn giản (P), tâm đáy (C), tâm khối (I) hay tâm mặt (F). Tiếp theo là ký hiệu của nhóm điểm tương ứng. Trong trường hợp có trục xoắn ốc K_m và mặt trượt (a, b, c, n, d) phải thêm vào đó ký hiệu tương ứng của các phần tử đối xứng mới này. Nếu trục xoắn ốc tương ứng với trục quay của nhóm điểm tương ứng thì chỉ việc thêm chỉ số m vào ký hiệu của trục quay của nhóm điểm. Ví dụ: $P6_5$ là nhóm không gian có trục bậc 6 xoắn ốc với đoạn trượt bằng 5/6 chu kỳ mạng theo trục đó, ô mạng Bravais là đơn giản.

1.1.4. Chỉ số Miller

Để ký hiệu các mặt mạng và phương mạng người ta dùng các chỉ số Miller được xác định theo các bước sau:

1. Chọn hệ trục toạ độ cùng với ba vectơ cơ sở $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ với đơn vị là độ lớn của ba vectơ đó (a_1, a_2, a_3).
2. Xác định ba giao điểm (M, N, P) của mặt mạng với ba trục toạ độ.
3. Xác định các đoạn thẳng từ gốc toạ độ đến các giao điểm theo đơn vị trên các trục ($OM = ma_1$, $ON = na_2$, $OP = pa_3$).
4. Tìm ba số nguyên h, k, l sao cho:

$$h : k : l = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}$$

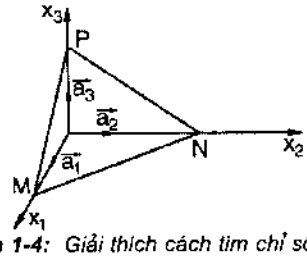
khi đó (h, k, l) là chỉ số Miller của mặt mạng.

Ví dụ: Trên hình 1-4 mặt mạng có ba giao điểm với trục toạ độ cho ta m = 2, n = 3, p = 2. Vậy ta có

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{2}; \frac{1}{n} = \frac{1}{3}; \frac{1}{p} = \frac{1}{2} \text{ và}$$

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = 3:2:3$$

Kết quả chỉ số Miller của mặt mạng là (3, 2, 3).



Hình 1-4: Giải thích cách tìm chỉ số Miller của mặt mạng.

Chỉ số Miller của một phương mạng được xác định như sau:

1. Chọn vectơ mạng ngắn nhất theo phương đó

$$\vec{n}(u, v, w) = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$$

2. Chỉ số Miller của phương mạng là [u, v, w].

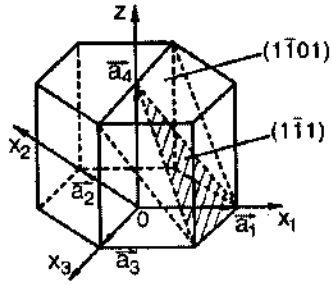
Đối với các mạng trong tinh hệ lập phương, trục toạ độ trực giao ta thấy phương mạng vuông góc với mặt mạng được ký hiệu (h, k, l) có chỉ số miller là [h,k,l]. Phương pháp ký hiệu dùng ba chỉ số Miller trên đây rất thuận tiện và có thể dùng cho mọi hệ tinh thể. Tuy nhiên riêng đối với hệ sáu phương người ta hay dùng cách ký hiệu bốn chỉ số cho các mặt mạng, gọi là các chỉ số Miller - Bravais. Để xây dựng hệ ký hiệu bốn chỉ số cho mạng sáu phương ta dùng 4 trục toạ độ OX_1, OX_2, OX_3 và OZ như biểu diễn ở hình 1-5. Cách tìm các chỉ số của mặt mạng cũng giống như đã trình bày trên đây và nhận được các chỉ số mặt mạng dạng (h, k, t, l). Nếu ta dùng ba trục toạ độ x_1, x_2 và z để tìm ba chỉ số miller, ví dụ (h', k', l') khi đó mối liên hệ giữa hai hệ ký hiệu sẽ là:

$$h = \frac{n}{3}(2h' - k')$$

$$k = \frac{n}{3}(2k' - h')$$

$$t = -(h + k)$$

$$l = nl'$$



Hình 1-5: Giải thích chỉ số Miller và chỉ số Miller - Bravais đối với hệ sáu phương.

trong đó n là thừa số chung có thể ước lược.

Ví dụ: Mặt (1 $\bar{1}$ 01) (hệ 4 chỉ số) trong hệ ba chỉ số có ký hiệu là (1 $\bar{1}$ 1).

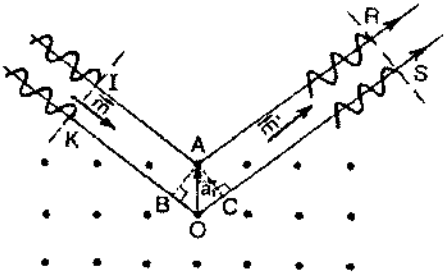
1.1.5. Định luật nhiễu xạ Vulf-Bragg

Chúng ta biết rằng các nguyên tử trong tinh thể sắp xếp một cách có trật tự tuần hoàn, khoảng cách giữa các nguyên tử cỡ vài Å nghĩa là cỡ bước sóng của tia X, của tia điện tử. Chính vì vậy tinh thể chất rắn có thể đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đối với tia X và tia điện tử. Mặt khác hiện tượng nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ điện tử được sử dụng làm phương pháp nghiên cứu cấu trúc của chất rắn.

Chúng ta tìm điều kiện nhiễu xạ tia X theo Laue, bằng cách xét sự tán xạ tia X trên hai nguyên tử ở điểm O và A cách nhau một vectơ cơ sở $\vec{a}_1$ như ở hình 1-6. Giả sử tia tới lan truyền theo hướng vectơ $\vec{m}$ (với m =1) từ các điểm IK nằm trên mặt sóng đồng pha và bị tán xạ bởi hai nguyên tử theo mọi phương. Xét tia tán xạ về phía các điểm RS theo hướng xác định bởi vectơ $\vec{m}'$ (với m' = 1), trong đó IAR và KOS tăng cường lẫn nhau do giao thoa, nghĩa là đáp ứng điều kiện giao thoa. Điều kiện đó trong ví dụ ở hình 1-6 là:

$$BO + OC = g_1\lambda$$

trong đó g_1 là một số nguyên bất kỳ.



Hình 1-6: Tán xạ tia X trên tinh thể.

Nếu biểu diễn BO và OC dưới dạng tích hai vectơ ta có điều kiện giao thoa dưới dạng:

$$-\vec{a}_1\vec{m} + \vec{a}_1\vec{m}' = \vec{a}_1(\vec{m}' - \vec{m}) = g_1\lambda$$

Trong mạng tinh thể ba chiều, điều kiện giao thoa sẽ là:

$$\vec{a}_1(\vec{m}' - \vec{m}) = g_1\lambda$$
$$\vec{a}_2(\vec{m}' - \vec{m}) = g_2\lambda$$
$$\vec{a}_3(\vec{m}' - \vec{m}) = g_3\lambda \qquad (1\text{-}2)$$

trong đó g_i là các số nguyên. Chúng ta gọi vectơ sóng của tia tới là $\vec{K}$, vectơ sóng của tia tán xạ là $\vec{K}'$, nghĩa là

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{m}; \qquad \vec{K}' = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{m}' \qquad (1\text{-}3)$$

Bây giờ chúng ta đưa ra một khái niệm - vectơ mạng đảo $\vec{b}$, sao cho:

$$\vec{b}.\vec{a}_1 = 2\pi g_1; \quad \vec{b}.\vec{a}_2 = 2\pi g_2; \quad \vec{b}.\vec{a}_3 = 2\pi g_3 \tag{1-4}$$

Có thể chứng minh rằng vectơ mạng đảo $\vec{b}$ có dạng:

$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \tag{1-5}$$

trong đó $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ là ba vectơ cơ sở của mạng đảo đó, được xác định từ ba vectơ cơ sở của mạng tinh thể (mạng thuận) theo các nguyên tắc sau:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2] \tag{1-6}$$

trong đó $V_o = (\vec{a}_1.[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])$ là thể tích ô nguyên thuỷ của mạng tinh thể.

Sử dụng các biểu thức (1-4) (1-5), từ điều kiện giao thoa (1-2) ta có:

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{m}' - \vec{m}).\vec{a}_1 = 2\pi g_1$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{m}' - \vec{m}).\vec{a}_2 = 2\pi g_2$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{m}' - \vec{m}).\vec{a}_3 = 2\pi g_3$$

và rút ra được: $\vec{b} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{m}' - \vec{m})$ hay là

$$\vec{b} = (\frac{2\pi}{\lambda}\vec{m}' - \frac{2\pi}{\lambda}\vec{m}) = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 = \vec{K}' - \vec{K}$$

Vậy điều kiện giao thoa Laue có thể viết dưới dạng:

$$\vec{K}' - \vec{K} = \vec{b} \qquad \text{hay} \qquad \vec{K}' = \vec{K} + \vec{b}$$

Vì $K' = K$ suy ra $(\vec{K}')^2 = \vec{K}^2 = (\vec{K} + \vec{b})^2$

Kết quả là:

$$(\vec{K}')^2 = \vec{b}^2 + \vec{K}^2 + 2(\vec{b}.\vec{K})$$

hay là

$$\frac{1}{2}\vec{b}^2 + \vec{b}.\vec{K} = 0 \tag{1-7}$$

Như vậy điều kiện giao thoa theo Laue cuối cùng có thể biểu diễn bằng mối quan hệ giữa vectơ sóng $\vec{K}$ của tia X và vectơ mạng đảo được định nghĩa bằng (1-5) và (1-6). Từ các vectơ cơ sở của mạng đảo được định nghĩa bằng (1-6) ta có thể xây dựng ô nguyên thuỷ của mạng đảo và toàn bộ mạng đảo như một khái niệm toán học liên quan đến mạng tinh thể.

Có thể chứng minh được rằng vectơ mạng đảo

$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$$

vuông góc với mặt mạng (h, k, l) nếu:

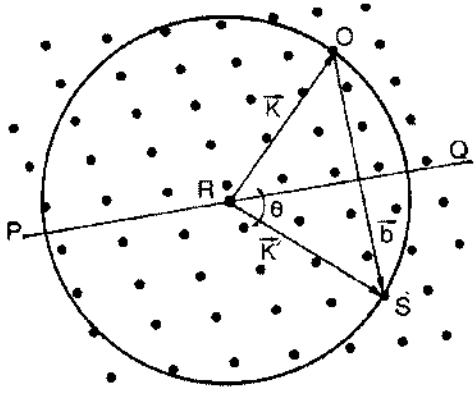
$$g_1 : g_2 : g_3 = h : k : l$$

Nếu ký hiệu khoảng cách giữa hai mặt mạng gần nhất trong họ mặt song song (h, k, l) là d_{hkl} thì ta có:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{b_{hkl}}$$

trong đó b_{hkl} là độ lớn của vectơ mạng đảo

$$\vec{b} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$



Hình 1-7: Biểu diễn điều kiện nhiễu xạ Laue bằng hình học trong không gian mạng đảo.

Chúng ta có thể biểu diễn điều kiện nhiễu xạ Laue bằng hình học trong không gian mạng đảo. Để đơn giản ta thể hiện điều này trong mạng hai chiều trình bày ở hình 1-7 theo các bước sau:

1- Dựng mạng đảo ứng với mạng tinh thể. Trong mạng đảo đó chọn một nút mạng đảo O bất kỳ và vẽ vectơ $\vec{K}$.

2- Từ điểm đầu của vetơ $\vec{K}$ (điểm R) vẽ một mặt cầu (ở đây là đường tròn) bán kính bằng $K = \frac{2\pi}{\lambda}$, đây là mặt cầu Ewald.

3- Tìm những nút mạng đảo nằm trên mặt cầu, ví dụ điểm S trên hình 1-7. Vectơ $\overrightarrow{RS} = \vec{K}'$ là vectơ sóng của tia tán xạ phù hợp điều kiện giao thoa. Vectơ $\overrightarrow{OS}$ bằng $\vec{b}$ là một vectơ mạng đảo đáp ứng điều kiện

$$\vec{K}' = \vec{K} + \vec{b}$$

Như vậy dùng hình cầu Ewald trong không gian mạng đảo có thể xác định hướng của các cực đại giao thoa.

Điều kiện Laue cũng có thể biểu diễn bằng cách khác sau đây: Dựng một mặt phẳng trung trực của $\vec{b} = \overline{OS}$ (trên hình (1-7) là đường thẳng PQ). Mặt phẳng vuông góc với vectơ mạng đảo

$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$$

chính là mặt mạng có chỉ số Miller (h, k, l) liên hệ với g_1, g_2, g_3 theo hệ thức:

$$h : k : l = g_1 : g_2 : g_3$$

Gọi m là thừa số chung của g_1, g_2, g_3 ta có:

$$b = |\vec{b}| = m.b_{hkl}$$

Khi đó khoảng cách ngắn nhất giữa các mặt gần nhau trong họ mặt (h, k, l) là:

$$d = d_{hkl} = \frac{2\pi}{b_{hkl}} = m.\frac{2\pi}{b}$$

Xét tam giác ORS trên hình (1-7), gọi góc $\widehat{QRS}$ là θ, ta có

$$OS = 2RS\sin\theta \quad \text{hay} \quad b = 2K\sin\theta = 2(\frac{2\pi}{\lambda})\sin\theta$$

$$b = 2\pi\frac{m}{d_{hkl}} = 2\pi\frac{m}{d} = 2(\frac{2\pi}{\lambda})\sin\theta$$

Kết quả cuối cùng ta có

$$2d\sin\theta = m\lambda$$

trong đó m là một số nguyên. Đây chính là công thức Vulf-Bragg biểu diễn điều kiện phản xạ tia X.

1.1.6. Mạng đảo và vùng Brillouin

Để nghiên cứu hiện tượng nhiễu xạ tia X cũng như sự lan truyền của các loại sóng (sóng điện từ, sóng cơ học, sóng điện tử) trong tinh thể người ta đưa ra khái niệm mạng đảo. Theo đó mỗi mạng tinh thể (mạng thuận) với các vectơ cơ sở $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ gắn liền với một mạng đảo có các vectơ cơ sở $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ được xác định bởi các công thức (1-6).

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_o}[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2] \qquad (1\text{-}9)$$

trong đó $V_o = (\vec{a}_1.[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])$ bằng thể tích ô nguyên thuỷ của tinh thể. Ba vectơ cơ sở mạng đảo $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ tạo nên ô nguyên thuỷ của mạng đảo. "Thể tích" ô nguyên thuỷ của mạng đảo cũng được tính theo công thức:

$$V_o^* = (\vec{b}_1.[\vec{b}_2 \times \vec{b}_3]) \qquad (1\text{-}10)$$

Trong mạng đảo ta cũng xác định được các vectơ mạng đảo

$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$$

Nếu ta "tịnh tiến" ô nguyên thuỷ theo các vectơ mạng đảo $\vec{b}$, ta nhận được cả mạng đảo. Mạng đảo là một khái niệm toán học được dựng nên trong không gian đảo nhưng nó cũng là những mạng Bravais và phụ thuộc vào tinh hệ của mạng thuận.

Ta có thể chứng minh được các kết luận sau đây:

- Mạng lập phương đơn giản có mạng đảo cũng là mạng lập phương đơn giản.
- Mạng lập phương tâm mặt có mạng đảo là mạng lập phương tâm khối.
- Mạng sáu phương (lục giác) có mạng đảo cũng là mạng sáu phương.

Vì mạng đảo cũng là những mạng Bravais cho nên nó có thể được mô tả bằng ô nguyên thuỷ hoặc ô cơ bản không phải là ô nguyên thuỷ, hằng số mạng trong trường hợp này phụ thuộc vào hằng số mạng thuận. Bây giờ chúng ta nghiên cứu một khái niệm khác được xác định trong mạng đảo có liên quan đến sự lan truyền các loại sóng trong mạng tinh thể, như một môi trường có cấu trúc tuần hoàn.

Giả sử chúng ta xét dao động cơ học trong một mạng tinh thể mà các nút mạng thứ i được xác định bởi vectơ:

$$\vec{n}_i = \vec{R}_i = n_{1i}\vec{a}_1 + n_{2i}\vec{a}_2 + n_{3i}\vec{a}_3 \qquad (1\text{-}11)$$

trong đó n_{1i}, n_{2i}, n_{3i} là những số nguyên, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ là ba vectơ cơ sở và giả thiết mỗi nút mạng chỉ có một nguyên tử. Khi đó dao động của mạng tinh thể tại nguyên tử thứ i sẽ có dạng:

$$\vec{U}_i = \vec{A}_K \exp i[\vec{K}.\vec{R}_i - \omega_K t] \qquad (1\text{-}12)$$

trong đó $\vec{K}$ là vectơ sóng, ω_K là tần số góc của sóng, ở đây chúng ta bỏ qua các dạng phân cực khác nhau của dao động. Bây giờ nếu thêm vào $\vec{K}$ một vectơ $\vec{b}$ thì ta có một hàm sóng mới

$$\vec{U}_i' = \vec{A}_K \exp i[(\vec{K} + \vec{b}).\vec{R}_i - \omega_K t]$$

Tuy nhiên hàm sóng mới $\vec{U}_i'$ sẽ trùng hoàn toàn với hàm sóng $\vec{U}_i$ ở (1-12) nếu vectơ $\vec{b}$ thoả mãn điều kiện

$$\exp i(\vec{b}.\vec{R}_i) = 1 \qquad (1\text{-}13)$$

Điều kiện (1-13) thoả mãn khi $\vec{b}.\vec{R}_i = 2\pi g$, trong đó g là một số nguyên. Từ (1-11) ta thấy để thoả mãn (1-13) vectơ $\vec{b}$ phải có dạng

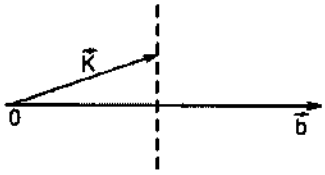
$$\vec{b} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3$$

với g_i là những số nguyên và $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ là ba vectơ cơ sở của mạng đảo, vậy $\vec{b}$ chính là vectơ mạng đảo. Như vậy, do tính tuần hoàn của mạng tinh thể, các vectơ sóng $\vec{K}$ biến thiên trong không gian mạng đảo và hai vectơ sóng $\vec{K}$ sai khác nhau một vectơ mạng đảo $\vec{b}$ (nghĩa là $\vec{K}$ và $\vec{K}+\vec{b}$) sẽ cho hai hàm sóng trùng nhau. Để chỉ có những hàm sóng độc lập mà thôi, ta phải giới hạn khu vực biến thiên của vectơ sóng $\vec{K}$. Khu vực chỉ "chứa" những vectơ sóng $\vec{K}$ đặc trưng cho những hàm sóng độc lập đó gọi là vùng Brillouin. Từ điều kiện Laue (1-7) ta có thể viết:

$$\vec{K}.\vec{b} = \frac{1}{2}\vec{b}^2$$

trong đó $\vec{K}$ là vectơ sóng, $\vec{b}$ là vectơ mạng đảo. Nếu từ gốc mạng đảo O vẽ một vectơ mạng đảo $\vec{b}$ như ở hình 1-8, chúng ta sẽ thấy rằng những vectơ sóng $\vec{K}$ vẽ từ gốc mạng đảo và có điểm cuối nằm trên mặt trung trực của vectơ mạng đảo $\vec{b}$ sẽ thoả mãn điều kiện Laue

$$\vec{K}.\vec{b} = \frac{1}{2}\vec{b}^2$$

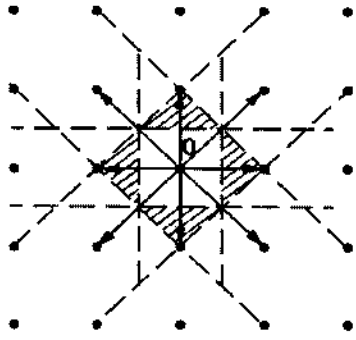


Hình 1-8: Vectơ $\vec{K}$ thoả mãn điều kiện Laue.

Như vậy những sóng có vectơ sóng $\vec{K}$ vẽ từ gốc mạng đảo và kết thúc trên mặt trung trực sẽ phản xạ Bragg trở lại. Mặt trung trực của vectơ mạng đảo tạo thành bờ của vùng Brillouin thứ nhất. Bỏ qua những chứng minh chính xác có thể giới thiệu dưới đây cách dựng vùng Brillouin

của một mạng vuông hai chiều với mạng đảo tương ứng cũng là một mạng vuông biểu diễn ở hình 1-9.

- Chọn một nút mạng đảo làm gốc O;
- Dựng các vectơ mạng đảo xuất phát từ O lần lượt từ ngắn nhất, ngắn thứ hai...
- Vẽ các mặt trung trực (trong hình 1-9 là đường trung trực) của các vectơ mạng đảo đã vẽ;
- Chọn khối đa diện (trong hình 1-9 là đa giác) nhỏ nhất tạo bởi các mặt trung trực bao quanh gốc O. Đó chính là vùng Brillouin thứ nhất (trên hình 1-9 là hình vuông nhỏ nhất).



Hình 1-9: Cách dựng vùng Brillouin

- Chọn khối đa diện tiếp theo bao quanh gốc O, trừ đi vùng Brillouin thứ nhất ta có vùng Brillouin thứ 2 (trên hình 1-9 phần gạch gạch là vùng Brillouin thứ 2);
- Tiếp tục như vậy ta dựng vùng Brillouin bậc 3, bậc 4... Các vùng Brillouin bậc khác nhau có "thể tích" như nhau (trên hình là "diện tích" như nhau).

Các vùng Brillouin có những tính chất sau:

- Các vùng Brillouin các bậc khác nhau có cùng một "thể tích" và bằng "thể tích" ô nguyên thuỷ của mạng đảo:

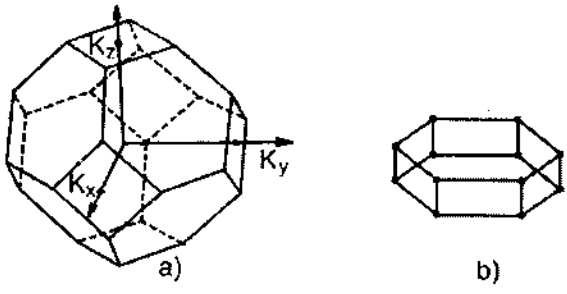
$$V_o^* = (\vec{b}_1.[\vec{b}_2 \times \vec{b}_3])$$

- Vì giữa mạng đảo và mạng thuận có một quan hệ là: mạng đảo của mạng đảo của một mạng Bravais nào đó chính là mạng Bravais đã cho, cho nên giữa "thể tích" của ô nguyên thuỷ của mạng đảo V_o^* và thể tích ô nguyên thuỷ của mạng thuận $V_o = (\vec{a}_1.[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])$ có một hệ thức:

$$V_o^*.V_o = (2\pi)^3 \qquad (1\text{-}14)$$

- Các vùng Brillouin có tính đối xứng phụ thuộc vào đối xứng của tinh thể. Vùng Brillouin luôn có tâm đối xứng. Chúng ta có thể chứng minh được những kết luận sau:

- Vùng Brillouin thứ nhất của mạng lập phương đơn giản là một khối lập phương có cạnh bằng $2\pi/a$, với a là hằng số mạng của tinh thể.



Hình 1-10: Vùng Brillouin thứ I của mạng lập phương âm mặt a) và của mạng sáu phương b).

- Vùng Brillouin thứ nhất của mạng lập phương tâm mặt là một khối đa diện có 14 mặt, biểu diễn hình 1-10a, trong đó có 8 mặt lục giác và 6 mặt vuông.

- Vùng Brillouin thứ nhất của mạng sáu phương là một khối trụ lục giác biểu diễn ở hình 1-10b.

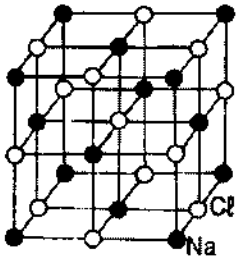
1.2. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ

Như đã nói ở trên, mỗi nút mạng tinh thể có thể gắn vào một nguyên tử, một phân tử hay là một nhóm các hạt đó. Những lực liên kết khác nhau đã giữ các nguyên tử ở những khoảng cách xác định tạo ra tinh thể. Dưới đây sẽ xét những nét chính của loại liên kết đó để đi đến một sự phân loại tinh thể theo đặc điểm hóa lý khác với việc phân loại theo tính đối xứng của cấu trúc tinh thể.

1.2.1. Liên kết ion

Chúng ta biết rằng các nguyên tử của các nguyên tố gần khí trơ trong bảng tuần hoàn có xu hướng nhường hoặc thu thêm điện tử, các xu hướng đó được đánh giá bằng độ âm điện (cho điện tử) và độ dương điện (thu điện tử).

Ví dụ: nguyên tử kim loại kiềm (đứng sau khí trơ) có xu hướng cho điện tử để trở thành ion dương, còn nguyên tử halogen (đứng trước khí trơ) có xu hướng thu điện tử để trở thành ion âm. Mối liên kết giữa hai nguyên tử loại này được hình thành nhờ lực tương tác Coulomb giữa hai ion trái dấu được gọi là liên kết ion. Tinh thể được tạo thành nhờ liên kết ion gọi là tinh thể ion, ví dụ NaCl.



Hình 1-11: Tinh thể NaCl.

Người ta gọi số phối vị là số nguyên tử (hay ion) gần nhất đối với một nguyên tử; tinh thể NaCl có cấu trúc lập phương tâm mặt với gốc là hai nguyên tử Na và Cl (như ở hình 1-11) có số phối vị bằng 6, nghĩa là một nguyên tử được bao bọc bởi 6

nguyên tử gần nhất khác loại và cách nguyên tử đó một đoạn bằng a/2 trong đó a là hằng số mạng. Cấu trúc này làm cho lực hút giữa các ion trái dấu lớn hơn lực đẩy giữa các ion cùng dấu. Giữa hai ion trái dấu có lực hút tĩnh điện, nhưng vì chúng có bán kính xác định nên khi khoảng cách giữa chúng quá nhỏ chúng còn có lực đẩy do tương tác của lớp vỏ điện tử. Người ta biểu diễn thế năng tương tác giữa hai ion trái dấu bằng biểu thức:

$$U_i = \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o R} \qquad (1\text{-}15)$$

trong đó ρ, λ là các thông số, R là khoảng cách giữa hai ion, ε_o là hằng số điện môi của chân không. Trong (1-15) số hạng thứ nhất do lực đẩy giữa hai ion sinh ra, nó có giá trị lớn khi R nhỏ, số hạng thứ hai do lực hút sinh ra, có giá trị lớn khi R nhỏ.

Bây giờ chúng ta sẽ tính năng lượng tương tác của tinh thể gồm 2N nguyên tử:

$$U_{i\Sigma} = NU_i = N[z\lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \alpha\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o R}] \qquad (1\text{-}16)$$

trong đó z là số phối vị, α là hằng số Madelung, ý nghĩa của α sẽ nói sau. Tại khoảng cách giữa hai nguyên tử cân bằng R_o ta có:

$$\left.\frac{dU_{i\Sigma}}{dR}\right|_{R_o} = 0$$

cho nên:

$$N\frac{dU_i}{dR} = \frac{NZ\lambda}{\rho}\exp(-R/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R^2} = 0 \qquad (1\text{-}17)$$

hay là:

$$R_o^2 \exp(-R_o/\rho) = \rho\alpha q^2/(4\pi\varepsilon_o z\lambda) \qquad (1\text{-}18)$$

Từ (1-18) nếu biết ρ, λ ta có thể xác định R_o. Năng lượng liên kết của tinh thể gồm 2N ion với khoảng cách trung bình R_o sẽ là:

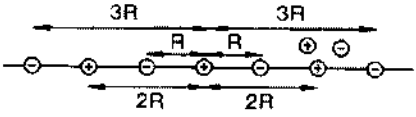
$$U_{i\Sigma} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R_o}(1-\rho/R_o) \qquad (1\text{-}19)$$

Giá trị của ρ được đánh giá gần đúng bằng $0{,}1R_o$, nghĩa là lực đẩy chỉ đáng kể ở khoảng cách R rất nhỏ.

Bây giờ chúng ta xét hằng số Madelung α trên mô hình mạng tinh thể ion một chiều như ở hình 1-12.

Chú ý số hạng thứ hai đặc trưng cho tương tác tĩnh điện giữa các ion trong biểu thức (1-16) ta có từ hình 1-12:

$$\frac{\alpha}{R} = 2\left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + ...\right]$$



Hình 1-12: Mạng tinh thể ion một chiều.

Từ đây suy ra:

$$\alpha = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + ...\right] \quad (1\text{-}20)$$

Ứng dụng công thức toán học:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + ...$$

ta có:

$$\alpha = 2\ln 2 \quad (1\text{-}21)$$

Trong thực tế α phụ thuộc vào mạng tinh thể, ví dụ:

α(NaCl) = 1,747565 (tinh thể lập phương tâm mặt);

α(CsCl) = 1,762675 (tinh thể lập phương đơn giản);

α(ZnS) = 1,6381 (tinh thể lập phương tâm mặt).

Bảng 1-4 giới thiệu giá trị năng lượng liên kết của một số tinh thể ion.

***Bảng 1-4:** Năng lượng liên kết của một số tinh thể ion*

Tinh thể	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*	*Tinh thể*	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*
LiF	216400	MgF_2	363700
NaF	193700	SrF_2	399600
CsCl	154000	MgI_2	165600
NaCl	153100	AlF_3	510000
CuCl	144400	$AlCl_3$	308000
AgF	148500	$FeCl_2$	234000

1.2.2. Liên kết đồng hoá trị

Các tinh thể như carbon (kim cương), silic, germani... hợp thành một nhóm chất rắn đặc biệt, trong đó các nguyên tử liên kết với nhau bằng một lực đặc biệt gọi là lực trao đổi không thể giải thích bằng vật lý cổ điển. Lực trao đổi

được hình thành nhờ sự "góp chung" các điện tử hoá trị, vì vậy dạng liên kết này được gọi là liên kết đồng hoá trị, hay liên kết nguyên tử. Trong tinh thể loại này, mỗi nguyên tử là tâm của một tứ diện đều cấu tạo từ bốn nguyên tử cùng loại có liên kết đồng hoá trị với nguyên tử ở tâm. Như vậy mỗi nguyên tử được liên kết với bốn nguyên tử gần nhất bằng bốn cặp điện tử dùng chung.

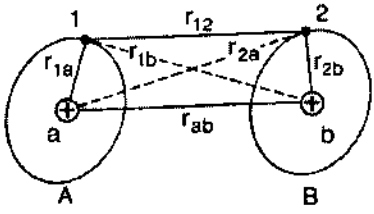
Chúng ta hãy xét tinh thể silic làm ví dụ. Silic có cấu hình điện tử $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Như vậy lớp ngoài cùng với số lượng tử chính n = 3 chưa đầy, chỉ có 4 điện tử, hai điện tử ở trạng thái 3s và 2 điện tử ở trạng thái 3p. Chúng ta biết rằng trạng thái s là ψ_s với mật độ xác suất tìm hạt $|\psi_s|^2$ có dạng đối xứng cầu, trong khi đó các trạng thái p: ψ_{px}, ψ_{py}, ψ_{pz} với mật độ xác suất tìm hạt $|\psi_{px}|^2$, $|\psi_{py}|^2$, $|\psi_{pz}|^2$ có phân bố dạng số 8 cân. Tuy nhiên trong tinh thể silic các liên kết hoá trị giống hệt nhau định hướng đối xứng chính xác với góc giữa hai hướng bất kỳ là 109^o5. Sở dĩ như vậy là do có sự "lai hoá" giữa các trạng thái s và các trạng thái p tạo nên các trạng thái lai sp biểu diễn bằng tổ hợp bậc nhất dạng:

$$\psi_{spi} = a_i\psi_s + b_i\psi_{px} + c_i\psi_{py} + d_i\psi_{pz}$$

trong đó: $a_i^2 = \frac{1}{4}$; $b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = \frac{3}{4}$.

Các hàm sóng ψ_{spi} này "mô tả" bốn điện tử hoá trị của silic.

Để hiểu rõ bản chất của liên kết đồng hoá trị chúng ta sẽ xét sự hình thành liên kết giữa hai nguyên tử hydro trong phân tử H_2. Giả sử có hai nguyên tử hydro ở cách nhau một khoảng bằng r_{ab}, nguyên tử A có hạt nhân a và điện tử 1, nguyên tử B có hạt nhân b và điện tử 2 như ở hình 1-13.



Hình 1-13: Mô hình phân tử H_2.

Khi khoảng cách giữa hai nguyên tử r_{ab} lớn các hàm sóng của từng điện tử $\psi_a(1)$ và $\psi_b(2)$ không che phủ nhau, hai nguyên tử hoàn toàn độc lập; do đó năng lượng của hệ hai nguyên tử bằng tổng năng lượng của hai nguyên tử $2E_o$.

Khi r_{ab} giảm, hàm sóng phủ lên nhau, r_{ab} càng nhỏ độ che phủ càng lớn. Lúc này xác suất điện tử 1 từ nguyên tử A sang nguyên tử B và điện tử 2 từ

nguyên tử B sang nguyên tử A càng lớn. Trong trạng thái này mỗi điện tử không phải chỉ thuộc một nguyên tử riêng rẽ mà chúng đồng thời thuộc cả hai nguyên tử, tức là chúng được đưa ra để "dùng chung". Do có hiệu ứng góp chung điện tử này nên mật độ điện tử ở miền giữa hai hạt nhân tăng lên. Sự tăng mật độ điện tử giữa hai hạt nhân gây nên sự giảm năng lượng của hệ và làm xuất hiện lực hút kéo hai hạt nhân lại với nhau để tạo thành liên kết bền vững. Giải bài toán hệ hai nguyên tử với giả thiết hàm sóng của hệ tuần hoàn theo nguyên lý không thể phân biệt các hạt cùng loại có dạng:

$$\psi = \psi_a(1).\psi_b(2) \pm \psi_a(2).\psi_b(1)$$

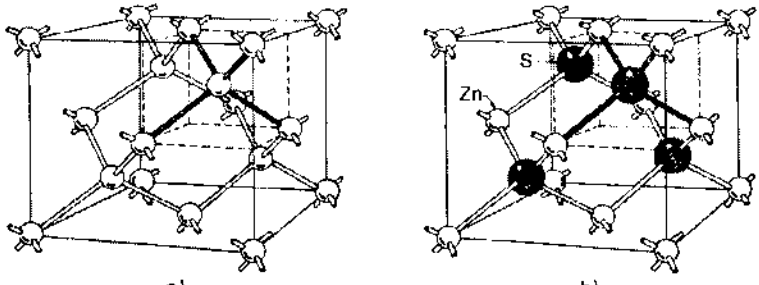
Tính toán gần đúng đưa đến những kết quả sau đây:

- Năng lượng của hệ phụ thuộc vào năng lượng tương tác Coulomb và năng lượng trao đổi giữa các hạt, đồng thời phụ thuộc vào định hướng tương hỗ của hai spin của chúng.
- Trong trường hợp spin điện tử ngược nhau (đối song song) năng lượng của hệ giảm khi r_{ab} giảm và đạt tới cực tiểu tại một giá trị r_o rồi sau đó tăng lên. r_o chính là khoảng cách giữa hai nguyên tử trong phân tử bền vững và giá trị năng lượng tại đây chính là năng lượng liên kết, như vậy hai điện tử "dùng chung" trong liên kết đồng hoá trị có spin ngược nhau.

Năng lượng liên kết trong các tinh thể nguyên tử (liên kết đồng hoá trị) thường khá lớn. Bảng 1-5 cho biết năng lượng liên kết của một số tinh thể nguyên tử. Ngoài những đơn chất, nhiều tinh thể hợp chất cũng có liên kết đồng hoá trị kiểu tứ diện giữa các nguyên tử khác loại. Ví dụ các hợp chất $A^{III}B^{V}$, các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ có cấu trúc lập phương tâm mặt giống cấu trúc của ZnS (gọi là cấu trúc giả kẽm zinc-blend). Trên hình 1-14 giới thiệu cấu trúc kim cương và cấu trúc ZnS (zinc-blend).

***Bảng 1-5**: Năng lượng liên kết của một số chất có liên kết đồng hoá trị*

Tinh thể	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*	*Tinh thể*	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*
Ge	172000	ZnS	283000
Si	108000		
C	286000		
B	115000		



a) b)

Hình 1-14: Cấu trúc tinh thể Si (a) và ZnS (b).

Tuy nhiên liên kết giữa các nguyên tử khác loại trong các hợp chất này không phải là liên kết đồng hoá trị thuần tuý mà có "pha" một phần liên kết ion. Vì số điện tử hoá trị của cả hai nguyên tử khác loại là 8, nhưng một nguyên tử có nhiều điện tử hơn nguyên tử kia. Khi đưa ra các nguyên tử dùng chung thì một nguyên tử trở thành ion âm nguyên tử kia trở thành ion dương. Chúng ta sẽ tìm hiểu sâu vấn đề này khi xét các bán dẫn hợp chất. Dưới đây chỉ giới thiệu phần trăm liên kết ion (ionicity) trong một số tinh thể bán dẫn (xem bảng 1-6).

***Bảng 1-6:** Phần trăm liên kết ion (ionicity) trong một số tinh thể bán dẫn*

Tinh thể	*% liên kết ion*	*Tinh thể*	*% liên kết ion*
Ge	0	GaP	32,8
Si	0	InAs	35,9
C	0	InP	42,1
SiC	17,7	ZnS	62,3
GaSb	26,0	CdTe	67,5
GaAs	31,0	CdS	67,9

1.2.3. Liên kết kim loại

Sự tạo thành tinh thể kim loại rõ ràng không thể nào giải thích được theo quan điểm liên kết ion hoặc liên kết đồng hoá trị. Liên kết ion chỉ xuất hiện giữa các nguyên tử có tính chất hoàn toàn khác nhau về mặt điện tử hoá trị; trong khi đó liên kết đồng hoá trị không thể xuất hiện giữa các nguyên tử có nhiều mối liên kết với các nguyên tử xung quanh mà chỉ có một điện tử hoá

trị. Chẳng hạn nguyên tử đồng chỉ có một điện tử hoá trị, chỉ có thể tạo thành một liên kết đồng hoá trị với một nguyên tử đồng khác. Trong tinh thể một nguyên tử đồng lại có 12 nguyên tử bao bọc xung quanh. Vì vậy trong kim loại phải tồn tại một loại liên kết khác, người ta gọi là liên kết kim loại. Chúng ta biết trong nguyên tử kim loại các điện tử hoá trị liên kết rất yếu với các ion. Khi tạo thành trạng thái rắn các nguyên tử kim loại phân bố rất gần nhau, các điện tử hoá trị của chúng có khả năng rời bỏ nguyên tử của mình và dịch chuyển tự do trong toàn khối kim loại. Kết quả là ta có một phân bố gần như đồng nhất các điện tích âm trong mạng tinh thể, tạo thành một thứ khí điện tử. Mối liên kết trong mạng tinh thể kim loại được hình thành do sự tương tác giữa ion dương với chất khí điện tử này. Cụ thể là các điện tử nằm giữa các ion dương sẽ kéo chúng lại gần nhau và làm cân bằng lực đẩy giữa chúng. Từ đây chúng ta thấy rằng liên kết ion kim loại có nhiều điểm gần giống liên kết đồng hoá trị, ví dụ, cơ sở chung của cả hai liên kết này là sự dùng chung các điện tử hoá trị. Tuy nhiên trong liên kết đồng hoá trị các cặp điện tử dùng chung luôn luôn nằm ở khoảng giữa hai nguyên tử cạnh nhau. Còn trong kim loại thì tất cả các nguyên tử của mạng đều tham gia "góp chung" các điện tử hoá trị và các điện tử này không định xứ tại nguyên tử nào nhất định mà dịch chuyển tự do trong mạng. Năng lượng liên kết của một số kim loại trình bày ở bảng 1-7.

Bảng 1-7: *Năng lượng liên kết của một số tinh thể kim loại*

Tinh thể	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*	*Tinh thể*	*Năng lượng liên kết (kcal/kmol)*
Na	25900	In	5200
Cs	18800	Pb	47500
Cu	81200	Ti	100000
Ag	6800	Fe	94000
Au	92000	Co	65000
Mg	36300	Ni	85000
Zn	24400	Pt	127000
Al	55000	Pd	110000
Ga	52000	Mo	160000

1.2.4. Liên kết Van Der Waals

Liên kết Van Der Waals còn gọi là liên kết thứ cấp (secondary bonding) hay liên kết vật lý (physical bonding) thường rất yếu so với các liên kết hoá học đã nói đến trên đây.

Liên kết thứ cấp tồn tại giữa tất cả các nguyên tử, các phân tử trong tinh thể, nhưng vì yếu nên nó bị lu mờ đi trong các tinh thể với các loại liên kết đã nói ở trên. Liên kết thứ cấp tồn tại giữa các nguyên tử khí trơ có cấu trúc vỏ điện tử bão hoà ổn định, tồn tại giữa các phân tử có liên kết đồng hoá trị bên trong. Lực liên kết thứ cấp là lực tương tác giữa các lưỡng cực điện (electric dipole) của nguyên tử hay của phân tử gây nên.

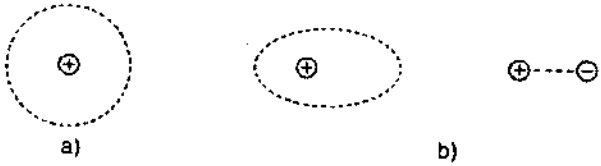
Lưỡng cực điện là các nguyên tử hoặc phân tử có "trọng tâm" phân bố điện tích âm và điện tích dương không trùng nhau. Sự liên kết sinh ra từ lực tương tác Coulomb giữa hai cực khác dấu của hai lưỡng cực cạnh nhau. Các lưỡng cực sinh ra có thể do hiện tượng cảm ứng điện và gọi là lưỡng cực cảm ứng (induced dipole), có thể là các phân tử phân cực sẵn (polar molecule) và gọi là các lưỡng cực cơ hữu (permanent dipole). Vì vậy có thể có những loại tương tác lưỡng cực sau đây:

- Tương tác lưỡng cực cảm ứng với nhau;
- Tương tác giữa lưỡng cực cảm ứng và lưỡng cực cơ hữu (phân tử phân cực);
- Tương tác giữa các lưỡng cực cơ hữu (phân tử phân cực) với nhau.

Trên cơ sở ba loại tương tác này chúng ta xét các loại liên kết thứ cấp sau đây:

1. Liên kết lưỡng cực cảm ứng

Một lưỡng cực được sinh ra hay được cảm ứng thành từ một nguyên tử hay một phân tử vốn không bị phân cực, nghĩa là có đối xứng về mặt điện tích, trong đó sự phân bố của điện tử là đối xứng tương đối với điện tích dương của hạt nhân như ở hình 1-15a.



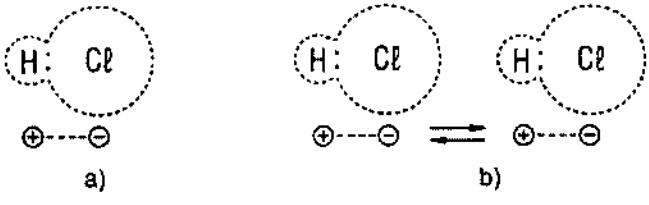
Hình 1-15: a - Nguyên tử đối xứng; b - Lưỡng cực điện.

Tuy nhiên các nguyên tử thường xuyên dao động và có thể trong một thời khắc nào đó đã xảy ra một sự biến dạng của hệ đối xứng điện đó và tạo nên một lưỡng cực điện như biểu diễn ở hình (1-15b). Một trong những lưỡng cực như vậy có thể tương tác với nguyên tử đối xứng điện bên cạnh và làm biến dạng sự phân bố điện tích của điện tử này biến nó thành lưỡng cực điện và tương tác giữa hai lưỡng cực gây nên mối liên kết lưỡng cực giữa hai nguyên tử.

Liên kết lưỡng cực cảm ứng tạo nên các chất lỏng hay chất rắn của khí trơ hay của một số phân tử đối xứng điện như H_2, Cl_2. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng rất thấp, năng lượng liên kết của chúng là thấp nhất. Ví dụ đối với Ar năng lượng liên kết là 1800 (kcal/kmol), đối với Cl_2 năng lượng liên kết là 7400 (kcal/kmol).

2. Liên kết phân tử phân cực - lưỡng cực cảm ứng

Lưỡng cực cơ hữu thường là các phân tử có sự bất đối xứng trong phân bố điện tích âm và điện tích dương, đó là những phân tử phân cực. Trên hình 1-16a biểu diễn phân tử clohydric HCl, lưỡng cực cơ hữu được tạo nên do điện tích dương và điện tích âm tương ứng liên quan đến hydro và clo trong phân tử HCl. Những phân tử phân cực có thể tương tác với phân tử không phân cực ở bên cạnh biến nó thành một lưỡng cực cảm ứng, gây nên một lực hút giữa chúng, tạo ra lực liên kết. Năng lượng liên kết phân tử phân cực với lưỡng cực cảm ứng lớn hơn năng lượng liên kết lưỡng cực cảm ứng.



Hình 1-16 : a- Phân tử phân cực HCl;
b- Liên kết hydro giữa các phân tử phân cực HCl.

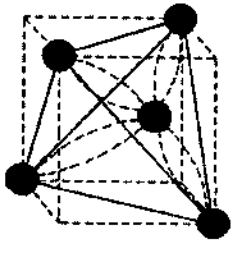
3. Liên kết lưỡng cực cơ hữu

Lực Van Der Waals có thể tồn tại giữa hai phân tử phân cực. Năng lượng liên kết trong trường hợp này lớn hơn rất nhiều so với năng lượng liên kết lưỡng cực cảm ứng.

Dạng liên kết mạnh nhất trong các loại liên kết thứ cấp là liên kết hydro (hydrogen bonding), đó là trường hợp đặc biệt của liên kết lưỡng cực cơ hữu. Dạng liên kết này tồn tại giữa các phân tử trong đó hydro liên kết đồng hoá trị với các nguyên tử khác, ví dụ, với flo trong HF, với oxy trong H_2O, với nitơ trong NH_3. Trong mối liên kết H-F, H-O, H-N điện tử duy nhất của hydro được đưa góp chung và nguyên tử hydro trở thành cực dương của lưỡng cực. Cực dương của phân tử phân cực này sẽ tương tác rất mạnh với cực âm của phân tử phân cực bên cạnh, như biểu diễn trên hình (1-16b). Từ đây chúng ta thấy proton (hạt nhân của hydro) đóng vai trò cầu nối liên kết giữa hai nguyên tử tích điện âm Cl. Năng lượng liên kết hydro là lớn nhất trong các loại liên kết thứ cấp, nó có thể đạt giá trị 12200 (kcal/kmol) đối với H_2O, (8400 kcal/kmol) đối với NH_3.

Chúng ta nhận thấy rằng nghiên cứu các loại liên kết cho phép phân loại tinh thể theo đặc điểm hoá lý, khác với việc phân loại theo cấu trúc. Tuy nhiên đặc điểm của các loại liên kết giữa các nguyên tử cũng là một yếu tố quyết định cấu trúc của vật liệu. Chính vì vậy các vật liệu bán dẫn có thành phần hoá học và tính chất hoá lý tương tự thường kết tinh theo những dạng tinh thể nhất định. Chúng ta có thể đưa ra dưới đây những dạng cấu trúc thường gặp của các vật liệu bán dẫn.

Các nguyên tố bán dẫn nhóm IV như C, Si, Ge thường kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với gốc là 2 nguyên tử, kiểu kim cương (diamond) được ký hiệu bằng chữ D, như biểu diễn ở hình 1-14a. Người ta nói rằng tinh thể kiểu kim cương có cấu trúc phối trí tứ diện (tetrahedral coordination), nghĩa là mỗi nguyên tử là tâm của một tứ diện đều cấu tạo bởi 4 nguyên tử gần nhất như biểu diễn ở hình 1-17.

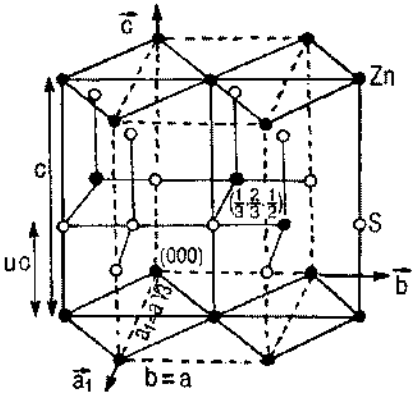


Hình 1-17: Phối trí tứ diện trong tinh thể kim cương.

Các hợp chất $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$ kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với gốc là 2 nguyên tử (một nguyên tử A^{III} và một nguyên tử B^{V}) kiểu tinh thể giả kẽm (zinc-blend) được ký hiệu bằng chữ Z, như biểu diễn ở hình 1-14b. Tinh thể zinc-blend cũng có phối trí tứ diện trong đó một nguyên tử là tâm của một tứ diện đều cấu tạo từ 4 nguyên tử khác loại gần nhất.

Một số hợp chất $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$ có thể kết tinh dưới dạng sáu phương (hexagonal) kiểu wurtzite được ký hiệu là W và biểu diễn ở hình 1-18, trong

đó công-tua vẽ bằng đường đứt nét là một ô cơ bản gọi là orthohexagonal với ba cạnh a_1, b, c vuông góc với nhau trong đó $a_1 = a\sqrt{3}$, b = a (a là cạnh lục giác) và c = c (cạnh đứng của khối lục giác). Trong một ô cơ bản này có hai phân tử ZnS với hai nguyên tử Zn nằm ở toạ độ (0,0,0) và $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ (tính theo đơn vị của các trục a_1, b, c tương ứng và hai nguyên tử S nằm ở toạ độ (0,0,u) và $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}+u)$ trong đó $u \approx \frac{3}{8}$. Mỗi nguyên tử Zn liên kết với 4 nguyên tử S nằm ở 4 đỉnh của một tứ diện, khoảng cách từ nguyên tử Z đến 1 nguyên tử S bằng uc, 3 khoảng cách còn lại là như nhau và bằng $\left[\frac{1}{3}a^2 + c^2\left(u-\frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}$. Nếu $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$, $\frac{c}{a} = 1{,}6330$ và $u = \frac{3}{8}$ thì các nguyên tử gần nhất nằm đúng trên đỉnh của tứ diện đều.



Hình 1-18: Cấu trúc Wurtzite ZnS.

Các hợp chất ion dạng $A^{II}B^{VI}$ (ví dụ PbS, PbSe, PbTe) có cấu trúc muối NaCl (muối mỏ rocksalt) thường được ký hiệu là R. Đó là tinh thể dạng lập phương tâm mặt với gốc là một phân tử NaCl, trong đó một nguyên tử (ví dụ Na) ở toạ độ (0, 0, 0) thì nguyên tử kia (ví dụ Cl) nằm ở toạ độ $a(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, nghĩa là tinh thể rockcalt có thể được xem là hai mạng lập phương tâm mặt, trong đó mỗi nút mạng có 1 nguyên tử một loại, mạng này dịch chuyển so với mạng kia theo một nửa đường chéo lập phương, như biểu diễn ở hình 1-11.

1.3. SAI HỎNG TRONG TINH THỂ

Chúng ta đã giả thuyết tinh thể là lý tưởng, nghĩa là nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn, trật tự sắp xếp là tuyệt đối hoàn hảo. Trên thực tế tinh thể thực là không hoàn hảo mà nó có những sai hỏng. Tuỳ thuộc vào phạm vi kích thước sai hỏng chia ra làm: sai hỏng điểm (point

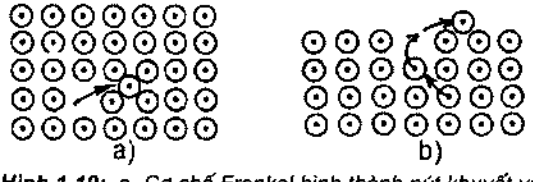
defects), sai hỏng đường (linear defects), sai hỏng mặt (interfacial defects) và sai hỏng khối (bulk or volume defects).

1.3.1. Sai hỏng điểm

Sai hỏng điểm có phạm vi một vài ô mạng. Đó có thể là những nút khuyết (vacancy) hay những nguyên tử xen kẽ (self-interstitial); đó cũng có thể là những nguyên tử tạp chất (impurities). Những nguyên tử tạp chất có thể thay thế vào chỗ của các nguyên tử chủ (subtitutional impurity) hoặc vào vị trí xen kẽ giữa các nguyên tử chủ (interstitial impurity).

Đối với nút khuyết và nguyên tử xen kẽ có thể có hai cơ chế hình thành.

1. Cơ chế Frenkel cho rằng do thăng giáng nhiệt một nguyên tử có thể bị bứt ra khỏi vị trí cân bằng và dời đến một vị trí mới giữa những nguyên tử khác như biểu diễn ở hình 1-19a. Bằng cách đó hình thành một nút khuyết và một nguyên tử xen kẽ. Số nút khuyết và số nguyên tử xen kẽ theo cơ chế này luôn luôn bằng nhau. Tuy nhiên năng lượng nhiệt cần thiết để sinh ra quá trình này thường rất lớn, vì vậy mật độ sai hỏng điểm Frenkel thường nhỏ.



Hình 1-19: *a- Cơ chế Frenkel hình thành nút khuyết và nguyên tử xen kẽ;*
b- Cơ chế Schotky hình thành nút khuyết.

2. Cơ chế Schotky giả thiết rằng một nguyên tử ở lớp ngoài mặt do thăng giáng nhiệt hay va chạm có thể bốc hơi hay dời lên trên bề mặt, nằm trong trạng thái hấp phụ (adsorbtion) và để lại một chỗ trống như biểu diễn ở hình 1-19b. Các nguyên tử ở phía trong có thể nhảy vào chỗ trống đó và tạo thành một nút khuyết ở bên trong. Năng lượng cần thiết để hình thành nút khuyết theo cơ chế này thường không lớn (cỡ 1 eV) nên mật độ nút khuyết theo cơ chế Schotky có thể khá lớn.

Nếu gọi E_a là năng lượng cần thiết để tạo ra nút khuyết, hay là năng lượng hoạt hoá (energy of activation) thì ứng với nhiệt độ T của tinh thể mật độ nút khuyết sẽ tuân theo công thức Boltzmann:

$$N_v = N.\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (1\text{-}21)$$

trong đó N là tổng vị trí có thể của các nguyên tử, E_a có giá trị cỡ 1eV, ở 20°C (N_v/N) bằng cỡ 10^{-14}, ở nhiệt độ 1100°C (N_v/N) bằng cỡ 10^{-5}.

Người ta có thể xác định năng lượng hoạt hoá E_a bằng cách nghiên cứu sự gia tăng điện trở suất do tán xạ điện tử trên nút khuyết.

Cơ chế Schotky chỉ tạo ra nút khuyết vì vậy sự hình thành các nguyên tử xen kẽ thường khó khăn hơn hình thành nút khuyết.

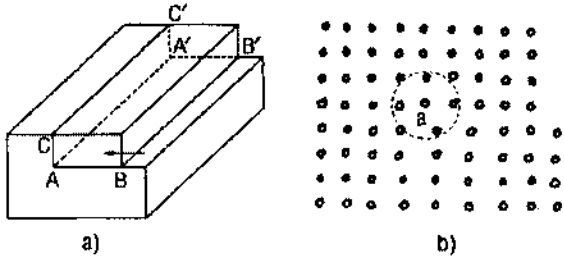
1.3.2. Sai hỏng đường

Sai hỏng đường có kích thước ngang cỡ một vài ô mạng, còn kích thước dọc có thể rất lớn, thậm chí bằng kích thước tinh thể. Sai hỏng đường đặc trưng nhất và thường gặp nhất là lệch mạng (dislocation).

Lệch mạng được hình thành có thể do tác dụng của ứng suất, biến dạng hoặc do những cơ chế kết tinh trong chất rắn. Lệch mạng có nhiều loại, dưới đây chúng ta điểm qua các loại đó.

1. Lệch mạng biên

Xét một tinh thể có cấu trúc lập phương đơn giản như ở hình 1-20a. Giả sử tác dụng lực đẩy (theo chiều mũi tên) để cho nửa trên của tinh thể trượt đi một đoạn bằng chu kỳ mạng, nhưng sự trượt đó chưa truyền đi khắp mặt trượt mà chỉ giới hạn trong khu vực AA'BB' mà thôi. Đường AA' chính là biên giới của phần đã bị trượt của tinh thể trong mặt trượt. Nếu cắt ngang tinh thể bằng một mặt mạng vuông góc với đường AA', dạng cấu trúc mạng trong mặt cắt đó được biểu diễn ở hình 1-20b. Chúng ta thấy rằng tại điểm a trên đường AA' xuất hiện một mặt nguyên tử thừa bị cụt ở a gọi là mặt phẳng dư. Xung quanh a trong phạm vi vài ô mạng, tinh thể bị biến dạng. Như vậy dọc theo AA' có một sai hỏng đường, đó là khu vực biên của mặt phẳng dư

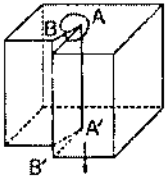


Hình 1-20: a- Một phần tinh thể bị trượt đi một chu kỳ mạng; b- Cấu trúc mạng trong mặt cắt vuông góc với AA'.

AA'CC', ta gọi sai hỏng đường đó là lệch mạng biên (edge dislocation). Đường AA' là trục của lệch mạng. Lệch mạng biên có mặt phẳng dư phía trên gọi là lệch mạng dương và được ký hiệu là ⊥, như biểu diễn bằng hình 1-20, còn khi mặt phẳng dư phía dưới gọi là lệch mạng âm và ký hiệu là T. Khi quá trình trượt tiếp tục thì mặt phẳng dư dời đi theo phía trượt cho đến khi AA' đạt tới mặt ngoài của tinh thể và tạo ra một bậc thang.

2. Lệch mạng xoắn

Xét một tinh thể bị biến dạng như ở hình 1-21, một phần tinh thể bị trượt xuống phía dưới và phần biến dạng đó bị giới hạn bởi đường AA'. Ở đây phương trượt song song với đường AA' khác với trường hợp lệch mạng biên phương trượt vuông góc với AA'. Ở xa đường AA', mạng hoàn toàn không bị biến dạng. Khu vực bao quanh đường AA' gọi là lệch mạng xoắn (screw dislocation). Nếu đi quanh lệch mạng xoắn theo các mặt nguyên tử thì ta thu được đường xoắn ốc. Tuỳ theo chiều của xoắn ốc khi đi quanh trục lệch mạng ta có lệch mạng xoắn phải và lệch mạng xoắn trái.



Hình 1-21: *Tinh thể biến dạng với lệch mạng xoắn.*

Để đặc trưng cho lệch mạng người ta đưa ra khái niệm vectơ Burgers. Đó là vectơ dịch chuyển tổng cộng đạt được khi đi theo một đường cong kín (công - tua) vòng quanh lệch mạng đó trong vùng hoàn hảo của mạng tinh thể. Vectơ Burges của lệch mạng biên vuông góc với trục lệch mạng. Vectơ Burgers của lệch mạng xoắn song song với trục lệch mạng. Chúng ta có thể chứng minh được rằng chỉ có sai hỏng đường dạng lệch mạng mới có vectơ Burgers khác không, các dạng khác của sai hỏng đường (ví dụ một chuỗi những sai hỏng điểm) đều có vectơ Burgers bằng không. Vectơ Burgers của lệch mạng là một đại lượng xác định không phụ thuộc vào cách chọn công-tua, từ đây ta thấy rằng lệch mạng không thể chấm dứt tại một điểm ở trong tinh thể, vì như thế sẽ không bảo toàn vectơ Burger khi vượt qua điểm chấm dứt đó. Lệch mạng do đó chỉ có thể có cửa ra ở ngoài mặt tinh thể, còn trong tinh thể nó có dạng đường khép kín.

Trong thực tế lệch mạng thường gặp không ở dạng lệch mạng biên hay xoắn thuần tuý mà là dạng hỗn hợp, ta gọi đó là lệch mạng hỗn hợp. Trong tinh thể, những lệch mạng có thể tạo nên những cấu hình rất phức tạp, gọi là rừng lệch mạng, lưới lệch mạng.

Để đánh giá số lệch mạng hay mức độ sai hỏng do lệch mạng gây ra người ta dùng mật độ lệch mạng. Mật độ lệch mạng ρ_L được định nghĩa bằng tỷ số giữa tổng chiều dài của tất cả lệch mạng trong thể tích $\sum \ell$ và thể tích tinh thể V:

$$\rho_L = \frac{\Sigma \ell}{V}$$

Như vậy ρ_L có thứ nguyên [m^{-2}], trong thực tế ρ_L coi như bằng số cửa ra của các lệch mạng trên một đơn vị diện tích của một mặt cắt qua tinh thể.

Những đơn tinh thể hoàn hảo có mật độ lệch mạng khoảng $10^3 cm^{-2}$, những đơn tinh thể thông thường có ρ_L cỡ $(10^4 \div 10^8) cm^{-2}$.

1.3.3. Sai hỏng khối

Sai hỏng khối là những lỗ hổng, khe nứt, hạt lẫn... có kích thước lớn theo cả ba chiều. Ngày nay, bằng những phương pháp nuôi tinh thể và gia công thích hợp có thể loại trừ những sai hỏng này. Vì vậy trong các loại tinh thể hoàn hảo như các tinh thể bán dẫn ngày nay không có sai hỏng khối.

BÀI TẬP CHƯƠNG I

(1-1) Mật độ (khối lượng riêng) của tinh thể NaCl bằng $2,18.10^3$ kg/m^3. Nguyên tử lượng của Na là 23, của Cl là 35,46. Hãy xác định hằng số mạng của NaCl.

(1-2) Xác định số nguyên tử trong một ô cơ bản của tinh thể sắt kết tinh trong hệ lập phương. Hằng số mạng a = 2,27Å, nguyên tử lượng của sắt là 55,84 khối lượng riêng 7800kg/m^3.

(1-3) Chứng minh rằng mạng tinh thể không có trục đối xứng bậc 5 (nghĩa là phép đối xứng quay C_K, $K \neq 5$).

(1-4) Ứng dụng công thức tính thể tích ô cơ bản tinh hệ ba nghiêng (triclinic) tìm công thức tính thể tích ô cơ bản tinh hệ một nghiêng (monoclinic), sáu phương (hexagonal) và hệ thoi (orthorhombic).

(1-5) Tìm các chỉ số Miller của mặt phẳng đi qua các nút mạng tinh thể với các toạ độ 9, 10, 30 nếu các hằng số mạng là a = 3, b = 5, c = 6.

(1-6) Ô cơ bản của tinh thể magie (Mg) thuộc hệ sáu phương (lục giác - hexagonal) có các hằng số mạng a = 3,20Å, và c = 5,20Å. Hãy xác định các vectơ mạng đảo.

(1-7) Chứng minh rằng nếu hai mạng mà mạng này là mạng đảo của mạng kia thì tích của hai "thể tích" ô nguyên thuỷ của chúng phải bằng $(2\pi)^3$.

(1-8) Chứng minh rằng khoảng cách giữa các mặt (hkl) của mạng tinh thể bằng đại lượng nghịch đảo của độ dài vectơ b_{hkl} từ gốc toạ độ đến điểm hkl mạng đảo.

(1-9) Chứng minh rằng trong mạng tinh thể lập phương bất cứ phương [hkl] nào cũng vuông góc với mặt (hkl) với cùng các chỉ số Miller.

(1-10) Tia X với bước sóng $\lambda = 1{,}537$Å dọi vào tinh thể nhôm gây ra sự nhiễu xạ trên mặt (111) với góc Bragg bằng $19^o{,}2$. Nhôm có cấu trúc lập phương tâm mặt, có khối lượng riêng 2699 kg/m^3 và nguyên tử lượng 26,98. Hãy tính số Avogadro theo các số liệu thực nghiệm trên.

(1-11) Xác định số nguyên tử silic trên các mặt (100) (110) (111) của tinh thể silic và khoảng cách ngắn nhất giữa hai nguyên tử silic. Hằng số mạng của Si là 5,43Å.

(1-12) Giả sử năng lượng của hạt trong trường của một hạt khác phụ thuộc vào khoảng cách giữa tâm hai hạt có dạng:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^8}$$

trong đó α và β là hằng số. Chứng minh rằng:

1. Hai hạt tạo thành một liên kết ổn định, bền với

$$r = r_o = \left(\frac{8\beta}{\alpha}\right)^{1/7}$$

2. Thế năng tổng cộng của hai hạt ở trạng thái bền là

$$U_{st} = -\frac{7}{8}\left(\frac{\alpha^8}{8\beta}\right)^{1/7} = -\frac{7\alpha}{8r_o}$$

3. Ở trạng thái bền năng lượng hút nhau bằng 8 lần năng lượng đẩy nhau.

4. Liên kết giữa hai hạt sẽ bị đứt nếu kéo hai hạt ra khoảng cách r với

$$r = \left(\frac{36\beta}{\alpha}\right)^{1/7} = (4{,}5)^{1/7} r_o$$

(1-13) Tính tỷ số giữa số khuyết tật theo Schottky và số khuyết tật theo Frenkel ở nhiệt độ phòng nếu năng lượng để tạo ra nút khuyết (vacancy) là 0,75eV và để tạo ra một khuyết tật nguyên tử xen kẽ là 3eV.

(1-14) Để hình thành một nút khuyết trong tinh thể nhôm cần năng lượng 0,75eV. Có bao nhiêu nút khuyết trên một nguyên tử có thể tồn tại ở trạng thái cân bằng nhiệt động ở nhiệt độ phòng và ở nhiệt độ 600K.

(1-15) Mật độ các nút khuyết cân bằng (cơ chế Schottky) n_s được biểu diễn bằng công thức $n_s = N.\exp(-E_s/kT)$ trong đó N là mật độ nguyên tử chất bán dẫn, E_s là năng lượng tạo thành nút khuyết theo cơ chế Schottky. Hãy tính n_s trong Si ở 27°C, 900°C, 1200°C; giả sử $E_s = 2,3eV$.

(1-16) Giả sử năng lượng tạo thành khuyết tật dạng Frenkel là 1,1eV, hãy đánh giá mật độ khuyết tật ở 27°C và 900°C. Mật độ khuyết tật dạng Frenkl được biểu diễn bằng công thức:

$$n_f = \sqrt{NN'}\exp(-E_f/2kT)$$

trong đó N là mật độ nguyên tử bán dẫn, N' là mật độ các trạng thái xen kẽ (cm^{-3}) được biểu diễn bằng công thức:

$$N' = 1.10^{27}.\exp(-3,8(eV)/kT).(cm^{-3})$$

CHƯƠNG 2

NHỮNG KHÁI NIỆM, TÍNH CHẤT, ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA VẬT LIỆU BÁN DẪN

Để mô tả, giới thiệu vật liệu bán dẫn chúng ta cần nắm được những khái niệm, tính chất, đặc trưng cơ bản của vật liệu đó, nghĩa là tất cả những gì đặc trưng cho vật liệu bán dẫn. Trong chương 1 chúng ta đã làm quen với những cấu trúc tinh thể thường gặp, những khái niệm cơ bản để mô tả, phân loại cấu trúc của tinh thể.

Trong chương này sẽ giới thiệu những khái niệm, tính chất, đặc trưng của vật liệu về cấu trúc năng lượng, nồng độ hạt dẫn, tính chất động, tính chất quang... Tuy nhiên chúng ta sẽ trình bày những vấn đề này một cách đơn giản, bỏ qua những lý thuyết chặt chẽ, những tính toán cồng kềnh, nhằm chuyển tải được ý nghĩa vật lý và thực tiễn ứng dụng mà thôi.

2.1. CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA BÁN DẪN

Để nghiên cứu tinh thể chất rắn, vật lý lý thuyết đã tìm cách giải gần đúng phương trình Schrodinger đối với hệ tinh thể.

Bằng phép gần đúng đoạn nhiệt dựa trên sự khác nhau về khối lượng của điện tử và hạt nhân, Born-Oppenheimer đã tách hệ điện tử khỏi hệ hạt nhân và đưa đến một phương trình Schrodinger riêng cho hệ điện tử trong trường tuần hoàn của hạt nhân.

Bằng phép gần đúng trường tự hợp người ta chuyển bài toán nhiều hạt, nghĩa là bài toán của cả hệ điện tử, về bài toán một điện tử. Nói cách khác từ phương trình Schrodinger của cả hệ điện tử người ta thu được phương trình Schrodinger của một điện tử chuyển động trong trường tuần hoàn do các hạt nhân gây nên và trường tuần hoàn do các điện tử khác gây nên gọi là trường tự hợp. Phương trình Schrodinger một điện tử có dạng:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E.\psi(\vec{r}) \qquad (2\text{-}1)$$

trong đó $U(\vec{r})$ là một hàm tuần hoàn theo chu kỳ mạng, nghĩa là ta có:

$$U(\vec{r}) = U((\vec{r} - \vec{n}) \qquad (2\text{-}2)$$

với $\vec{n}$ là vectơ mạng tinh thể.

Bloch đã chứng minh bằng lý thuyết rằng hàm sóng điện tử trong trường thế tuần hoàn nhất thiết phải là hàm có dạng:

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{K}}(\vec{r}).e^{i\vec{K}\vec{r}} \qquad (2\text{-}3)$$

trong đó $\varphi_{\vec{K}}(\vec{r})$ phụ thuộc vào $\vec{K}$ và là một hàm tuần hoàn theo chu kỳ mạng tinh thể, nghĩa là ta có:

$$\varphi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{K}}(\vec{r} - \vec{n}) \qquad (2\text{-}4)$$

$\vec{K}$ - vectơ sóng là một số thực $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ và đặc trưng cho hàm sóng. Hàm sóng (2-3) gọi là hàm Bloch, nó chính là hàm sóng phẳng De Broglie có biên độ không phải cố định mà biến điệu theo chu kỳ mạng tinh thể. Chúng ta thấy rằng:

$$\left|\Psi_K(\vec{r})\right|^2 = \left|\varphi_K(\vec{r})e^{i\vec{K}\vec{r}}\right|^2 = \left|\varphi_K(\vec{r})\right|^2$$

là một hàm tuần hoàn, cho nên ta có thể nói hàm Bloch là một hàm trải dài theo toàn bộ tinh thể. Nếu tinh thể có kích thước giới hạn thì từ điều kiện biên tuần hoàn người ta chứng minh được rằng vectơ sóng $\vec{K}$ sẽ nhận những giá trị gián đoạn với các gia số nhỏ nhất:

$$\Delta K_x = \frac{2\pi}{L_x};\ \Delta K_y = \frac{2\pi}{L_y};\ \Delta K_z = \frac{2\pi}{L_z} \qquad (2\text{-}5)$$

với L_x, L_y, L_z là kích thước tinh thể.

Từ đây ta thấy rằng phần tử "thể tích" trong không gian vectơ sóng $\vec{K}$

$$\Delta V_K = \Delta K_x.\ \Delta K_y.\ \Delta K_z = \frac{(2\pi)^3}{L_x.L_y.L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V} \qquad (2\text{-}6)$$

(V là thể tích tinh thể) sẽ "chứa" một vectơ sóng $\vec{K}$ đặc trưng cho một hàm sóng. Người ta cũng chứng minh được rằng hàm sóng Bloch là một hàm tuần hoàn trong không gian $\vec{K}$ và những vectơ sóng $\vec{K}$ có thể chứa trong vùng Brillouin thứ nhất đặc trưng cho tất cả các hàm sóng độc lập có thể, số hàm sóng đó bằng số nguyên tử trong tinh thể (trong ví dụ mạng lập phương đơn giản với một nguyên tử ở mỗi nút mạng). Tuy nhiên để giải được phương

trình (2-1) chúng ta phải biết trường thế $U(\vec{r})$, việc này chỉ có thể thực hiện được nhờ các mô hình gần đúng. Có hai mô hình gần đúng xuất phát từ hai "cực" khác nhau:

- Mô hình "điện tử gần tự do" xem hệ điện tử hoá trị như một thứ khí lý tưởng, khí điện tử tự do, không liên kết với một nguyên tử riêng biệt;
- Mô hình "điện tử liên kết mạnh" xem hàm sóng của hệ điện tử như tổ hợp các hàm sóng của điện tử trong các nguyên tử cô lập.

Lý thuyết tính toán dựa trên hai mô hình gần đúng đều đưa đến một kết quả là phổ năng lượng của điện tử trong tinh thể có dạng những vùng cho phép xen kẽ những vùng cấm. Trong mỗi vùng cho phép các mức năng lượng là gián đoạn, số các mức năng lượng bằng số hàm sóng có thể (cho phép) và bằng số nguyên tử trong tinh thể, vì vậy khoảng cách giữa hai mức năng lượng gần nhau nhất là rất nhỏ (khoảng 10^{-22}ev) và năng lượng trong vùng cho phép có thể xem là liên tục.

Những hàm sóng là hàm riêng của phương trình Shrodinger (2-1) còn gọi là những trạng thái hay là những quỹ đạo ứng với những trị riêng là năng lượng $E(\vec{K})$. Tuy nhiên trong tinh thể sự phụ thuộc giữa năng lượng E và vectơ sóng $\vec{K}$ không đơn giản như đối với điện tử tự do trong chân không $(E(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m})$ mà là một hàm phức tạp và là đặc trưng quan trọng nhất của tinh thể.

Sự phụ thuộc E vào $\vec{K}$, hàm $E = f(\vec{K})$ là cấu trúc vùng năng lượng, phổ năng lượng hay quy luật tán sắc của điện tử trong tinh thể. Tìm sự phụ thuộc đó là vấn đề quan trọng bậc nhất của vật lý chất rắn. Sau khi tìm được phổ năng lượng của điện tử bằng cách giải bài toán trong gần đúng một điện tử, chúng ta lấp đầy các trạng thái có thể với các mức năng lượng gián đoạn từ thấp lên cao tuân theo nguyên lý loại trừ Pauly: mỗi trạng thái ứng với một vectơ sóng $\vec{K}(K_x, K_y, K_z)$ chỉ có thể có nhiều nhất là hai điện tử có spin ngược chiều nhau. Đối với các tinh thể có cấu trúc khác nhau, có số điện tử hoá trị khác nhau, hàm sóng nguyên tử của chúng khác nhau, ta có thể có hai tình huống sau đây:

- Những tinh thể mà phổ năng lượng của điện tử có chứa một vùng cho phép được điền đầy một phần là những kim loại. Trong các tinh thể này những mức năng lượng điền đầy điện tử và những mức trống không bị ngăn cách

bởi một vùng cấm, nên khi có điện trường, điện tử có thể lấy được năng lượng của điện trường chuyển lên mức năng lượng đang trống phía trên, nghĩa là có thể tham gia dẫn điện.

- Những tinh thể mà phổ năng lượng của điện tử chỉ gồm các vùng cho phép điền đầy hoàn toàn và các vùng năng lượng trống hoàn toàn. Vùng cho phép đầy hoàn toàn cao nhất (trên cùng) gọi là vùng hoá trị, vùng cho phép trống hoàn toàn thấp nhất (dưới cùng) gọi là vùng dẫn, giữa hai vùng này có một vùng cấm ngăn cách có bề rộng bằng ΔE_g. Những tinh thể này là chất điện môi (nếu ΔE_g lớn) hoặc là chất bán dẫn (nếu ΔE_g nhỏ). Ở nhiệt độ thấp các chất này không dẫn điện được vì các điện tử ở trong vùng hoá trị, vùng đầy hoàn toàn, không thể nhận năng lượng của điện trường vì mức năng lượng còn trống có thể nhận điện tử ở quá cao, cách một khoảng năng lượng bằng bề rộng vùng cấm ΔE_g. Chỉ ở nhiệt độ đủ cao để một số điện tử nhận được năng lượng nhiệt đủ "sức" vượt qua vùng cấm chuyển lên vùng dẫn trở thành điện tử gần như tự do có thể tham gia dẫn điện; đồng thời xuất hiện trong vùng hoá trị những trạng thái trống để cho điện tử có thể "nhảy lên" thay đổi năng lượng khi có điện trường tác dụng và tham gia dẫn điện. Sự phân chia giữa bán dẫn và điện môi chỉ là quy ước tương đối về lượng (theo ΔE_g), còn sự khác nhau giữa kim loại và bán dẫn là về bản chất cấu trúc vùng năng lượng.

Như vậy đối với bán dẫn thì có hai vùng năng lượng là quan trọng, đó là vùng hoá trị và vùng dẫn; cho nên cần phải nghiên cứu cấu trúc năng lượng, nghĩa là sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ của hai vùng đó. Như trên đã nói vùng Brillouin thứ nhất "chứa" đầy đủ tất cả các vectơ sóng $\vec{K}$ đặc trưng cho tất cả các trạng thái độc lập vì vậy chúng ta chỉ cần nghiên cứu sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ với vectơ $\vec{K}$ biến thiên trong vùng Brillouin thứ nhất là đủ. Nghiên cứu và biểu diễn cấu trúc vùng năng lượng là việc làm rất khó khăn. Nhờ tính đối xứng của vùng Brillouin (xuất phát từ tính đối xứng của tinh thể), người ta có thể biểu diễn sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ trong một số hướng quan trọng, ví dụ hướng [1,1,1], [1,0,0] trong tinh thể thuộc hệ lập phương.

Trong tinh thể bán dẫn, như chúng ta biết, chỉ có những điện tử trên vùng dẫn và những trạng thái trống xuất hiện trong vùng hoá trị là tham gia vào quá trình dẫn điện, các điện tử đó thường tập trung ở lân cận cực tiểu của vùng dẫn, các trạng thái trống ở vùng hoá trị lại tập trung gần cực đại năng lượng của vùng này. Vì vậy đối với tinh thể bán dẫn người ta quan tâm đến sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ ở lân cận vectơ sóng $\vec{K}_o$ ứng với cực tiểu năng lượng vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị.

Để nghiên cứu $E = f(\vec{K})$ ở lân cận cực tiểu vùng dẫn chúng ta phân tích $E(\vec{K})$ vào dãy Taylor ở gần cực tiểu đó. Lợi dụng tính đối xứng của tinh thể, bằng việc chọn các trục toạ độ thích hợp ở gần cực tiểu năng lượng $E(\vec{K}_o) = E(K_{ox}, K_{oy}, K_{oz})$ ta có kết quả phân tích gần đúng sau đây:

$$E(\vec{K}) = E_c + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2}(K_x - K_{ox})^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2}(K_y - K_{oy})^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial K_z^2}(K_z - K_{oz})^2\right] \tag{2-7}$$

Nếu chúng ta đặt:

$$m_1 = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2}}, \text{ nghĩa là } \quad \frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2} = \frac{\hbar^2}{m_1}$$

$$m_2 = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2}}, \text{ nghĩa là } \quad \frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2} = \frac{\hbar^2}{m_2}$$

$$m_3 = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial K_z^2}}, \text{ nghĩa là } \quad \frac{\partial^2 E}{\partial K_z^2} = \frac{\hbar^2}{m_3} \tag{2-8}$$

thì biểu thức $E(\vec{K})$ ở (2-7) phải có dạng:

$$E(\vec{K}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{(K_x - K_{ox})^2}{m_1} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{m_2} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{m_3}\right] \tag{2-9}$$

trong đó m_1, m_2, m_3 có thứ nguyên khối lượng [kg] là ba thành phần của một đại lượng gọi là khối lượng hiệu dụng, phụ thuộc vào hướng trong tinh thể.

Nếu $m_1 = m_2 = m_3 = m^* = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial K^2}\right)^{-1}.\hbar^2$ khối lượng hiệu dụng là một đại lượng vô hướng và nếu $\vec{K}_o = 0$ thì từ (2-9) $E(\vec{K})$ sẽ có dạng:

$$E(\vec{K}) = E_c + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} \tag{2-10}$$

Ta đặt $\hbar\vec{K} = \vec{P}$ và gọi là chuẩn xung lượng của điện tử, khi đó $E(\vec{K})$ có dạng:

$$E(\vec{K}) = E_c + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} = E_c + \frac{P^2}{2m^*} \tag{2-11}$$

Coi E_c là thế năng của điện tử thì $\frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} = \frac{P^2}{2m^*}$ đóng vai trò là động năng của điện tử trong tinh thể và chúng ta thấy rằng điện tử trong tinh thể chuyển động như một điện tử tự do nhưng có khối lượng bằng khối lượng hiệu dụng, khác với khối lượng của điện tử tự do.

Khối lượng hiệu dụng trong trường hợp tổng quát là một tenxơ bậc hai có chín thành phần, do tính đối xứng của tinh thể có thể còn lại ba thành phần khác không như đã giả thiết trên đây, khối lượng hiệu dụng có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn khối lượng của điện tử tự do. Điều này có nghĩa là điện tử chuyển động theo những hướng khác nhau trong tinh thể sẽ "mang" những giá trị khối lượng khác nhau.

Trong công thức (2-9) nếu lấy một giá trị $E(\vec{K}) = \text{const}$ ta sẽ được phương trình của một mặt bậc hai trong không gian $\vec{K}$:

$$\frac{(K_x - K_{ox})^2}{m_1} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{m_2} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{m_3} = \frac{2}{\hbar^2}(E - E_c) \qquad (2\text{-}12)$$

Tại tất cả các "điểm" trên mặt này năng lượng E của điện tử bằng nhau, vì vậy mặt này gọi là mặt đẳng năng. Với những giả thiết đưa ra trên đây ta có thể biểu diễn phương trình mặt đẳng này ở (2-12) dưới dạng

$$\frac{(K_x - K_{ox})^2}{a_1^2} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{a_2^2} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{a_3^2} = 1 \qquad (2\text{-}13)$$

trong đó
$$a_i^2 = \frac{2m_i}{\hbar^2}(E - E_c) \qquad (2\text{-}14)$$

Đây chính là phương trình của một mặt elip trong không gian $\vec{K}$ với ba bán trục a_1, a_2, a_3 phụ thuộc vào ba thành phần của khối lượng hiệu dụng. Khái niệm mặt đẳng năng giúp chúng ta mô tả cấu trúc vùng năng lượng $E = f(\vec{K})$, trên thực tế mặt đẳng năng không phải là mặt cầu, mặt elip mà có thể phức tạp hơn.

Bây giờ nếu ta phân tích $E(\vec{K})$ vào dãy Taylor lân cận điểm cực đại năng lượng của vùng hoá trị ta cũng được một phương trình tương tự (2-9), nghĩa là:

$$E(\vec{K}) = E_v + \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{(K_x - K_{ox})^2}{m_1} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{m_2} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{m_3}\right] \quad (2\text{-}15)$$

trong đó $m_1 = \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2}\right)^{-1}; m_2 = \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2}\right)^{-1}; m_3 = \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_z^2}\right)^{-1}$ (3-16)

Vì điểm $\vec{K}_o$ ứng với cực đại năng lượng cho nên các đạo hàm bậc hai của năng lượng theo K_x, K_y, K_z là âm, từ đây ta thấy khối lượng hiệu dụng của điện tử có năng lượng lân cận cực đại vùng hoá trị có giá trị âm.

Bằng lý thuyết có thể chứng minh được rằng chuyển động của các điện tử liên kết trong vùng hoá trị không đầy hoàn toàn có thể thay thế bằng chuyển động của một loại chuẩn hạt gọi là lỗ trống có điện tích dương ($e_p = +e$) có khối lượng hiệu dụng dương $m_p^* = -m^*$, $m_{1p} = -m_1 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2}\right)^{-1}$;

$m_{2p} = -m_2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2}\right)^{-1}$; $m_{3p} = -m_3 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_z^2}\right)^{-1}$ và nồng độ lỗ trống bằng nồng độ các trạng thái trống trong vùng hoá trị.

Với những giả thuyết và quy ước trên đây ta có thể viết lại (2-15) dưới dạng

$$\frac{(K_x - K_{ox})^2}{m_{1p}} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{m_{2p}} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{m_{3p}} = \frac{2}{\hbar^2}(E_v - E) \quad (2\text{-}17)$$

Đây là phương trình mặt elip đẳng năng bao quanh cực đại vùng hoá trị, có thể chuyển về phương trình chính tắc dạng:

$$\frac{(K_x - K_{ox})^2}{a_1^2} + \frac{(K_y - K_{oy})^2}{a_2^2} + \frac{(K_z - K_{oz})^2}{a_3^2} = 1 \quad (2\text{-}18)$$

với $$a_i^2 = \frac{2m_{ip}}{\hbar^2}(E_v - E) \quad (2\text{-}19)$$

Như vậy để nghiên cứu, mô tả cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể bán dẫn người ta dùng những đặc trưng sau:

- Sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ theo một số hướng nhất định;
- Hình dạng các mặt đẳng năng lân cận các cực đại, cực tiểu và vị trí các cực đại cực tiểu trong không gian $\vec{K}$;
- Thành phần khối lượng hiệu dụng của điện tử, của lỗ trống;
- Bề rộng vùng cấm năng lượng ΔE_g.

Các đặc trưng này được tính toán bằng lý thuyết và được xác định bằng thực nghiệm, ví dụ khối lượng hiệu dụng của điện tử, của lỗ trống có thể xác định bằng phương pháp cộng hưởng từ, bề rộng vùng cấm ΔE_g có thể xác định qua phổ hấp thụ quang học...

Ngoài những trạng thái trải dài của điện tử được mô tả bằng các hàm sóng có dạng hàm Bloch, sự có mặt của tạp chất, của sai hỏng, sự vi phạm tính tuần hoàn của trường tinh thể trên bề mặt làm xuất hiện các trạng thái định xứ có các mức năng lượng nằm trong vùng cấm và hàm sóng tồn tại trong một vùng không gian hẹp. Vai trò của các trạng thái định xứ hết sức quan trọng đối với các tính chất, đặc trưng của các mẫu vật liệu cụ thể. Đặc trưng cho các trạng thái định xứ là: nồng độ trạng thái, mức năng lượng của trạng thái trong vùng cấm, hàm phân bố trên các trạng thái định xứ.

Như vậy phổ năng lượng của điện tử trong tinh thể bao gồm các mức năng lượng trong vùng cho phép ứng với các trạng thái trải dài và các mức năng lượng trong vùng cấm ứng với các trạng thái định xứ.

2.2. NỒNG ĐỘ HẠT DẪN CÂN BẰNG

Điện tử có năng lượng nằm trong vùng dẫn và các lỗ trống trong vùng hoá trị đóng vai trò các hạt dẫn điện và gọi chung là các hạt dẫn. Để tính được nồng độ điện tử trong vùng dẫn chúng ta phải biết mật độ trạng thái, hàm phân bố điện tử.

Mật độ trạng thái là số trạng thái điện tử trong một đơn vị thể tích, trên một đơn vị năng lượng; bản thân mật độ trạng thái cũng phụ thuộc vào năng lượng E được ký hiệu là N(E) và được biểu diễn bằng công thức:

$$N(E) = 2\pi\left(\frac{2m_d^*}{h^2}\right)^{3/2}(E - E_c)^{1/2} \qquad (2\text{-}20)$$

trong đó $m_d^* = [M^2.m_1.m_2.m_3]^{1/3}$, M là số các cực tiểu tương đương trong vùng dẫn, m_d^* gọi là khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái.

Hàm phân bố điện tử là xác suất điền đầy điện tử của các trạng thái có năng lượng bằng E và ở nhiệt độ T; phù hợp với nguyên lý loại trừ Pauly hàm phân bố điện tử trong điều kiện cân bằng là hàm Fermi-Dirac:

$$f_o = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} + 1} \qquad (2\text{-}21)$$

với F là mức năng lượng Fermi.

Trong một hệ mà năng lượng của điện tử E >> F thì hàm phân bố có thể viết gần đúng

$$f_o \approx e^{\frac{F}{kT}}.e^{\frac{-E}{kT}} \qquad (2\text{-}22)$$

và người ta nói rằng hệ điện tử là không suy biến; hàm phân bố (2-22) có dạng hàm phân bố Boltzmann. Nồng độ điện tử trong vùng dẫn có thể tính bằng biểu thức:

$$n_o = \int_{E_C}^{E_{max}} 2.f_o(E).N(E).dE \qquad (2\text{-}23)$$

Trong trường hợp bán dẫn không suy biến ta có:

$$n_o = N_c.e^{\frac{-(E_C-F)}{kT}} \qquad (2\text{-}24)$$

trong đó

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_d^*.kT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (2\text{-}25)$$

được gọi là mật độ trạng thái hiệu dụng của vùng dẫn.

Tương tự như vậy chúng ta cũng đưa ra những đại lượng liên quan đến việc xác định nồng độ lỗ trống trong vùng hoá trị.

Mật độ trạng thái trong vùng hoá trị:

$$N_p(E) = 2\pi\left(\frac{2m_{pd}^*}{h^2}\right)^{3/2}(E_v - E)^{1/2} \qquad (2\text{-}26)$$

trong đó m_{pd}^* là khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái của lỗ trống, nó phụ thuộc vào cấu trúc năng lượng của vùng hoá trị. Hàm phân bố lỗ trống là xác suất trạng thái điện tử với năng lượng E không được điền đầy (trống):

$$f_{op}(E, T) = 1 - f_o = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{F-E}{kT}} + 1} \quad (2\text{-}27)$$

Trong trường hợp bán dẫn không suy biến nồng độ lỗ trống trong vùng hoá trị bằng

$$P_o = N_v . e^{\frac{-(F-E_v)}{kT}} \quad (2\text{-}28)$$

trong đó

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m^*_{pd} kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2\text{-}29)$$

gọi là mật độ trạng thái hiệu dụng của vùng hoá trị.

Biểu thức nồng độ điện tử (2-24) và nồng độ lỗ trống (2-28) trong điều kiện cân bằng được xác định từ phương pháp vật lý thống kê, chúng phụ thuộc vào giá trị mức Fermi F, một đặc trưng của hàm phân bố. Vì vậy muốn tìm được giá trị cụ thể của n_o, p_o chúng ta phải sử dụng phương trình trung hoà, dựa vào các thông số của mẫu vật liệu để xác định mức Fermi F.

Từ (2-24) và (2-28) chúng ta rút ra một nhận xét:

$$n_o.p_o = N_c.N_v.e^{\frac{-(E_C-E_V)}{kT}} = N_c.N_v.e^{\frac{-\Delta E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (2\text{-}30)$$

Đại lượng

$$n_i = \sqrt{N_c.N_v}\,.e^{\frac{-\Delta E_g}{2kT}} \quad (2\text{-}31)$$

gọi là nồng độ hạt dẫn riêng, là một thông số của vật liệu bán dẫn, nó phụ thuộc vào các thông số đặc trưng cho cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể bán dẫn như bề rộng vùng cấm ΔE_g, khối lượng hiệu dụng của điện tử, lỗ trống và nhiệt độ.

Bỏ qua những tính toán, chúng tôi giới thiệu dưới đây những biểu thức của mức Fermi, nồng độ hạt dẫn cân bằng trong các loại bán dẫn ở những nhiệt độ khác nhau.

2.2.1. Bán dẫn tinh khiết (bán dẫn riêng)

Bán dẫn tinh khiết là bán dẫn không chứa tạp chất, còn được gọi là bán dẫn riêng (intrinsic). Chúng ta dễ dàng thấy rằng trong bán dẫn tinh khiết phương trình trung hoà sẽ có dạng:

$$n_o = p_o \Rightarrow N_c.e^{\frac{-(E_c-F)}{kT}} = N_v.e^{\frac{-(F-E_v)}{kT}} \quad (2\text{-}32)$$

có nghĩa là điện tử trong vùng dẫu chỉ có thể sinh ra do chuyển mức từ vùng hoá trị. Từ (2-32) ta có:

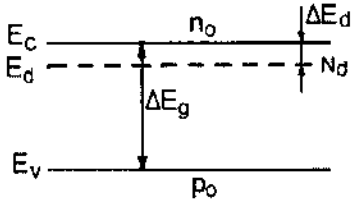
$$F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{N_v}{N_c} \quad (2\text{-}33)$$

và:

$$n_o = p_o = \sqrt{N_c.N_v}.e^{\frac{-\Delta E_g}{2kT}} = n_i \quad (2\text{-}34)$$

2.2.2 Bán dẫn một loại tạp donor

Nếu trong tinh thể bán dẫn có các nguyên tử tạp chất thế chỗ các nguyên tử chủ (subtitutional impurities), có số điện tử hoá trị lớn hơn số điện tử hoá trị của nguyên tử bị thay thế một điện tử (ví dụ P trong Si, Se thay thế As trong bán dẫn hợp chất GaAs) thì có một điện tử của nguyên tử tạp chất không tham gia vào các cặp liên kết đồng hoá trị. Điện tử "thừa" này liên kết lỏng lẻo với ion tạp chất và có trạng thái (hàm sóng) định xứ lân cận ion đó với mức năng lượng E_d nằm trong vùng cấm, thấp hơn mức E_c (cực tiểu vùng dẫn) một khoảng ΔE_d hình 2-1. Các nguyên tử tạp chất này là nguồn cung cấp điện tử nên gọi là donor, nồng độ tạp chất được ký hiệu là N_d.



Hình 2-1: Sơ đồ năng lượng của bán dẫn donor.

Vì $\Delta E_d << \Delta E_g$ nên chuyển mức từ vùng hoá trị lên vùng dẫn và từ E_d lên vùng dẫn xảy ra ở hai vùng nhiệt độ khác nhau:

1. Trong vùng nhiệt độ thấp, chuyển mức từ vùng hoá trị lên vùng dẫn chưa xảy ra, $P_o \approx 0$, mức Fermi trong trường hợp này có dạng:

$$F = \frac{E_c + E_d}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{N_d}{2N_c} \quad (2\text{-}35)$$

Nồng độ điện tử cân bằng trong bán dẫn donor ở nhiệt độ thấp là:

$$n_o = \sqrt{\frac{N_c.N_d}{2}}.e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}} \quad (2\text{-}36)$$

2. Trong vùng nhiệt độ ion hoá tạp chất các nguyên tử tạp chất đã bị ion hoá hết, trong khi đó chuyển mức điện tử từ vùng hoá trị lên vùng dẫn vẫn còn có thể bỏ qua, nghĩa là $p_o \approx 0$. Chúng ta dễ dàng thấy rằng trong vùng nhiệt độ này

$$n_o = N_d \quad \text{và} \quad F = E_c + kT\ln\frac{N_d}{N_c} \tag{2-37}$$

Giới hạn dưới của vùng nhiệt độ này được tính từ điều kiện

$$\frac{8N_d}{N_c}e^{\frac{\Delta E_d}{kT}} = 1 \quad \text{hay} \quad T_1 = \frac{\Delta E_d}{k\ln\left(\frac{N_c(T_1)}{8N_d}\right)} \tag{2-39}$$

Giới hạn trên của vùng nhiệt độ ion hoá tạp chất được tính từ điều kiện

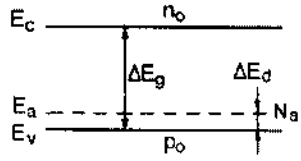
$$2n_i = N_d \quad \text{hay} \quad T_2 = \frac{\Delta E_g}{2k\ln\left(\frac{2N_c(T_2)}{N_d}\right)} \tag{2-40}$$

Đối với Si vùng nhiệt độ ion hoá tạp chất nằm trong khoảng $T_1 \approx 150K$ đến $T_2 \approx 500K$.

3. Trong vùng nhiệt độ cao, khi mà $n_i > \frac{N_d}{2}$, bán dẫn pha tạp donor sẽ xử sự giống như bán dẫn riêng vì ảnh hưởng của tạp chất không đáng kể và bị lu mờ bởi quá trình chuyển mức của điện tử từ vùng hoá trị lên vùng dẫn.

2.2.3. Bán dẫn một loại tạp acceptor

Nếu nguyên tử tạp chất có số điện tử hoá trị ít hơn số điện tử hoá trị của nguyên tử chủ bị thay thế một điện tử (ví dụ Al trong Si, hay Cd thay thế nguyên tử Ga trong hợp chất GaAs) thì trong tinh thể sinh ra một liên kết không bão hoà và trong vùng cấm xuất hiện mức năng lượng cho phép E_a ứng với một trạng thái định xứ còn trống. E_a nằm cao hơn E_v, mức năng lượng cực đại của vùng hoá trị, một khoảng bằng ΔE_a (hình 2-2). Vì $\Delta E_a << \Delta E_g$ nên chuyển mức của điện tử từ vùng hoá trị lên các trạng thái định xứ E_a, biến nguyên tử tạp chất thành ion âm, là rất dễ so với chuyển mức từ vùng hoá trị lên vùng dẫn. Các nguyên tử tạp chất ở đây



Hình 2-2: Sơ đồ năng lượng bán dẫn acceptor.

có khả năng tiếp nhận điện tử nên gọi là các acceptor và chính chúng đã tạo nên các lỗ trống trong vùng hoá trị. Gọi nồng độ các nguyên tử acceptor là N_a, tương tự như đối với bán dẫn donor ta có thể viết:

1. Trong vùng nhiệt độ thấp $n_o \approx 0$ mức Fermi có dạng

$$F = \frac{E_v + E_a}{2} - \frac{kT}{2}\ln\frac{N_a}{2N_v} \qquad (2\text{-}41)$$

Nồng độ lỗ trống được tính theo công thức

$$P_o = \sqrt{\frac{N_v.N_a}{2}}.e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}} \qquad (2\text{-}42)$$

2. Trong vùng nhiệt độ ion hoá tạp chất chúng ta có

$$n_o \approx 0;\ P_o = N_a;\ F = E_v - kT\ln\frac{N_a}{N_v} \qquad (2\text{-}43)$$

Vùng nhiệt độ này cũng được xác định bởi T_1 và T_2 biểu diễn tương ứng như (2-39) và (2-40) trong đó thay ΔE_d bằng ΔE_a và N_c bằng N_v.

3. Trong vùng nhiệt độ cao hơn T_2 khi mà $n_i > \frac{N_a}{2}$ bán dẫn trở thành bán dẫn riêng.

2.2.4. Bán dẫn chứa hai loại tạp chất, bán dẫn bù trừ

Nếu nồng độ tạp chất $N_d = N_a$ thì bán dẫn gọi là bán dẫn bù trừ toàn phần, trong trường hợp này bán dẫn xử sự gần giống bán dẫn riêng.

Nếu $N_d \neq N_a$, ví dụ $N_d > N_a$ thì bán dẫn gọi là bán dẫn bù trừ một phần. Trong vùng nhiệt độ thấp bán dẫn bù trừ một phần có mức Fermi tính bằng công thức:

$$F = E_d + kT\ln\frac{N_d - N_a}{2N_a} \qquad (2\text{-}44)$$

Nồng độ lỗ trống $P_o \approx 0$, còn nồng độ điện tử có dạng:

$$n_o = \frac{N_d - N_a}{2N_a}.N_c.e^{-\frac{\Delta E_d}{kT}} \qquad (2\text{-}45)$$

Trong vùng nhiệt độ ion hoá tạp chất nếu $N_d >> N_a$ ta có

$$F = E_c + kT\ln\frac{N_d - N_a}{N_c} \quad (2\text{-}46)$$

và:

$$n_o = N_d - N_a = N_d' \quad (2\text{-}47)$$

Các công thức (2-46) và (2-47) rút ra được khi $N_d >> N_a$ và đã giả thiết là $N_d' = N_d - N_a$ đóng vai trò như nồng độ tạp chất một loại.

Trong trường hợp nếu $N_d > N_a$ nhưng không quá lớn nghĩa là không thể viết $N_d >> N_a$ thì nồng độ điện tử được tính bằng công thức:

$$n_o = \frac{1}{2}\left[N_d - N_a + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}\right] \quad (2\text{-}48)$$

và nồng độ lỗ trống được tính bằng công thức:

$$P_o = \frac{n_i^2}{n_o} = 2.n_i^2\left[N_d - N_a + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2}\right]^{-1} \quad (2\text{-}49)$$

2.2.5. Bán dẫn suy biến

Bán dẫn suy biến là bán dẫn có mức Fermi nằm trong vùng cho phép, nghĩa là $F > E_c$ hoặc $F < E_v$. Vì vậy bán dẫn suy biến chỉ có thể là bán dẫn pha một loại tạp chất hay có thể xem là bán dẫn pha một loại tạp chất. Nếu bán dẫn là bán dẫn donor thì nồng độ pha tạp phải cao hơn một giá trị tới hạn N_{dk} mới có thể trở thành bán dẫn suy biến, ta có:

$$N_{dk} = 10^{22,5}\left(\frac{m_d^*}{m}\right)^{3/2}(\Delta E_d)^{3/2}cm^{-3} \quad (2\text{-}50)$$

Trong trường hợp này nồng độ điện tử được tính bằng công thức như đối với kim loại:

$$n_o = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m_d^*}{h^2}\right)(F - E_c)^{3/2} \quad (2\text{-}51)$$

Thông thường nồng độ hạt dẫn được xác định bằng thực nghiệm và qua công thức (2-51) ta xác định mức Fermi:

$$F = E_c + \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}.\left(\frac{h^2}{2m_d^*}\right).n_o^{2/3} \quad (2\text{-}52)$$

Đối với bán dẫn acceptor chúng ta cũng có những công thức tương tự đối với nồng độ tạp chất tới hạn N_{ak}, nồng độ lỗ trống P_o và mức Fermi F bằng cách thay các đại lượng tương ứng.

2.3. CÁC TÍNH CHẤT ĐỘNG CỦA BÁN DẪN

Các hiện tượng liên quan đến chuyển động của hạt dẫn (điện tử và lỗ trống tự do) dưới tác dụng của điện trường, từ trường, gradien nồng độ hạt dẫn, gradien nhiệt độ được gọi là các hiện tượng động.

2.3.1. Độ dẫn điện

1. Các hiện tượng động như sự dẫn điện của bán dẫn được giải thích bằng hai lý thuyết: thuyết điện tử kim loại và phương trình động Boltzmann.

Thuyết điện tử kim loại xem điện tử trong kim loại như một hệ khí lý tưởng gồm các hạt không tương tác với nhau chuyển động hỗn loạn với vận tốc nhiệt v_T, thường xuyên va chạm với các nguyên tử, ion nút mạng và các khuyết tật... trong đó xác định hai đại lượng trung bình: quãng đường chuyển động tự do trung bình ℓ_T và thời gian chuyển động tự do trung bình τ_T và mối liên hệ giữa các đại lượng này

$$\frac{\ell_T}{\tau_T} = v_T \qquad (2\text{-}53)$$

Khi trong chất bán dẫn hoặc kim loại có điện trường với cường độ $\vec{\mathcal{E}}$, điện tử đồng thời tham gia hai chuyển động: chuyển động nhiệt với vận tốc v_T và chuyển động có hướng dưới tác dụng của lực điện trường $e_n\vec{\mathcal{E}}$; e_n là điện tích của điện tử (e_n = -e). Trong khoảng thời gian giữa hai lần va chạm, điện tử nhận được gia tốc $\vec{a} = \frac{e_n\vec{\mathcal{E}}}{m_n}$ và nhận được một vận tốc trung bình theo phương của điện trường

$$\vec{v}_d = \frac{e_n\tau_T}{m_n}\vec{\mathcal{E}} = \mu_n\vec{\mathcal{E}} \qquad (2\text{-}54)$$

Ở đây $\mu_n = \frac{e_n\tau_T}{m_n}$ được gọi là độ linh động của điện tử, được đo bằng $\left[\frac{m^2}{v.s}\right]$.

Với giả thiết tất cả các điện tử với nồng độ n chuyển động có hướng theo cùng một vận tốc trung bình là $\vec{v}_d$, có thể tính được vectơ mật độ dòng điện:

$$\vec{J}_n = e_n n \vec{v}_d = e_n n \mu_n \vec{\mathcal{E}} = n.\frac{e_n^2 \tau_T}{m_n}.\vec{\mathcal{E}} \qquad (2\text{-}55)$$

hay là:

$$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{\mathcal{E}} \qquad (2\text{-}56)$$

Công thức (2-56) chính là định luật Ôm trong chất rắn với

$$\sigma_n = e_n n \mu_n = n.\frac{e_n^2 \tau_T}{m_n} \qquad (2\text{-}57)$$

gọi là độ dẫn điện.

Khi ứng dụng thuyết điện tử kim loại vào bán dẫn có hai loại hạt dẫn là điện tử và lỗ trống ta có:

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = (e_n n \mu_n + e_p p \mu_p)\vec{\mathcal{E}} = (\sigma_n + \sigma_p)\vec{\mathcal{E}} = \sigma \vec{\mathcal{E}} \qquad (2\text{-}58)$$

Kết quả ta có độ dẫn điện của bán dẫn

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e_n n \mu_n + e_p p \mu_p = n.\frac{e_n^2 \tau_{nT}}{m_n} + p.\frac{e_p^2 \tau_{pT}}{m_p} \qquad (2\text{-}59)$$

trong đó τ_{nT} và τ_{pT} là thời gian chuyển động tự do trung bình của điện tử và lỗ trống tương ứng.

Thuyết điện tử kim loại có ưu điểm là đơn giản dễ hiểu về mặt vật lý, định tính nhưng không chính xác về mặt định lượng vì chưa tính đến hàm phân bố điện tử theo năng lượng, mà hàm phân bố này lại thay đổi khi có những tác dụng bên ngoài, đó là hàm phân bố không cân bằng.

2. Phương trình động Boltzmann là phương trình cho phép chúng ta tìm được biểu thức của hàm phân bố không cân bằng và từ hàm phân bố không cân bằng xác định được các đại lượng khác như mật độ dòng điện. Phương trình động Boltzmann trong chế độ dừng có dạng

$$\vec{v}\nabla_r f + \dot{\vec{K}}\nabla_K f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{SC} = 0 \qquad (2\text{-}60)$$

Ý nghĩa của phương trình động Boltzmann ở chế độ dừng là: sự thay đổi hàm phân bố do chuyển động của hạt dẫn (số hạng thứ nhất) cộng sự thay đổi hàm phân bố do lực tác dụng bên ngoài làm thay đổi vectơ sóng $\vec{K}$ (số hạng thứ hai) sẽ cân bằng với sự thay đổi hàm phân bố do va chạm (scattering) được xem như kết quả của "lực ma sát" (số hạng thứ ba). Số hạng thứ ba được gọi là tích phân va chạm, trong trường hợp sự chênh lệch giữa hàm phân bố không cân bằng f và hàm phân bố cân bằng f_o (hàm Fermi - Dirac) không lớn lắm ta có thể lấy gần đúng tích phân va chạm như sau:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{S.C} = \frac{f - f_o}{\tau(K)} \qquad (2\text{-}61)$$

Ở đây $\tau(K)$ có thứ nguyên thời gian và được gọi là thời gian hồi phục. Thời gian hồi phục $\tau(K)$ phụ thuộc vào vectơ sóng $\vec{K}$ và do đó có thể phụ thuộc vào năng lượng E của trạng thái, nó đặc trưng cho khoảng thời gian hệ chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cân bằng khi ngắt nguồn kích thích, $\tau(K)$ phụ thuộc vào cơ chế tán xạ hạt dẫn. Nếu tán xạ là đàn hồi và đẳng hướng thì $\tau(K) = \tau_T$, điều này nói lên rằng chỉ sau một lần tán xạ (va chạm với tâm tán xạ) hạt dẫn mất hết năng lượng lấy được từ điện trường để từ trạng thái kích thích trở về trạng thái cân bằng. Thời gian hồi phục $\tau(K)$ đặc trưng cho quá trình tán xạ, phụ thuộc vào cơ chế tán xạ. Trong tinh thể bán dẫn có hai loại tán xạ quan trọng đó là tán xạ trên ion tạp chất và tán xạ trên dao động mạng tinh thể (tán xạ trên phonon).

Thời gian hồi phục trong cơ chế tán xạ trên ion tạp chất phụ thuộc vào năng lượng theo công thức:

$$\tau_i(K) = \tau_{oi}E^{3/2} \qquad (2\text{-}62)$$

trong cơ chế tán xạ trên phonon sự phụ thuộc đó là:

$$\tau_L(K) = \tau_{OL}E^{-3/2} \qquad (2\text{-}63)$$

trong đó τ_{oi} và τ_{OL} là các đại lượng không phụ thuộc vào năng lượng.

3. Trong bài toán về độ dẫn điện nếu đặt $f = f_o + f_1$ ta có thể tính được hàm f_1 từ phương trình động Boltzmann trong chế độ dừng:

$$\vec{v}\nabla_r f + \dot{\vec{K}}\nabla_K f = -\frac{f - f_o}{\tau(K)} = -\frac{f_1}{\tau(K)} \qquad (2\text{-}64)$$

Với giả thiết bán dẫn đồng nhất và $\nabla T = 0$ ta có

$$f_1 = e_n.\tau(K).\frac{\partial f}{\partial E}\left(\vec{\varepsilon}.\vec{v}\right) \qquad (2\text{-}65)$$

Tính đến hàm phân bố điện tử theo năng lượng ta rút ra được biểu thức mật độ dòng điện:

$$\vec{J} = \frac{e_n}{4\pi^3}\int_{(V_B)} \vec{v}.f_1.d\tau_K \qquad (2\text{-}66)$$

Ở đây tích phân lấy theo thể tích vùng Brillouin thứ nhất V_B với $d\tau_K = dk_x.dk_y.dk_z$.

Thay giá trị f_1 ở (2-65) chúng ta nhận được:

$$\vec{J} = e^2.\overline{K}_{11}.\vec{\mathcal{E}} = \overline{\sigma}\vec{\mathcal{E}} \qquad (2\text{-}67)$$

trong đó $\overline{\sigma} = e^2\overline{K}_{11}$ là tenxơ độ dẫn, $\overline{K}_{11}$ là tenxơ hệ số nhiệt động.

$\overline{K}_{11}$ là một tenxơ bậc hai gồm chín thành phần (ij)

$$K_{11}^{ij} = -\frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_B)} \tau(\kappa).\frac{\partial f}{\partial E}.v_i.v_j d\tau_K \qquad (2\text{-}68)$$

Trong trường hợp bán dẫn có 1 cực tiểu trong vùng dẫn, mặt đẳng năng gần cực tiểu là mặt cầu, khối lượng hiệu dụng m^* là đẳng hướng, ta có thể chuyển tích phân (2-68) theo vectơ sóng $d\tau_K$ sang tích phân theo năng lượng và thấy rằng hệ số nhiệt động $\overline{K}_{11}$ là một đại lượng vô hướng

$$K_{11} = -\frac{4}{3m^*}\int_0^\infty E.\tau.\frac{\partial f_o}{\partial E}.N(E).dE \qquad (2\text{-}69)$$

4. Ứng dụng kết quả trên đây cho bán dẫn suy biến với $\frac{\partial f_o}{\partial E} = -\delta(E-F)$ ta có

$$\overline{K}_{11} = K_{11} = \frac{n}{m^*}\tau(F) \qquad (2\text{-}70)$$

và độ dẫn điện

$$\sigma = e^2.\frac{n}{m^*}\tau(F) \qquad (2\text{-}71)$$

trong đó $\tau(F)$ là thời gian hồi phục lấy ở mức năng lượng Fermi. Điều này chứng tỏ trong bán dẫn suy biến chỉ có các điện tử có năng lượng gần mức Fermi tham gia dẫn điện mà thôi. Đó là vì các mức năng lượng nằm dưới sâu so với mức Fermi trong bán dẫn suy biến bị điền đầy hoàn toàn.

5. Đối với bán dẫn không suy biến với $\frac{\partial f_o}{\partial E} = -\frac{f_o}{kT}$ ta có

$$K_{11} = \frac{n}{m^*}\langle\tau\rangle \quad \text{với } \langle\tau\rangle = \frac{2}{3kT}\frac{\int E.\tau.dn}{\int dn} \qquad (2\text{-}72)$$

và độ dẫn

$$\sigma = e^2\frac{n}{m^*}\langle\tau\rangle \qquad (2\text{-}73)$$

Ở đây $\langle\tau\rangle$ là thời gian hồi phục trung bình trên tất cả điện tử của vùng dẫn, $\langle\tau\rangle$ phụ thuộc vào cơ chế tán xạ. Nếu $\tau(\kappa)$ có thể biểu diễn dưới dạng

$\tau = \tau_o E^p$, p gọi là chỉ số tán xạ, (ví dụ: $\tau_i(K) = \tau_{oi}E^{3/2}$; $\tau_L(K) = \tau_{OL}E^{-3/2}$) thì ta có:

$$\langle\tau\rangle = \tau_o(kT)^p.\frac{\Gamma(5/2+p)}{\Gamma(5/2)} \qquad (2\text{-}74)$$

trong đó Γ là ký hiệu các hàm gama.

Kết quả là độ dẫn của bán dẫn không suy biến khi τ(K) được biểu diễn dưới dạng $\tau(K) = \tau_o.E^P$ sẽ là:

$$\sigma = e^2K_{11} = e.n.\frac{e\langle\tau\rangle}{m^*} = en\mu_n = e.n.\frac{e.\tau_o.(kT)^p\Gamma(5/2+p)}{\Gamma(5/2)} \qquad (2\text{-}75)$$

trong đó
$$\mu_n = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*} = \frac{e.\tau_o.(kT)^p\Gamma(5/2+p)}{\Gamma(5/2)} \qquad (2\text{-}76)$$

Trường hợp tán xạ trên ion tạp chất ta có p = 3/2 và

$$\frac{\Gamma(5/2+p)}{\Gamma(5/2)} = \frac{\Gamma(5/2+3/2)}{\Gamma(5/2)} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \qquad (2\text{-}77)$$

Trường hợp tán xạ trên phonon ta có p = -3/2 và

$$\frac{\Gamma(5/2+p)}{\Gamma(5/2)} = \frac{\Gamma(5/2-3/2)}{\Gamma(5/2)} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \qquad (2\text{-}78)$$

6. Độ dẫn điện của bán dẫn với cấu trúc năng lượng của vùng dẫn có M cực tiểu tương đương và mặt đẳng năng ở gần các cực tiểu có dạng mặt elip sẽ phức tạp hơn nhiều. Tuy nhiên do tính đối xứng của tinh thể độ dẫn của các tinh thể Si, Ge,... không biến dạng, vẫn là những đại lượng đẳng hướng và được biểu diễn bằng công thức

$$\sigma = \frac{e.n.e\langle\tau\rangle}{\tilde{m}^*} \qquad (2\text{-}79)$$

trong đó $\tilde{m}^*$ là khối lượng hiệu dụng độ dẫn đẳng hướng

$$\frac{1}{\tilde{m}^*} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right) \qquad (2\text{-}80)$$

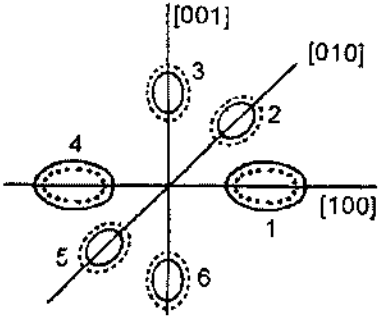
Trong trường hợp này độ linh động μ_n cũng được định nghĩa là:

$$\mu_n = \frac{e\langle\tau\rangle}{\tilde{m}^*} = \frac{e\langle\tau\rangle}{3}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right) \qquad (2\text{-}81)$$

Các công thức (2-79) (2-80) chỉ liên quan đến điện tử trong vùng dẫn, độ

dẫn do các lỗ trống trong vùng hoá trị gây nên cũng là một đại lượng đẳng hướng nếu tinh thể không bị biến dạng vì khối lượng hiệu dụng ứng với các nhánh năng lượng khác nhau đều là các đại lượng đẳng hướng.

7. Tuy nhiên nếu ta làm biến dạng tinh thể bằng cách nén hoặc kéo tinh thể theo một phương nào đó thì độ dẫn sẽ thay đổi khác nhau theo các hướng khác nhau, đó chính là hiệu ứng áp điện trở (hay hiệu ứng điện trở tenxơ). Hiệu ứng này xảy ra trong cả bán dẫn loại n và bán dẫn loại p, nhưng không giống nhau. Hiệu ứng áp điện trở trong bán dẫn loại n (ví dụ silic loại n) được giải thích như sau:



Hình 2-3: Các mặt đẳng năng gần cực tiểu vùng dẫn của silic bị nén theo phương [100].

Giả sử ta nén tinh thể Si theo phương [100], khoảng cách giữa các nguyên tử theo phương này giảm xuống, vì vậy năng lượng trao đổi giữa chúng tăng lên, đáy vùng dẫn hạ thấp xuống. Còn đối với hai phương vuông góc [010] và [001] thì xảy ra ngược lại, năng lượng trao đổi giảm xuống đáy vùng dẫn nâng lên. Các mặt đẳng năng vì vậy sẽ thay đổi như biểu diễn ở hình 2-3 trong đó các hình đứt nét ứng với các mặt đẳng năng khi tinh thể chưa bị biến dạng. Nồng độ điện tử trong các cực tiểu α sẽ thay đổi một lượng δn_α nhưng

$$\sum_{\alpha=1}^{M} \delta n_\alpha = 0 \quad \text{và} \quad \delta n_1 = \delta n_4;\ \delta n_2 = \delta n_3 = \delta n_5 = \delta n_6$$

trong đó
$$2\delta n_1 = -4\delta n_2 \tag{2-82}$$

Bây giờ ta có thể biểu diễn lượng thay đổi của tenxơ độ dẫn

$$\delta\sigma_{xx} = -e\delta n_1\left(\mu_{xx}^{(1)} - 2\mu_{xx}^{(2)}\right) = -e^2\langle\tau\rangle\delta n_1\left(\frac{1}{m_\ell} - \frac{2}{m_t}\right) \tag{2-83}$$

$$\delta\sigma_{yy} = \delta\sigma_{zz} = -e^2\langle\tau\rangle\delta n_1\left(\frac{1}{m_t} - \frac{2}{m_\ell}\right) \tag{2-84}$$

Ở đây mặt đẳng năng gần các cực tiểu là mặt elip tròn xoay có các bán trục dài ứng với m_ℓ theo các phương [100], [010] và [001] tương ứng với từng cặp cực tiểu 1 và 4, 2 và 5, 3 và 6, hai bán trục vuông góc bằng nhau và ngắn

ứng với m_ℓ. Từ đây chúng ta thấy rằng sự thay đổi độ dẫn theo các phương khác nhau thì khác nhau cả về giá trị tuyệt đối và dấu.

Trong Si loại p cũng xảy ra hiệu ứng áp điện trở nhưng theo một cơ chế khác. Trong vùng hoá trị có hai nhánh năng lượng: nhánh lỗ trống nặng và nhánh lỗ trống nhẹ, hai nhánh này có cùng một giá trị cực đại ở tâm vùng Brillouin với khối lượng hiệu dụng đẳng hướng m^*_{ph} và $m^*_{p\ell}$. Khi biến dạng không đẳng hướng, sự đối xứng của trường tinh thể bị phá vỡ, sự dịch chuyển của đỉnh vùng hoá trị của lỗ trống nặng và lỗ trống nhẹ theo hai chiều ngược nhau (ví dụ nhánh lỗ trống nặng nâng lên, nhánh lỗ trống nhẹ hạ xuống một lượng bằng $\delta E(\vec{K})$). Sự dịch chuyển này làm cho nồng độ p_h và p_ℓ thay đổi nhưng vì $p_h + p_\ell = p = N_a$ nên $\delta p_h = -\delta p_\ell$. Từ đây có thể gây nên sự thay đổi độ dẫn

$$\delta\sigma = e\left[\delta p_\ell \mu_{p\ell} + \delta p_h \mu_{ph}\right] = e\delta p_\ell\left[\mu_{p\ell} - \mu_{ph}\right] \qquad (2\text{-}85)$$

8. Về mặt lý thuyết, nếu ta gọi các thành phần tenxơ điện trở của tinh thể không biến dạng là ρ^o_{ik} và của tinh thể biến dạng là ρ^π_{ik}, P_{ik} là thành phần tenxơ ứng suất, thì hiệu ứng điện trở tenxơ được biểu diễn bằng công thức:

$$\frac{\rho^\pi_{ik} - \rho^o_{ik}}{\rho^o_{ik}} = \sum_{\ell m} \pi_{ik\ell m}.P_{\ell m} \qquad (2\text{-}86)$$

$\pi_{ik\ell m}$ là các thành phần của tenxơ áp điện trở, đối với tinh thể lập phương tenxơ áp điện trở chỉ còn lại ba thành phần:

$$\pi_{1111} = \pi_{11};\quad \pi_{1122} = \pi_{12};\quad \pi_{1212} = \pi_{44} \qquad (2\text{-}87)$$

Hiệu ứng áp điện trở của bán dẫn được ứng dụng rất hiệu quả trong các sensor vi cơ, các vi hệ thống cơ điện tử.

2.3.2. Độ dẫn nhiệt và các hiệu ứng nhiệt điện

1. Trong bài toán về độ dẫn nhiệt chúng ta giải phương trình động Boltzmann trong chế độ dừng với gần đúng thời gian hồi phục (2-64) khi $\nabla T \neq 0$, hàm phân bố $f = f_o + f_1$ phụ thuộc vào toạ độ, sẽ tìm được f_1:

$$f_1 = -\left[e\vec{\mathcal{E}} - \left(\nabla F + \frac{E-F}{T}.\nabla T\right)\right]\vec{v}\frac{\partial f_o}{\partial E}\tau(\vec{K}) \qquad (2\text{-}88)$$

Từ (2-88) chúng ta tính được mật độ dòng năng lượng $\overline{W}$

$$\overrightarrow{W} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{(V_b)} E.\vec{v}.f_1.d\tau_K \qquad (2\text{-}89)$$

Kết quả tính toán cho ta:

$$\overrightarrow{W} = \left[e\vec{\varepsilon} - T\nabla\left(\frac{F}{T}\right)\right]\overline{K}_{11} - \frac{1}{T}.\nabla T.\overline{K}_{31} \qquad (2\text{-}90)$$

Từ (2-88) ta cũng tính được mật độ dòng điện:

$$\vec{J} = \left[e\vec{\varepsilon} - T\nabla\left(\frac{F}{T}\right)\right]\overline{K}_{11} - \frac{1}{T}.\nabla T.\overline{K}_{21} \qquad (2\text{-}91)$$

Ở đây $\overline{K}_{21}$ và $\overline{K}_{31}$ là các hệ số nhiệt động tương tự như $\overline{K}_{11}$ biểu diễn ở (2-69); Với các điều kiện mặt đẳng năng là mặt cầu ta cũng có tương ứng là:

$$\overline{K}_{21} = K_{21} = -\frac{1}{4\pi^3}\int_0^\infty E^2\tau(E)\frac{\partial f_o}{\partial E}N(E)dE \qquad (2\text{-}92)$$

$$\overline{K}_{31} = K_{31} = -\frac{1}{4\pi^3}\int_0^\infty E^3\tau(E)\frac{\partial f_o}{\partial E}N(E)dE \qquad (2\text{-}93)$$

2. Chúng ta biết rằng độ dẫn nhiệt χ của chất rắn bao gồm hai phần: phần thứ nhất do dao động mạng gây nên ký hiệu là χ_L, phần thứ hai do điện tử chuyển động gây nên ta ký hiệu là χ_e, nghĩa là:

$$\chi = \chi_L + \chi_e \qquad (2\text{-}94)$$

Thành phần độ dẫn nhiệt do điện tử gây nên được định nghĩa qua biểu thức sau đây của mật độ dòng năng lượng trong quá trình dẫn nhiệt mà mật độ dòng điện bằng 0:

$$\overrightarrow{W} = -\chi_e\nabla T = -\frac{K_{31}K_{11} - K_{21}^2}{K_{11}.T}\nabla T \Rightarrow \chi_e = \frac{K_{31}K_{11} - K_{21}^2}{K_{11}.T} \qquad (2\text{-}95)$$

Đối với kim loại và bán dẫn suy biến ta tính được χ_e

$$\chi_e = \frac{\pi^2k^2T}{3e^2}.\frac{e^2n\tau(F)}{m^*} = \frac{\pi^2k^2T}{3e^2}.\sigma \qquad (2\text{-}96)$$

Từ đây ta tính được số Lorentz L:

$$L = \frac{\chi_e}{\sigma.T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad (2\text{-}97)$$

Đây chính là nội dung của định luật Wiedmann - Franz, nói lên sự liên

quan chặt chẽ giữa độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt đối với kim loại và bán dẫn suy biến.

Độ dẫn nhiệt của bán dẫn không suy biến phụ thuộc vào cơ chế tán xạ của hạt dẫn, trong bán dẫn chứa một loại tạp chất, thời gian hồi phục được mô tả bằng công thức $\tau = \tau_o E^p$ (p gọi là chỉ số tán xạ) thì χ_e được biểu diễn bằng:

$$\chi_e = \frac{nk}{m^*}.\tau_o.(kT)^{p+1}.\frac{\Gamma(9/2+p).\Gamma(5/2+p)-\Gamma^2(7/2+p)}{\Gamma(5/2).\Gamma^2(5/2+p)} \qquad (2\text{-}98)$$

trong đó Γ là ký hiệu các hàm gama.

Số Lorentz trong trường hợp này có dạng:

$$L = \left(\frac{k^2}{e^2}\right)\left(p+\frac{5}{2}\right) \qquad (2\text{-}99)$$

Trong trường hợp bán dẫn riêng số Lorentz phụ thuộc vào bề rộng vùng cấm vì trong quá trình dẫn nhiệt có cả quá trình phát sinh và tái hợp hạt dẫn, khi đó ta có:

$$L = \frac{k^2}{e^2}\left(p+\frac{5}{2}\right)\left[\left(p+\frac{7}{2}\right)+\frac{\Delta Eg}{2kT}\right] \qquad (2\text{-}100)$$

3. Sự chuyển động của điện tử, lỗ trống trong chất bán dẫn gây nên mật độ dòng điện, mật độ dòng năng lượng và là nguyên nhân của các hiện tượng nhiệt điện như hiện tượng Seebeck, hiện tượng Thomson, hiện tượng Peltier. Để nghiên cứu các hiện tượng này chúng ta hãy phân tích biểu thức mật độ dòng điện $\vec{J}$ ở (2-91) và mật độ dòng năng lượng $\vec{W}$ ở (2-90). Từ (2-91) chúng ta có thể viết được biểu thức điện trường $\vec{\varepsilon}$:

$$\vec{\varepsilon} = \frac{\vec{J}}{e^2K_{11}} + \frac{1}{e}.\nabla F + \frac{K_{21}-FK_{11}}{eK_{11}T}.\nabla T \qquad (2\text{-}101)$$

Từ (2-101) và (2-90) chúng ta có thể biểu diễn mật độ dòng năng lượng dưới dạng

$$\vec{W} = \frac{K_{21}}{eK_{11}}\vec{J} - \frac{K_{31}K_{11}-K_{21}^2}{TK_{11}}.\nabla T \qquad (2\text{-}102)$$

4. Từ biểu thức cường độ điện trường (2-101) chúng ta thấy rằng trong một mẫu đồng nhất ($\nabla F = 0$) nếu không có dòng điện ($\vec{J} = 0$) và tồn tại một gradien nhiệt độ $\nabla T \neq 0$ thì do chuyển động khuyếch tán của hạt dẫn sẽ xuất hiện một điện trường đó là trường nhiệt điện ε_α. Trường ε_α phụ thuộc vào

∇T được mô tả qua đại lượng được gọi là suất nhiệt điện động vi phân tuyệt đối ký hiệu là α và ta có:

$$\vec{\varepsilon}_\alpha = \alpha \nabla T = \frac{K_{21} - FK_{11}}{eTK_{11}} . \nabla T \qquad (2\text{-}103)$$

Từ (2-103) ta rút được biểu thức của α, suất nhiệt điện động vi phân tuyệt đối, một đặc trưng quan trọng của vật liệu bán dẫn nhiệt điện:

$$\alpha = \frac{K_{21} - FK_{11}}{e.T.K_{11}} \qquad (2\text{-}104)$$

Đối với kim loại và bán dẫn suy biến ta tính được:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{2F} \qquad (2\text{-}105)$$

thường có giá trị rất nhỏ cỡ 10^{-6} V/K.

Đối với bán dẫn không suy biến ta có thể tính được α phụ thuộc vào cơ chế tán xạ hạt dẫn (qua chỉ số tán xạ p) và nồng độ hạt dẫn n:

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[\frac{5}{2} + p - \frac{F - E_c}{kT}\right] = \frac{k}{e}\left[\frac{5}{2} + p + \ln\frac{N_c}{n}\right] \qquad (2\text{-}106)$$

thường có giá trị cao hơn cỡ 1 mV/K

5. Để chế tạo một cặp nhiệt điện (hay một pin nhiệt điện) chúng ta phải có tiếp xúc của hai vật liệu có suất nhiệt điện động vi phân tuyệt đối khác nhau. Mỗi cặp nhiệt điện như vậy được đặc trưng bởi một suất nhiệt điện động vi phân tương đối $\alpha_{12} = \alpha_2 - \alpha_1$, trong đó α_1 và α_2 là suất nhiệt điện động sinh ra khi nhiệt độ của hai tiếp xúc chế tạo từ hai vật liệu là T_A và T_B sẽ là:

$$\varphi_{12} = \int_{T_A}^{T_B} \alpha_{12}(T)dT = \int_{T_A}^{T_B} (\alpha_2 - \alpha_1)dT \qquad (2\text{-}107)$$

Đó chính là hiệu ứng Seebeck.

6. Từ biểu thức mật độ dòng năng lượng $\overline{W}$ ở (2-102) chúng ta thấy rằng mật độ dòng năng lượng gồm hai thành phần: thành phần thứ nhất liên quan đến dòng điện nghĩa là sự chuyển động có hướng của hạt dẫn, thành phần thứ hai thì chúng ta đã biết là liên quan đến sự dẫn nhiệt. Thành phần thứ nhất chính là dòng năng lượng gây nên hiệu ứng Peltier. Chúng ta có thể biểu diễn mật độ dòng năng lượng:

$$\vec{W} = \frac{K_{21}}{eK_{11}}\vec{J} - \frac{K_{31}K_{11} - K_{21}^2}{TK_{11}}\nabla T = \Pi\vec{J} - \chi_e\nabla T \qquad (2\text{-}108)$$

Đại lượng $\Pi = \frac{K_{21}}{eK_{11}}$ được gọi là hệ số Peltier tuyệt đối. Hiệu ứng Peltier là sự toả nhiệt hay thu nhiệt khi có dòng điện chạy qua một tiếp xúc được mô tả bằng phương trình:

$$\dot{Q}_{12}^{\Pi} = \vec{W_2} - \vec{W_1} = \Pi_2\vec{J} - \Pi_1\vec{J} = \Pi_{12}\vec{J} \qquad (2\text{-}109)$$

trong đó Π_{12} là hệ số Peltier tương đối; $\dot{Q}_{12}^{\Pi}$ là nhiệt lượng toả ra trong một đơn vị thời gian tại tiếp xúc giữa vật liệu 1 với vật liệu 2. Π_{12} liên quan đến α_{12} bởi công thức:

$$\Pi_{12} = \Pi_2 - \Pi_1 = \alpha_2 T - \alpha_1 T = \alpha_{12} T \qquad (2\text{-}110)$$

Hiệu ứng Peltier được ứng dụng như nguyên lý hoạt động của máy lạnh bán dẫn.

7. Từ những phân tích trên đây chúng ta thấy rằng một đặc trưng quan trọng của vật liệu bán dẫn nhiệt điện là suất nhiệt điện động vi phân tuyệt đối của nó. Tuy nhiên để đặc trưng cho phẩm chất của vật liệu nhiệt điện người ta thường dùng một đại lượng được gọi là hệ số phẩm chất ký hiệu là Z.

$$Z = \frac{\alpha^2\sigma}{\chi} = \frac{\alpha^2}{\chi\rho} \qquad (2\text{-}111)$$

Hệ số phẩm chất của vật liệu nhiệt điện phụ thuộc vào α^2 vì lý do đã bàn ở trên, Z tỷ lệ thuận với độ dẫn điện vì σ lớn cho phép nâng cao được công suất của thiết bị nhiệt điện, Z tỷ lệ nghịch với độ dẫn nhiệt vì χ nhỏ cho phép duy trì được một gradien nhiệt độ và nâng cao được hiệu suất của thiết bị.

2.3.3. Các hiệu ứng ganvanic - từ

Hiệu ứng gavanic - từ liên quan đến chuyển động dưới tác dụng của điện trường và từ trường bởi lực Lorentz:

$$\vec{F} = e\vec{\mathcal{E}} + e\left[\vec{v} \times \vec{B}\right] \qquad (2\text{-}112)$$

trong đó e - điện tích của hạt dẫn, $\vec{\mathcal{E}}$ - cường độ điện trường, $\vec{B}$ - cảm ứng từ

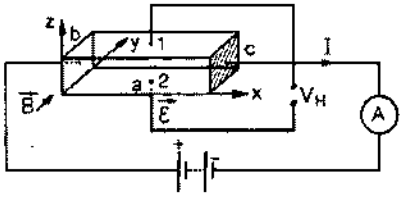
1. Hiệu ứng gavanic - từ quan trọng nhất là hiệu ứng Hall. Thí nghiệm hiệu ứng Hall được trình bày ở hình 2-4.

Cho một mẫu bán dẫn hình hộp chữ nhật có các cạnh a, b, c lần lượt theo ba trục toạ độ x, y, z. Giả sử từ trường $\vec{B}$ song song với trục y, mật độ dòng điện $\vec{J}$ song song với trục x, giữa hai điểm 1 và 2 trên hai bề mặt vuông góc với trục z sẽ xuất hiện một hiệu điện thế U_H, nghĩa là xuất hiện một điện trường theo trục z là $\vec{\varepsilon}^H$. Từ sơ đồ thí nghiệm ta có:

$$\vec{\varepsilon}^H = \vec{\varepsilon}_z = \frac{U_H}{C} = R_H\left[\vec{B}\times\vec{J}\right] \qquad (2\text{-}113)$$

trong đó $\vec{\varepsilon}_z$ gọi là điện trường Hall, R là hằng số Hall được tính bằng công thức

$$R_H = \frac{\vec{\varepsilon}_z}{\left[\vec{B}\times\vec{J}\right]} \qquad (2\text{-}114)$$



Hình 2-4: Sơ đồ thí nghiệm hiệu ứng Hall.

2. Giải phương trình động Boltzmann với lực tác dụng vào hạt dẫn là lực Lorentz theo gần đúng thời gian hồi phục:

$$\vec{K}\nabla_{\vec{K}} f = \frac{e}{\hbar}\left(\vec{\varepsilon} + \left[\vec{v}\times\vec{B}\right]\right)\nabla_K f = -\frac{f_1}{\tau(\vec{K})} \qquad (2\text{-}115)$$

ta có thể tính được hàm phân bố không cân bằng $f = f_o + f_1$, với:

$$f_1 = -\frac{\hbar e\tau(\vec{K})}{m^*}.\frac{\partial f_o}{\partial E}\left\{\vec{\varepsilon} + \frac{e\tau(\vec{K})}{m^*}\left[\vec{\varepsilon}\times\vec{B}\right]\right\}\vec{K} \qquad (2\text{-}116)$$

Biết hàm phân bố không cân bằng f ta dễ dàng tính được mật độ dòng điện $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3}\int_{(V_b)} f_1.\vec{v}.d\tau_K = e^2\overline{K}^*_{11}\vec{\varepsilon} + \frac{e^3}{m^*}\overline{K}^*_{12}\left[\vec{\varepsilon}\times\vec{B}\right] \qquad (2\text{-}117)$$

Ở đây các hệ số nhiệt động $\overline{K}^*_{11}$ và $\overline{K}^*_{12}$ là các tenxơ với các thành phần $\overline{K}^{*ij}_{rs}$ phụ thuộc vào từ trường và được xác định bằng công thức:

$$K^{*ij}_{rs} = -\frac{4\delta_{ij}}{3m^*}\int_0^\infty \frac{E^r\tau^s N(E)}{1+\left(\frac{e\tau}{m^*}B\right)^2}.\frac{\partial f_o}{\partial E}.dE \qquad (2\text{-}118)$$

Trong trường hợp mặt đẳng năng là mặt cầu, phổ năng lượng của điện tử có

dạng parabol các hệ số nhiệt động $\overline{K}^*_{11}$ và $\overline{K}^*_{12}$ sẽ trở thành các đại lượng vô hướng:

$$\overline{K}^*_{rs} = K^*_{rs} = -\frac{4}{3m^*}\int_0^\infty \frac{E^r \tau^s N(E)}{1+\left(\frac{e\tau}{m^*}B\right)^2}.\frac{\partial f_o}{\partial E}.dE \qquad (2\text{-}119)$$

Biểu thức mật độ dòng điện bây giờ có dạng:

$$\vec{J} = e^2 K^*_{11}\vec{\varepsilon} + \frac{e^3}{m^*}.K^*_{12}\left[\vec{\varepsilon}\times\vec{B}\right] \qquad (2\text{-}120)$$

3. Ứng dụng những kết quả này chúng ta có thể xác định các đại lượng đặc trưng cho hiệu ứng Hall.

Từ (2-120) ta viết biểu thức các thành phần của mật độ dòng:

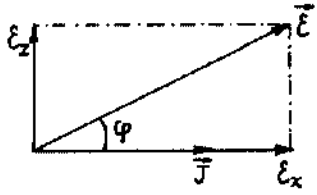
$$J_x = e^2 K^*_{11}\varepsilon_x - \frac{e^3}{m^*}K^*_{12}\varepsilon_z B_y = \frac{I}{c.b} \neq 0$$

$$J_y = e^2 K^*_{11}\varepsilon_y = 0 \qquad \Rightarrow \varepsilon_y = 0$$

$$J_z = e^2 K^*_{11}\varepsilon_z + \frac{e^3}{m^*}K^*_{12}\varepsilon_x B_y \Rightarrow \varepsilon_z = -\frac{e}{m^*}\frac{K^*_{12}}{K^*_{11}}B\varepsilon_x \qquad (2\text{-}121)$$

Từ đây chúng ta rút ra được góc Hall, góc tạo nên giữa vectơ mật độ dòng và vectơ điện trường tổng cộng (hình 2-5):

$$tg\varphi = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} = -\frac{e}{m^*}\frac{K^*_{12}}{K^*_{11}}B \qquad (2\text{-}122)$$



Hình 2-5: Sơ đồ biểu diễn góc Hall.

Chúng ta cũng xác định được độ dẫn trong từ trường σ_H từ công thức:

$$J_x = e^2 K^*_{11}\varepsilon_x + \frac{e^4}{m^{*2}}\frac{K^{*2}_{12}}{K^*_{11}}B^2\varepsilon_x = \sigma_H\varepsilon_x$$

$$\sigma_H = e^2 K^*_{11} + \frac{e^4}{m^{*2}}\frac{K^{*2}_{12}}{K^*_{11}}B^2 \qquad (2\text{-}123)$$

Cuối cùng chúng ta xác định hằng số Hall $R_H = \dfrac{\varepsilon^H}{\left[\vec{B}\times\vec{J}\right]}$

$$R_H = \frac{\frac{e}{m^*}.\frac{K_{12}^*}{K_{11}^*}.B.\varepsilon_x}{\left(e^2K_{11}^*\varepsilon_x + \frac{e^4}{m^{*2}}\frac{K_{12}^{*2}}{K_{11}^*}B^2\varepsilon_x\right)B} = \frac{K_{12}^*}{em^*K_{11}^{*2}\left[1+\left(\frac{eK_{12}^*}{m^*K_{11}^*}B\right)^2\right]} \quad (2\text{-}124)$$

4. Bây giờ chúng ta có thể ứng dụng những kết quả trên đây đối với bán dẫn suy biến. Trong trường hợp từ trường yếu, trong các công thức (2-119) tính K_{rs}^*, nếu bỏ qua đại lượng $\frac{e\tau}{m^*}B << 1$ ở mẫu số ta sẽ có $K_{rs}^* \approx K_{rs}$, đối với bán dẫn suy biến ta có:

$$K_{11}^* = K_{11} = \frac{n}{m^*}\tau(F); \quad K_{12}^* = K_{12} = \frac{n}{m^*}\tau^2(F) \quad (2\text{-}125)$$

Từ (2-124) ta tính được hằng số Hall của bán dẫn suy biến:

$$R_H = \frac{1}{en\left[1+\left(\frac{e\tau(F)}{m^*}B\right)^2\right]} \approx \frac{1}{n.e} \quad (2\text{-}126)$$

trong đó n là nồng độ hạt dẫn, e là điện tích hạt dẫn, nếu bán dẫn là loại n (donor) R nhỏ hơn 0, nếu bán dẫn là loại p (acceptor), R dương.

5. Đối với những bán dẫn không suy biến, trong từ trường yếu các hệ số $K_{11}^* = K_{11} = \frac{n}{m^*}\langle\tau\rangle$; $K_{12}^* = K_{12} = \frac{n}{m^*}\langle\tau^2\rangle$, ta có:

$$R_H = \frac{K_{12}}{em^*K_{11}} = \frac{1}{e.n}\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} = \frac{1}{en}A \quad (2\text{-}127)$$

trong đó $\langle\tau\rangle$ là giá trị trung bình của thời gian hồi phục, $\langle\tau^2\rangle$ là giá trị trung bình của bình phương thời gian hồi phục, A gọi là nhân tố Hall phụ thuộc vào cơ chế tán xạ của hạt dẫn. Nếu tán xạ trên ion tạp chất, ứng với chỉ số tán xạ p = 3/2 ta có A = 1,93; nếu tán xạ trên dao động mạng, ứng với chỉ số tán xạ p = -3/2 ta có $A = \frac{3\pi}{8} = 1,18$.

Trong các công thức tính R_H ở (2-126) và (2-127) chúng ta đã giả thiết bán dẫn chỉ có một loại hạt dẫn.

6. Đối với bán dẫn có hai loại hạt dẫn, điện tử và lỗ trống, do cộng tính (tính cộng được) của các hệ số nhiệt động K_{11} và K_{21} chúng ta có thể biểu diễn hằng số Hall dưới dạng:

$$R_H = \frac{K_{12}}{em^* K_{11}^2} = \frac{\dfrac{K_{12n}}{e_n m_n^*} + \dfrac{K_{12p}}{e_p m_p^*}}{(K_{11n} + K_{11p})} \qquad (2\text{-}128)$$

Đối với bán dẫn không suy biến chứa hai loại hạt dẫn:

$$R_H = \frac{\dfrac{n\langle \tau_n^2 \rangle}{e_n m_n^{*2}} + \dfrac{p\langle \tau_p^2 \rangle}{e_p m_p^{*2}}}{\left[\dfrac{n}{m_n^*}\langle \tau_n \rangle + \dfrac{p}{m_p^*}\langle \tau_p \rangle\right]^2} = \frac{A_n \sigma_n \mu_n + A_p \sigma_p \mu_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \qquad (2\text{-}129)$$

trong đó A_n, σ_n, μ_n và A_p, σ_p, μ_p là nhân tố Hall, độ dẫn, độ linh động tương ứng của điện tử và lỗ trống.

Nếu $A_n = A_p = A$; $\left|\dfrac{\mu_n}{\mu_p}\right| = b$ và $\dfrac{n}{p} = x$ ta có:

$$R_H = \frac{A(p - nb)^2}{e_p(p + nb)^2} = \frac{A}{e_p.p} \cdot \frac{1 - xb^2}{(1 + xb)^2} \qquad (2\text{-}130)$$

7. Từ công thức độ dẫn trong từ trường (2-123) chúng ta có thể tìm các đặc trưng của hiệu ứng từ điện trở trong bán dẫn

$$\sigma_H = e^2 K_{11}^* + \frac{e^4 (K_{12}^*)^2 . B^2}{m^{*2}} \qquad (1\text{-}131)$$

Ở đây các hệ số nhiệt động K_{rs}^* phụ thuộc vào từ trường như ở (2-119) có thể biểu diễn dưới dạng:

$$K_{rs}^* = \frac{n}{m^*}\left\langle \frac{E^r \tau^s}{1 + \left(\dfrac{e\tau}{m^*}B\right)^2} \right\rangle = \frac{n}{m^*}\left\langle \frac{E^r \tau^s}{1 + \mu^2 B^2} \right\rangle \qquad (2\text{-}132)$$

trong đó $\mu = \dfrac{e\tau}{m^*}$ là độ linh động của hạt dẫn.

Thay vào (2-123) ta có:

$$\sigma_H = en\left\langle \frac{\mu}{1+\mu^2B^2} \right\rangle + en\frac{\left\langle \frac{\mu^2}{1+\mu^2B^2} \right\rangle^2 B^2}{\left\langle \frac{\mu}{1+\mu^2B^2} \right\rangle} \qquad (2\text{-}133)$$

Để đặc trưng cho hiệu ứng từ điện trở người ta đưa ra một đại lượng gọi là hệ số từ trở α_H, với định nghĩa như sau:

$$\alpha_H = \frac{\rho_H - \rho_o}{\rho_o}.\frac{1}{B^2} = \frac{1/\sigma_H - 1/\sigma_o}{1/\sigma_o} = \frac{\sigma_o - \sigma_H}{\sigma_H}.\frac{1}{B^2} \qquad (2\text{-}134)$$

Như vậy nếu biết α_H thì điện trở suất của mẫu trong từ trường B sẽ là

$$\rho_H = \rho_0(1 + \alpha_H B^2) \quad \text{hay} \quad \sigma_H = \frac{\sigma_o}{1+\alpha_H B^2} \qquad (2\text{-}135)$$

Từ biểu thức σ_H ở (2-123) ta có thể tính gần đúng hệ số từ trở α_H

$$\alpha_H = \frac{\langle \mu^3 \rangle \langle \mu \rangle - \langle \mu^2 \rangle^2}{\langle \mu \rangle^2} = \frac{e^2}{m^{*2}}.\frac{\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2} \qquad (2\text{-}136)$$

8. Trong tất cả những trường hợp trên đây ta thường giả thiết mặt đẳng năng là mặt cầu, khối lượng hiệu dụng là vô hướng, cực trị năng lượng nằm ở $\vec{K} = 0$, nghĩa là trong vùng dẫn chỉ có một cực tiểu tuyệt đối, trong vùng hoá trị có một cực đại. Đồng thời ta cũng giả thiết từ trường yếu nên bỏ qua những số hạng có chứa $\left(\frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}B\right)^2$ bên cạnh số 1. Với những gần đúng như trên ta viết mật độ dòng bằng một biểu thức gần đúng

$$\vec{J} = e^2\bar{K}^*_{11}\vec{\varepsilon} + \frac{e^3}{m^*}\bar{K}^*_{12}\left[\vec{\varepsilon}\times\vec{B}\right] \qquad (2\text{-}137)$$

Trong trường hợp tổng quát có M elip trong mặt đẳng năng và từ trường không được coi là yếu thì ta có thể viết mật độ dòng cho một elip (elip thứ α) như sau:

$$\vec{J}^{\alpha} = e^2\overline{K}^*_{1\,1\alpha}\vec{\varepsilon} + e^3\overline{K}^*_{1\,2\alpha}\left[(\overline{m}^*)^{-1}.\vec{\varepsilon}\times\vec{B}\right] + \frac{e^4}{|m^*|}\overline{K}^*_{1\,3\alpha}\vec{\varepsilon}\vec{B}\overline{m}^*\vec{B} \qquad (2\text{-}138)$$

trong đó $(\overline{m}^*)^{-1}$ và $\overline{m}^*$ là tenxơ nghịch đảo khối lượng hiệu dụng và tenxơ khối lượng hiệu dụng.

Tính đến những yếu tố này cho thấy rằng các hiện tượng động phức tạp hơn rất nhiều, trong đó sự dẫn điện dưới tác dụng của điện trờng liên quan đến một tenxơ bậc hai, σ_{ij}, hiệu ứng Hall liên quan đến một tenxơ bậc ba, σ_{ijk}, hiệu ứng từ trở liên quan đến một tenxơ bậc bốn, σ_{ijkl}. Chính vì vậy hệ số từ trở $\alpha_H = \frac{1}{B^2}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_o}\right)$ phụ thuộc vào góc giữa vectơ mật độ dòng và vectơ cảm ứng từ $\vec{B}$.

2.4. BÁN DẪN KHÔNG CÂN BẰNG

1. Nồng độ điện tử, lỗ trống trong bán dẫn không suy biến nằm trong điều kiện cân bằng được xác định bởi các biểu thức:

$$n_o = N_c e^{\frac{-(E_c-F)}{kT}};\ p_o = N_v.e^{\frac{-(F-E_v)}{kT}};\ n_o.p_o = n_i^2 = N_c.N_v.e^{\frac{-\Delta E_g}{kT}}$$

Trong điều kiện không cân bằng, khi có tác dụng kích thích từ bên ngoài, ví dụ chiếu bức xạ, có điện trường..., nồng độ hạt dẫn sẽ thay đổi, có thể phụ thuộc vào toạ độ, vào thời gian. Trong trường hợp đó ta có nồng độ hạt dẫn không cân bằng n, p.

Nồng độ hạt dẫn không cân bằng n và p có thể được biểu diễn bằng công thức tương tự như nồng độ hạt dẫn cân bằng

$$n = N_c e^{\frac{-(E_c-F_n^*)}{kT}};\ p = N_v.e^{\frac{-(F_p^*-E_v)}{kT}};\ n.p = N_c.N_v.e^{\frac{-\Delta E_g}{kT}}.e^{\frac{F_n^*-F_p^*}{kT}}$$

(2-139a)

$$n.p = n_i^2.e^{\frac{F_n^*-F_p^*}{kT}} \neq n_i^2 \qquad (2\text{-}139b)$$

trong đó F_n^* và F_p^* là chuẩn mức Fermi tương ứng của điện tử và của lỗ trống. Chúng ta thấy rằng chuẩn mức Fermi của điện tử F_n^* và của lỗ trống

F_p^* là khác nhau, chỉ trong điều kiện cân bằng ta mới có $F_n^* = F_p^* = F$.

Nồng độ hạt dẫn không cân bằng có thể biểu diễn qua nồng độ hạt dẫn cân bằng n_o, p_o và nồng độ hạt dẫn dư δn, δp:

$$n(r,t) = n_0 + \delta n \; ; \quad p(\vec{r}, t) = p_o + \delta p \qquad (2\text{-}140)$$

2. Chúng ta biết rằng trong bán dẫn luôn luôn xảy ra hai quá trình ngược nhau: quá trình phát sinh hạt dẫn và quá trình tái hợp hạt dẫn.

Quá trình phát sinh hạt dẫn là quá trình điện tử chuyển mức năng lượng từ vùng hoá trị lên vùng dẫn làm xuất hiện điện tử "tự do" trên vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hoá trị, quá trình này có thể xảy ra do nguyên nhân bên trong - nhiệt phát sinh hạt dẫn, có thể do sự kích thích của các nhân tố bên ngoài, như chiếu bức xạ - quang phát sinh hạt dẫn, đặt điện trường - điện phát sinh.

Quá trình phát sinh hạt dẫn do sự kích thích của các nhân tố bên ngoài được gọi là quá trình phun hạt dẫn (injection). Để đặc trưng cho quá trình phát sinh hạt dẫn nói chung, hay quá trình phun hạt dẫn nói riêng người ta đưa ra khái niệm tốc độ phát sinh hạt dẫn (hay tốc phun hạt dẫn) G_n, G_p là số hạt dẫn sinh ra trong một đơn vị thời gian một đơn vị thể tích được đo bằng đơn vị ($m^{-3}s^{-1}$). Quá trình tái hợp hạt dẫn là quá trình chuyển mức của điện tử trên vùng dẫn xuống trạng thái trống trong vùng hoá trị làm biến mất một điện tử trong vùng dẫn và một lỗ trống trong vùng hoá trị. Trong quá trình chuyển mức năng lượng, năng lượng dôi ra ít nhất bằng bề rộng vùng cấm ΔE_g, có thể được giải phóng ra dưới dạng bức xạ - đó là quá trình tái hợp bức xạ (hay tái hợp photon), có thể được giải phóng dưới dạng dao động mạng tinh thể - đó là quá trình tái hợp không bức xạ (hay tái hợp phonon). Theo cơ chế tái hợp chúng ta phân biệt hai loại: tái hợp trực tiếp và tái hợp qua tâm. Trong quá trình tái hợp trực tiếp điện tử ở trong vùng dẫn "trực tiếp gặp" một trạng thái trống trong vùng hoá trị và tái hợp với nhau. Vì vậy tốc độ tái hợp, nghĩa là số cặp điện tử - lỗ trống tái hợp trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích, trong trường hợp này tỷ lệ với tích n.p. Trong trường hợp bán dẫn chứa một loại tạp chất (ví dụ loại n) và mức phun thấp (nghĩa là δn, $\delta p << n_o$) ta có thể tính tốc độ tái hợp theo công thức:

$$R = \frac{\delta p}{\tau_p} \quad \text{với} \quad \tau_p = \frac{1}{\beta n_{no}} \qquad (2\text{-}141)$$

trong đó $\delta p = \delta n$ = nồng độ hạt dẫn dư, τ_p - thời gian sống của hạt dẫn không cơ bản (lỗ trống), β - hệ số tỷ lệ.

Trong tái hợp qua tâm, quá trình tái hợp được thực hiện nhờ sự "môi giới" của một trạng thái định xứ có mức năng lượng nằm gần giữa vùng cấm được gọi là tâm tái hợp.

Đầu tiên tâm tái hợp "bắt" một hạt dẫn (ví dụ điện tử) sau đó lại "bắt" tiếp một hạt dẫn khác loại (ví dụ lỗ trống) và điện tử và lỗ trống tái hợp với nhau. Tốc độ tái hợp qua tâm phụ thuộc vào nồng độ hạt dẫn dư và thời gian sống của hạt dẫn:

$$R_n = \frac{\delta n}{\tau_n} \qquad R_p = \frac{\delta p}{\tau_p} \tag{2-142}$$

trong đó thông thường $R_n = R_p$; $\tau_n = \tau_p$

Thời gian sống của hạt dẫn trong trường hợp này phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nồng độ tâm tái hợp N_t, mức năng lượng của tâm tái hợp, nồng độ tạp chất, nhiệt độ... Thời gian sống của hạt dẫn lớn nhất trong bán dẫn riêng và nhỏ nhất trong bán dẫn pha một loại tạp chất với nồng độ cao. Hai quá trình phát sinh hạt dẫn và tái hợp hạt dẫn song song tồn tại trong chất bán dẫn. Trong bán dẫn cân bằng hai quá trình này cân bằng nhau, nghĩa là $R_{th} = G_{th}$ và nồng độ hạt dẫn dư $\delta n = \delta p = 0$.

Trong bán dẫn không cân bằng $\delta n \neq 0$; $\delta p \neq 0$ và thông thường được đặc trưng bằng tốc độ tái hợp R_n, R_p đã khấu trừ R_{th} và được tính bằng các công thức (2-142) như đã trình bày ở trên.

Còn quá trình phát sinh hạt dẫn thì cũng chính là quá trình phun hạt dẫn, nó phụ thuộc vào tác dụng kích thích bên ngoài. Trong quá trình quang phát sinh hạt dẫn thông thường ta có:

$$G_n = G_p = I.\alpha.\eta \tag{2-143}$$

trong đó I - cường độ bức xạ (ánh sáng); α - hệ số hấp thụ ; η - hiệu suất lượng tử - số cặp điện tử - lỗ trống phát sinh khi một photon bị hấp thụ. Trong quá trình phun hạt dẫn bằng chiếu bức xạ ta thường đạt được $\delta n = \delta p$ và tính trung hoà điện của bán dẫn được bảo toàn ($\rho = 0$).

3. Trong quá trình phun hạt dẫn do tác dụng điện trường (điện phát sinh) thường phun một loại hạt dẫn trước, nhưng điện tích của các hạt dẫn dư này nhanh chóng bị trung hoà theo quá trình hồi phục Maxwell:

$$\rho(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},0).e^{-t/\tau_m} \tag{2-144}$$

trong đó $\tau_m = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{\sigma}$ gọi là thời gian hồi phục Maxwell. Với giá trị độ dẫn σ của các bán dẫn thường gặp ta có $\tau_m \approx 10^{-11}$s. Điều đó có nghĩa là điện tích $\rho(\vec{r},t)$ sẽ bị trung hoà sau một khoảng thời gian τ_m cực ngắn. Nếu nồng độ hạt dẫn dư được phun vào là nồng độ hạt dẫn cơ bản thì sự trung hoà nồng độ hạt dẫn dư đơn giản là sự phân tán của dòng điện do hạt dẫn cơ bản gây nên. Nếu hạt dẫn được phun vào là hạt dẫn không cơ bản thì quá trình hồi phục Maxwell của điện tích của các hạt dẫn dư không phải là sự phân tán và biến mất của nồng độ hạt dẫn dư không cơ bản sau thời gian hồi phục τ_m. Quá trình hồi phục Maxwell ở đây xảy ra bằng sự phát sinh một nồng độ hạt dẫn trái dấu, hạt dẫn cơ bản, nghĩa là sự xuất hiện một nồng độ hạt dẫn dư tương ứng của hạt dẫn cơ bản, và nồng độ hạt dẫn dư δn = δp này sẽ tồn tại trong thời gian sống của chúng, $\tau_n = \tau_p >> \tau_m$. Kết quả là nơi có nồng độ hạt dẫn dư không cơ bản phun vào ta có thêm một nồng độ hạt dẫn dư cơ bản xuất hiện, nồng độ hạt dẫn không cân bằng ở đây tăng lên, độ dẫn tăng lên. Dòng điện ở đây bây giờ do cả hạt dẫn cơ bản và hạt dẫn không cơ bản gây ra, ví dụ hạt dẫn cơ bản là điện tử, thì mật độ dòng tổng cộng $\vec{J}$ sẽ là $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$.

Tỷ số giữa mật độ dòng hạt dẫn không cơ bản trên dòng toàn phần γ (ở đây $\gamma = J_p/(J_p + J_n) = \frac{J_p}{J}$) được gọi là hệ số phun hạt dẫn không cơ bản.

Quá trình phun hạt dẫn không cơ bản gây nên nhiều hiệu ứng trong chất bán dẫn do quá trình tái hợp, quá trình khuếch tán của chúng.

4. Trong chất bán dẫn chúng ta biết rằng mật độ dòng điện là tổng mật độ dòng điện do điện tử và do lỗ trống gây nên:

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$$

Trong bán dẫn không cân bằng khi tồn tại điện trường và gradien nồng độ hạt dẫn trong mẫu ta lại có:

$$\vec{J}_n = \vec{J}_{Dn} + \vec{J}_{En} \qquad \vec{J}_p = \vec{J}_{Dp} + \vec{J}_{Ep} \tag{2-145}$$

trong đó

$$\vec{J}_{Dn} = -e_n D_n \frac{dn}{dx} \qquad \vec{J}_{Dp} = -e_p D_p \frac{dp}{dx}$$

$$\vec{J}_{En} = e_n n \mu_n \vec{\varepsilon} \qquad \vec{J}_{Ep} = e_p p \mu_p \vec{\varepsilon} \tag{2-146}$$

Ở đây D_n, D_p là hệ số khuếch tán tương ứng của điện tử và lỗ trống.

Giữa hệ số khuếch tán và độ linh động tồn tại một hệ thức gọi là hệ thức Einstein:

$$D_n = \frac{kT}{e_n}\mu_n \qquad D_p = \frac{kT}{e_p}\mu_p \tag{2-147}$$

Trong hai dạng chuyển động của hạt dẫn, chuyển động cuốn và chuyển động khuếch tán, người ta xác định hai độ dài đặc trưng (ví dụ đối với điện tử):

- Độ dài cuốn L_E là độ dài mà hạt dẫn (điện tử) đi được trong thời gian sống τ_n khi chuyển động cuốn:

$$L_E = v_d.\tau_n = \mu_n.\tau_n.\mathcal{E}$$

- Độ dài khuếch tán L_D là độ dài mà hạt dẫn đi được trong thời gian sống khi chuyển động khuyếch tán:

$$L_D = \sqrt{\tau_n . D_n}$$

5. Để xác định nồng độ hạt dẫn cân bằng phụ thuộc vào toạ độ, thời gian $n(\vec{r},t)$, $p(\vec{r},t)$ người ta dùng phương trình liên tục có dạng:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}\frac{J_n}{e_n} + G_n - R_n$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\operatorname{div}\frac{J_p}{e_p} + G_p - R_p \tag{2-148}$$

- Ứng dụng cho quá trình kích thích ta có:

$$\delta n(t) = G_n\tau_n(1-e^{-t/\tau_n}) \tag{2-149}$$

Khi $t >> \tau_n$ $\quad \delta n(t) \rightarrow \delta n_{st}$ là nồng độ hạt dẫn dư ổn định, $\delta n_{st} = G_n\tau_n$.

- Quá trình suy giảm nồng độ hạt dẫn dư theo thời gian:

$$\delta n(t) = \delta n(0).e^{-\frac{t}{\tau_n}} \tag{2-150}$$

- Quá trình phun từ một phía:

$$\delta n(x) = \delta n(0).e^{-\frac{x}{L_o}} \tag{2-151}$$

+ Khi $\varepsilon = 0$ $L_0 = L_D$ ứng với khuếch tán đơn thuần.

+ Khi ε lớn $L_E^2 >> L_n^2$ và $L_E > 0$ ta có $L_0 = L_E$ ứng với hiện tượng phun hạt dẫn (injection).

+ Khi ε lớn $L_E < 0$ ta có $L_0 = \frac{L_D^2}{|L_E|} << L_D$ ứng với hiện tượng chiết hạt dẫn (extraction).

2.5. NHỮNG CẤU TRÚC CƠ BẢN TRONG CÁC LINH KIỆN BÁN DẪN

Linh kiện bán dẫn đã được nghiên cứu chế tạo sử dụng khoảng 130 năm nay, tính từ năm 1874 khi Braun phát minh ra tính chỉnh lưu của tiếp xúc kim loại - bán dẫn. Tính đến nay có khoảng 60 loại linh kiện bán dẫn chính và khoảng 100 phiên bản liên quan kèm theo chúng.

Trong bảng 2-1 giới thiệu 20 linh kiện chủ chốt nhất theo trình tự thời gian được phát minh ra cùng với tác giả của chúng.

Bảng 2-1: *Danh mục 20 linh kiện chủ chốt*

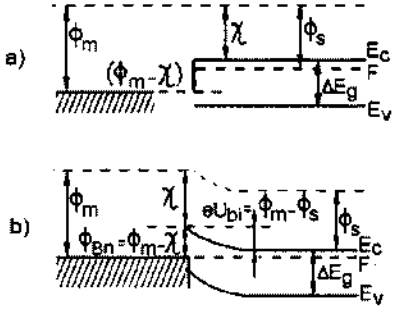
Năm	*Linh kiện*	*Tác giả phát minh*
1874	Tiếp xúc kim loại - bán dẫn	Braun
1907	Diode phát quang (LED)	Round
1947	Transistor lưỡng cực	Barden, Brattain, Schockley
1949	Chuyển tiếp P-N	Shockley
1952	Thyristor	Ebers
1954	Solar cell	Chapin, Fuller, Pearson
1957	Transistor lưỡng cực dị chất	Kroemer
1958	Tunnel diode	Esaki
1960	MOSFET	Kahng, Atalla
1962	Laser bán dẫn	Hall và cộng sự
1963	Laser cấu trúc dị chất	Kroemer, Alferov, Kazarinov
1963	Diode điện tử vận chuyển (Transferred - ellectron diode)	Gumn
1965	Diode thời gian vận chuyển thác lũ ion hoá va chạm (IMPATTD)	Johnston, De Loach, Cohen

1966	Transistor trường kim loại bán dẫn (metal - semiconductor field effect Tr)	Mead
1967	Bộ nhớ bán dẫn không xoá (nonvolatile semiconductor memory)	Kahng, Sze
1970	Linh kiện liên kết điện tích (Charge - coupled device - CCD)	Boyle, Smith
1974	Diode tunnel cộng hưởng	Chang, Esaki, Tsu
1980	Transistor trường pha tạp điều biến (modulation - doped F.E.T)	Mimura và cộng sự
1994	Tế bào nhớ đơn điện tử nhiệt độ phòng (Room - Temperature single el-memory cell)	Yano và cộng sự
2001	20nm MOSFET	Chau

Tuy có rất nhiều loại linh kiện bán dẫn nhưng tất cả các loại đó đều cấu tạo từ rất ít các cấu trúc, có thể nói chỉ có bốn cấu trúc cơ bản sau đây: tiếp xúc kim loại bán dẫn, chuyển tiếp P-N đồng chất, chuyển tiếp P-N dị chất, cấu trúc kim loại - điện môi - bán dẫn.

2.5.1. Tiếp xúc kim loại - bán dẫn

Linh kiện bán dẫn đầu tiên được sử dụng trong thực tế là diode tiếp xúc điểm, bắt đầu từ 1904. Năm 1938 Schottky đưa ra mô hình giải thích tính chỉnh lưu của tiếp xúc kim loại - bán dẫn gọi là mô hình hàng rào Schottky (Schottky barrier). Mô hình hàng rào Schottky sẽ được trình bày dưới đây bằng hình vẽ 2-6 cho trường hợp tiếp xúc kim lòại - bán dẫn loại n với các ký hiệu các đại lượng sau:



Hình 2-6: Sơ đồ năng lượng của tiếp xúc kim loại - bán dẫn loại n: a- Trước khi tiếp xúc; b- Sau khi tiếp xúc.

- ϕ_m - công thoát từ kim loại;
- ϕ_s - công thoát từ bán dẫn;
- χ - ái lực hoá học điện tử trong bán dẫn ($\chi = -E_C$);
- $\phi_{Bn} = (\phi_m - \chi)$: hiệu giữa công thoát kim loại và ái lực hoá học của bán dẫn trong tiếp xúc kim loại - bán dẫn loại n. Tương tư như vậy, trong bán dẫn loại p tiếp xúc với kim loại ta cũng có $\phi_{Bp} = \Delta E_g - (\phi_m - \chi)$). Đối với cùng một bán dẫn và một kim loại ta có: $\phi_{Bn} + \phi_{Bp} = \Delta E_g$.

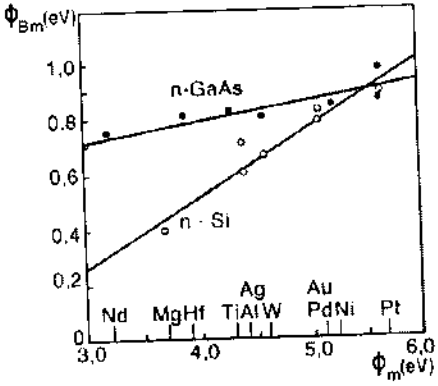
eU_n - khoảng cách năng lượng từ đáy vùng dẫn đến mức Fermi trong bán dẫn loại n;

$eU_{bi} = \phi_m - \phi_S$: hiệu công thoát giữa kim loại và bán dẫn;

U_{bi} - hiệu thế cấu thành (built-in) của tiếp xúc, thường gọi là hiệu thế tiếp xúc.

Hàng rào thế đối với điện tử ϕ_{Bn} (và đối với lỗ trống ϕ_{Bp}) phụ thuộc vào ϕ_m, công thoát của kim loại, tuy nhiên do ảnh hưởng của các trạng thái phân biên (trên biên giới kim loại - bán dẫn) sự ảnh hưởng này bị giảm đi như biểu diễn ϕ_{Bn} phụ thuộc vào ϕ_m của bán dẫn n-Si và n-GaAs với các kim loại khác nhau ở hình 2-7.

Theo mô hình gần đúng lớp nghèo, ví dụ biểu diễn ở hình 2-6, trong điều kiện cân bằng mức Fermi bằng nhau, sự phân bố điện tích và điện trường trong tiếp xúc kim loại - bán dẫn loại n với $\phi_m > \phi_s$ có thể biểu diễn như ở hình 2-8a và 2-8b. Lớp điện tích phía kim loại tích điện âm và rất mỏng, lớp điện tích phía bán dẫn tích điện dương (nó bao gồm các ion donor dương) và dày hơn rất nhiều, có bề dày bằng W.



Hình 2-7: Sự phụ thuộc của ϕ_{Bm} vào công thoát ϕ_m của kim loại.

Giải phương trình Poisson với mật độ điện tích trong bán dẫn $\rho_s(x) = e.N_d$ ta có:

$$|\mathcal{E}(x)| = \frac{eN_d}{\varepsilon_o\varepsilon_s}(W - x) = \mathcal{E}_m - \frac{eN_d}{\varepsilon_o\varepsilon_s}x \qquad (2\text{-}152)$$

trong đó $\mathcal{E}_m = \frac{eN_dW}{\varepsilon_o\varepsilon_s}$, ε_s - hằng số điện môi tương đối của bán dẫn. Nếu đặt một hiệu thế U lên vùng điện tích khi đó ta có:

$$U_{bi} - U = \frac{\mathcal{E}_m W}{2} = \frac{eN_d W^2}{2\varepsilon_o\varepsilon_s} \qquad (2\text{-}153)$$

Từ đây ta có:

$$W = \sqrt{2\varepsilon_o\varepsilon_s(U_{bi} - U)/eN_d} \qquad (2\text{-}154)$$

Mật độ điện tích trong bán dẫn Q_{cs}:

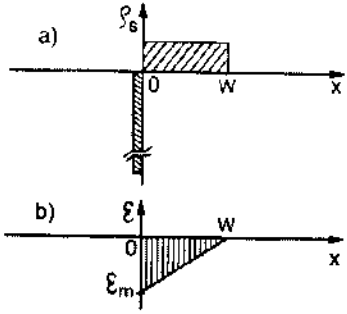
$$Q_{CS} = eN_dW = \sqrt{2e\varepsilon_o\varepsilon_s N_d(U_{bi} - U)} \quad (C/cm^2) \qquad (2\text{-}155)$$

Ta có thể tính được điện dung lớp nghèo:

$$C = \frac{\partial Q_{SC}}{\partial U} = \sqrt{\frac{e\varepsilon_o\varepsilon_s N_d}{2(U_{bi} - U)}} = \frac{\varepsilon_o\varepsilon_s}{W} \quad (F/cm^2) \qquad (2\text{-}156)$$

Nếu tìm được sự phụ thuộc của C vào hiệu thế U ta có thể xác định N_d (phương pháp C-V):

$$N_d = \frac{2}{e\varepsilon_o\varepsilon_s}\left[\frac{-1}{d\left(\frac{1}{C^2}\right)/dU}\right]$$



Hình 2-8: Biểu diễn sự phân bố: a-điện tích, b-điện trường trong bán dẫn tiếp xúc với kim loại.

Đặc tuyến V-A của tiếp xúc kim loại - bán dẫn được xác định trên cơ sở mô hình hàng rào Schottky:

$$J = J_s(e^{eU/kT} - 1)$$

với

$$J_s = A^*T^2e^{-e\phi_{Bn}/kT} \qquad (2\text{-}158)$$

Bên cạnh dòng hạt dẫn cơ bản (điện tử) trong tiếp xúc kim loại - bán dẫn loại n còn có dòng phun hạt dẫn không cơ bản (lỗ trống) từ kim loại vào bán dẫn được xác định bằng công thức

$$J_p = J_{po}(e^{eU/kT} - 1) \quad \text{với} \quad J_{po} = \frac{eD_pn_i^2}{L_pN_d} \qquad (2\text{-}159)$$

Tiếp xúc kim loại - bán dẫn không phải bao giờ cũng là tiếp xúc có tính chỉnh lưu và không phải bao giờ người ta cũng mong muốn điều đó. Trong rất nhiều trường hợp người ta cần một tiếp xúc kim loại - bán dẫn có điện trở tiếp xúc rất nhỏ so với điện trở nối tiếp (hay điện trở khối). Tiếp xúc như vậy được gọi là tiếp xúc ômic (tuân theo định luật Ôm). Gọi R_C là điện trở suất của tiếp xúc ômic ta có định nghĩa:

$$R_C = \left(\frac{\partial J}{\partial U}\right)^{-1}_{U=0} \quad (\Omega.cm^2) \qquad (2\text{-}160)$$

Từ (2-160) ta có:

$$R_C = \frac{k}{eA^*T}\exp\left(\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \qquad (2\text{-}161)$$

Từ đây chúng ta thấy rằng tiếp xúc kim loại - bán dẫn có điện trở tiếp xúc nhỏ khi độ cao hàng rào điện tử ϕ_{Bn} nhỏ.

Mặt khác chúng ta lại thấy rằng bề dày của hàng rào sẽ mỏng khi nồng độ pha tạp tăng lên, khi bề dày lớp hàng rào giảm dòng điện theo hiệu ứng đường ngầm sẽ đóng vai trò chủ yếu. Chính vì vậy khi nồng độ pha tạp lớn điện trở tiếp xúc phụ thuộc vào nồng độ pha tạp theo công thức sau:

$$R_c = \exp\left[\frac{4\sqrt{m^*\varepsilon\varepsilon_0}.\phi_{Bn}}{\sqrt{N_d}\hbar}\right] \qquad (2\text{-}162)$$

Kết luận lại, để giảm điện trở tiếp xúc và đạt được tiếp xúc ômic ta phải giảm ϕ_{Bn} hoặc tăng nồng độ tạp N_d hay tốt nhất là cả hai điều kiện đó.

2.5.2. Chuyển tiếp P-N đồng chất

Chuyển tiếp P-N là cấu trúc cơ bản có mặt trong rất nhiều linh kiện bán dẫn. Trước hết ta xét một mô hình chuyển tiếp P-N đồng chất lý tưởng đột biến một chiều. Một đơn tinh thể bán dẫn trong đó một nửa pha tạp đồng đều loại n, nửa kia loại p như ở hình 2-9, nghĩa là:

$$N_d(x) = N_d \quad \text{khi } x < 0 \qquad\qquad N_a(x) = N_a \quad \text{khi } x > 0$$
$$\qquad\quad = 0 \quad \text{khi } x > 0 \qquad\qquad\qquad\quad = 0 \quad \text{khi } x < 0$$

Sự phân bố tạp chất như giả thiết trên đây dẫn đến sự khuếch tán điện tử từ phần N sang phần P và sự khuếch tán lỗ trống từ phần P sang phần N. Sự khuếch tán hạt dẫn tạo nên ở vùng biên phía phần N một lớp điện tích dương, bên phần P một lớp điện tích âm. Trong gần đúng lớp nghèo mật độ điện tích dương trong lớp nghèo được xem bằng eN_d và bề dày lớp điện tích ký hiệu là W_n, mật độ điện tích âm bằng $-eN_a$ và bề dày là W_p (như biểu diễn trên hình 2-9a) dẫn đến một điện trường tiếp xúc mà ta có thể tìm được bằng cách giải phương trình Poisson một chiều dưới dạng:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e^2N_d}{\varepsilon\varepsilon_o}$$

với $-w_n < x < 0$ và $\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=W_n} = 0$

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{e^2N_a}{\varepsilon\varepsilon_o}$$

với $0 < x < w_p$ và $\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=W_p} = 0$

Lời giải sẽ là:

khi $-W_n < x < 0$ $\vec{\varepsilon}_i = \frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_o}(W_n + x)$

khi $0 < x < W_p$ $\vec{\varepsilon}_i = -\frac{eN_a}{\varepsilon\varepsilon_o}(x - W_p)$

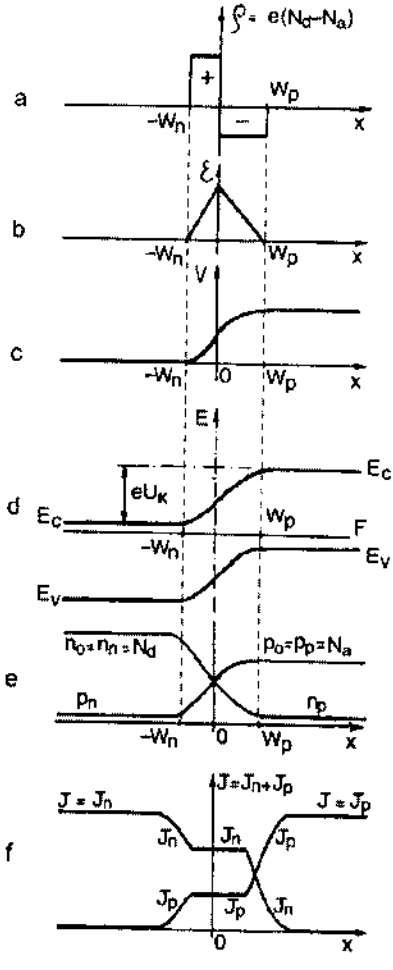
(2-163)

Tại x = 0 từ điều kiện liên tục của điện trường ta có:

$$\frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_o}W_n = \frac{eN_a}{\varepsilon\varepsilon_o}W_p$$

$$\rightarrow \quad N_dW_n = N_aW_p \qquad (2\text{-}164)$$

Cường độ điện trường tiếp xúc $\vec{\varepsilon}_i$ có chiều hướng từ phần N sang phần P và được biểu diễn trên hình 2-9b.



Hình 2-9: Chuyển tiếp P-N đồng chất.

Nếu tích phân các phương trình (2-163) trên đây ta sẽ thu được biểu thức thế năng của điện tử. Nếu lấy thế năng của điện tử tại $x \le -W_n$ bằng không, thì thế năng của điện tử tại $x \ge W_P$ sẽ bằng $eU_K = eU_{bi}$. Giải các phương trình (2-163) với các điều kiện nói trên ta có:

$$\text{khi } -W_n < x < 0 \quad V(x) = \frac{e^2N_d}{2\varepsilon\varepsilon_o}(W_n + x)^2$$

$$\text{khi } 0 < x < W_p \quad V(x) = \frac{e^2 N_a}{2\varepsilon\varepsilon_o}(x - W_p)^2 + eU_K \qquad (2\text{-}165)$$

Trên hình 2-9c biểu diễn đồ thị V(x) và trên hình 2-9d biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp. Trên hình 2-9e biểu diễn sự phân bố nồng độ hạt dẫn trong điều kiện cân bằng. Dễ dàng tìm được sự liên hệ giữa nồng độ hạt dẫn cơ bản và hạt dẫn không cơ bản:

$$p_n = p_p e^{-eU_K/kT} \qquad n_p = n_n e^{-eU_K/kT} \qquad (2\text{-}166)$$

Từ đồ thị hình 2-9e chúng ta thấy ở lân cận biên giới giữa hai phần tồn tại một vùng nghèo hạt dẫn cơ bản được gọi là vùng nghèo, kéo dài từ $-W_n$ đến W_p, bề dày lớp nghèo được xác định bằng công thức:

$$W = W_n + W_P = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_o (N_a + N_d) U_K}{eN_a N_d}} \qquad (2\text{-}167)$$

Vùng nghèo có độ dẫn rất nhỏ nên gọi là vùng kém dẫn, trong vùng này phía phần N tích điện dương (gồm các ion donor dương) phía phần P tích điện âm (gồm các ion âm acceptor) vì vậy nó còn được gọi là vùng điện tích địa phương. Do lớp kém dẫn kẹp giữa hai phần pha tạp mạnh nên cấu trúc này giống như một tụ điện, điện dung của tụ điện trong điều kiện cân bằng là:

$$C_{jo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{W} = \sqrt{\frac{eN_a N_d \varepsilon\varepsilon_o}{(N_a + N_d) U_K}} \qquad (2\text{-}168)$$

Trong điều kiện có thiên áp U đặt lên chuyển tiếp, điện dung của tụ điện thay đổi theo U

$$C_j = \sqrt{\frac{eN_a N_d \varepsilon\varepsilon_o}{(N_a + N_d)(U_K - U)}} \qquad (2\text{-}169)$$

Trong điều kiện cân bằng (U = 0) tồn tại dòng khuếch tán $\vec{J}_{Dn}$ của điện tử từ phần N sang phần P và dòng cuốn $\vec{J}_{En}$ của điện tử (hạt dẫn không cơ bản) từ phần P sang phần N, hai dòng này ngược chiều và triệt tiêu lẫn nhau:

$$\vec{J}_{Dn} + \vec{J}_{En} = 0$$

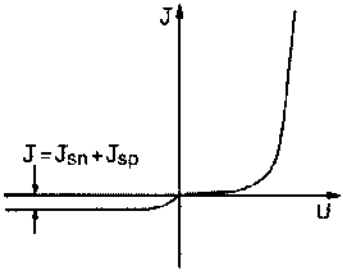
Cũng tương tự như vậy đối với lỗ trống tồn tại dòng khuếch tán lỗ trống $\vec{J}_{Dp}$

từ phần P sang phần N và dòng cuốn lỗ trống $\vec{J}_{Ep}$ từ phần N sang phần P, hai dòng này ngược chiều và triệt tiêu lẫn nhau:

$$\vec{J}_{Dp} + \vec{J}_{Ep} = 0$$

Khi đặt lên chuyển tiếp một thiên áp thuận U_f (cực âm ở bên phần N, cực dương bên phần P) điện trường ngoài $\vec{\varepsilon}_e$ đặt vào ngược chiều điện trường tiếp xúc $\vec{\varepsilon}_i$ làm cho hàng rào thế năng trên chuyển tiếp hạ thấp từ $eU_K \rightarrow e(U_K - U_f)$. Dòng khuếch tán điện tử và lỗ trống tăng cao, còn dòng cuốn của chúng vẫn rất nhỏ và không thay đổi mấy. Kết quả là ta có dòng điện là dòng khuếch tán của hạt dẫn cơ bản từ P sang N tăng mạnh khi U_f tăng.

Khi đặt lên chuyển tiếp thiên áp ngược U_r (cực âm ở phần P cực dương ở phần N) điện trường ngoài $\vec{\varepsilon}_e$ đặt vào cùng chiều với điện trường tiếp xúc $\vec{\varepsilon}_i$ làm cho hàng rào thế năng trên chuyển tiếp nâng lên từ $eU_K \rightarrow e(U_K+U_r)$. Dòng khuếch tán hạt dẫn cơ bản tiến đến 0, chỉ còn lại dòng cuốn của hạt dẫn không cơ bản rất nhỏ và ít thay đổi, đó là dòng bão hoà ngược có chiều từ N sang P. Giải phương trình liên tục đối với nồng độ hạt dẫn kết hợp với các điều kiện biên với các giả thiết gần đúng chúng ta có thể tìm được đặc tuyến V-A của chuyển tiếp:



Hình 2-10: Đặc tuyến V-A của chuyển tiếp P-N.

$$J = J_s[e^{eU/kT} - 1] \quad \text{với } J_s = (J_{sn} + J_{sp}) \tag{2-170}$$

$$J_s = e\left[\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p}\right] = e.n_i^2\left[\frac{D_n}{L_n p_p} + \frac{D_p}{L_p n_n}\right] = e\left[\frac{n_p L_n}{\tau_n} + \frac{p_n L_p}{\tau_p}\right] \tag{2-171}$$

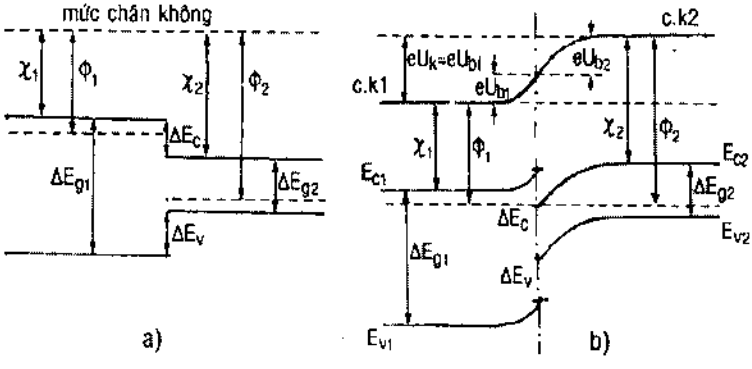
Trên hình 2-9f biểu diễn thành phần dòng điện $J = J_n + J_p$ theo chiều thuận với giả thiết trong vùng nghèo không xảy ra tái hợp hạt dẫn.

Trên hình 2-10 biểu diễn đặc tuyến V-A của chuyển tiếp P-N.

2.5.3. Chuyển tiếp P-N dị chất

Từ 1951 người ta bắt đầu nghiên cứu một loại chuyển tiếp trong đó có sự tiếp xúc của hai chất bán dẫn khác nhau về thành phần hoá học tồn tại trong cùng một đơn tinh thể. Đó là chuyển tiếp dị chất. Hai chất này khác nhau về bề rộng vùng cấm ΔE_g và nhiều đặc trưng khác như: ái lực hoá học, cấu trúc vùng năng lượng, khối lượng hiệu dụng và độ linh động của hạt dẫn, hằng số điện môi... Người ta phân biệt hai loại chuyển tiếp dị chất: chuyển tiếp dị chất N-P và chuyển tiếp dị chất P-N. Người ta quy ước gọi loại dẫn điện của bán dẫn vùng cấm rộng trước loại dẫn bán dẫn vùng cấm hẹp sau, nghĩa là chuyển tiếp dị chất N-P có bán dẫn vùng cấm rộng loại N và bán dẫn vùng cấm hẹp loại P, ngược lại chuyển tiếp dị chất P-N có bán dẫn vùng cấm rộng loại P và bán dẫn vùng cấm hẹp loại N.

Giả sử chúng ta có chuyển tiếp dị chất N-P khi chưa tiếp xúc như ở hình 2-11a, có thể vẽ sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp đó trong điều kiện cân bằng như ở hình 2-11b.



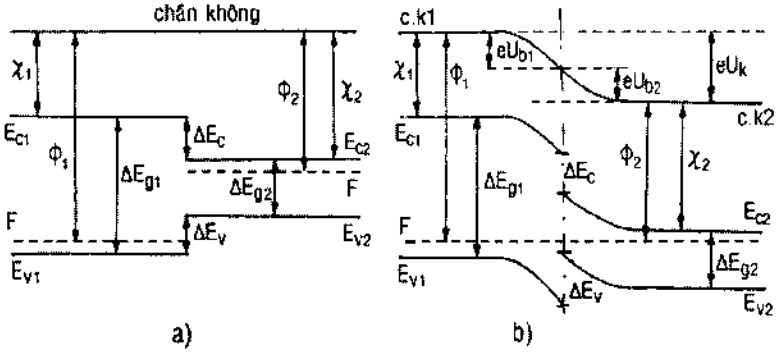
Hình 2-11: Sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp dị chất N-P: a- Trước khi tiếp xúc; b- Sau khi tiếp xúc.

Trên hình 2-12 biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp dị chất P-N trước (a) và sau khi tiếp xúc (b). Trên cả hai ví dụ ở hai hình 2-11 và 2-12 chúng ta đều thấy rằng mức năng lượng sát bề mặt (ta gọi là mức chân không - vacuum level) thay đổi liên tục khi đi qua biên giới, còn mức năng lượng đáy vùng dẫn E_c và đỉnh vùng hoá trị E_v không liên tục mà có các bước nhảy tương ứng ΔE_c và ΔE_v khi đi qua biên giới từ vật liệu 1 có ái lực

hoá học χ_1 sang vật liệu 2 có ái lực hoá học χ_2. Ta có thể tính được các bước nhảy đó trong hai ví dụ trên đây:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$$

$$\Delta E_v = (\chi_1 + \Delta E_{g1}) - (\chi_2 + \Delta E_{g2}) = (\Delta E_{g1} - \Delta E_{g2} - \Delta E_c) \qquad (2\text{-}172)$$



Hình 2-12 : Sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp dị chất P-N: a- Trước khi tiếp xúc; b- Sau khi tiếp xúc.

Hiệu thế tiếp xúc U_K giữa hai vật liệu được xác định từ sơ đồ vùng năng lượng:

$$eU_K = eU_{b1} + eU_{b2} = eU_{bi} \qquad (2\text{-}173)$$

trong đó eU_{b1} và eU_{b2} là độ uốn cong vùng năng lượng trên bề mặt vật liệu 1 và 2 tương ứng.

Với điều kiện điện thế và mật độ dòng điện qua chuyển tiếp dị chất là liên tục ta có thể tính được bề dày lớp nghèo cũng như điện dung lớp chuyển tiếp bằng cách giải phương trình Poisson với điều kiện biên là sự liên tục của cảm ứng tĩnh điện (electric displacement) $\varepsilon_1\varepsilon_1 = \varepsilon_2\varepsilon_2$, ε_1 và ε_2 là cường độ điện trường tương ứng trong vật liệu 1 và 2.

Độ uốn cong vùng năng lượng V_{b1} và V_{b2} được biểu diễn bằng:

$$V_{b1} = \frac{\varepsilon_2 N_2 (eU_{bi} - eU)}{\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2} \qquad (2\text{-}174)$$

$$V_{b2} = \frac{\varepsilon_1 N_1 (eU_{bi} - eU)}{\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2} \tag{2-175}$$

trong đó N_1 và N_2 là nồng độ tạp chất của vật liệu 1 và 2, V_{bi} là hiệu công thoát $V_{bi} = \phi_1 - \phi_2 = eU_K$.

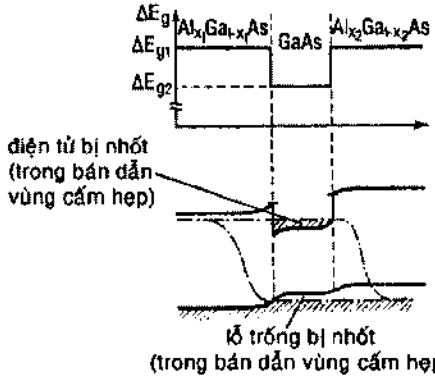
Chúng ta cũng có thể tính được bề rộng các lớp nghèo:

$$W_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2 N_2 (eU_{bi} - eU)}{eN_1(\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2)}}$$

$$W_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2 N_2 (eU_{bi} - eU)}{eN_2(\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2)}} \tag{2-176}$$

Sự tồn tại các bước nhảy thế năng ΔE_c và ΔE_v có thể dẫn đến hiện tượng phun hạt dẫn một chiều trong phân cực thuận của chuyển tiếp từ bán dẫn vùng cấm rộng sang bán dẫn vùng cấm hẹp.

Trong chuyển tiếp dị chất còn có thể xảy ra hiện tượng "siêu phun" (super injection), đó là khả năng có thể nhận được nồng độ hạt dẫn phun vào (không cơ bản) trong bán dẫn vùng cấm hẹp cao hơn cả nồng độ hạt dẫn cơ bản trong bán dẫn vùng cấm rộng. Hiệu ứng "siêu phun" này được ứng dụng trong LASER bán dẫn chuyển tiếp dị chất kép như hiệu ứng "nhốt hạt dẫn" (carrier confinement) làm tăng hiệu suất phát xạ và giảm dòng ngưỡng của LASER. Sơ đồ vùng năng lượng một chuyển tiếp dị chất kép như vậy được biểu diễn ở hình 2-13 giải thích hiệu ứng "nhốt hạt dẫn" trong cấu trúc $(Al_{x_1}Ga_{1-x_1}As - GaAs - Al_{x_2}Ga_{1-x_2}As)$.



Hình 2-13: Sơ đồ năng lượng của một chuyển tiếp dị chất kép.

Nhiều đặc trưng vật lý của hệ có thể làm thay đổi chiều cao của bước nhảy hàng rào thế như: sự khác nhau về hằng số điện môi, dòng tunnel khi bề dày hàng rào mỏng.

Ngoài ra còn một số yếu tố khác cũng ảnh hưởng đến sự qua lại của hạt dẫn qua chuyển tiếp dị chất: đó là sự phản xạ của điện tử (như một hàm sóng Bloch) trên phân biên hoặc sự thay đổi khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn khi đi qua tiếp xúc.

Tất cả những vấn đề được đề cập trên đây đều dành cho một chuyển tiếp dị chất lý tưởng. Trong những chuyển tiếp dị chất trên thực tế ta phải tính đến các trạng thái bề mặt trên phân biên, số lượng các trạng thái này có thể còn lớn hơn tổng số điện tích trong lớp điện tích địa phương; những trạng thái này có thể làm thay đổi vị trí mức Fermi nơi chúng tồn tại và gây nên sự uốn cong vùng năng lượng. Chiều cao các bước nhảy rào thế trong trường hợp này có thể bị chi phối chủ yếu bởi số lượng trạng thái trên phân biên. Để có được chuyển tiếp dị chất gần như lý tưởng ta phải chọn những cặp vật liệu tương thích về tính chất cơ học, tinh thể, tính chất nhiệt, tính chất điện. Khi chọn vật liệu những thông số quan trọng nhất là: hằng số mạng, hệ số giãn nở nhiệt, bề rộng vùng cấm, ái lực hoá học, hằng số điện môi, chiết suất.

Những cặp vật liệu được chọn thường phải có độ chênh lệch hằng số mạng tương đối Δa nhỏ để giảm những khuyết tật trên phân biên, $\Delta a = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$, trong đó a_1, a_2 là hằng số mạng của vật liệu 1 và 2. Trên quan điểm đó một số cặp được chọn để nghiên cứu bao gồm các hợp chất $A^{III}B^{V}$ và bán dẫn nhóm IV, hay các chất $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ và nhóm IV, cụ thể là các cặp vật liệu sau: (GaAs - Ge), (AlAs - Ge), (GaP - Si), (AlP - Si), (AlP - GaP), (AlAs - GaAs), (AlSb - GaSb), (GaSb - InAs), (AlSb - InAs) và (ZnSe - Ge), (SnSe - GaAs), (SnSe - AlAs), (ZnTe - GaSb), (ZnTe - InAs), (ZnTe - AlSb).

Những dung dịch rắn của các hợp chất $A^{III}B^{V}$ có thể cho các tinh thể có ΔE_g và hằng số mạng thay đổi theo thành phần trong dung dịch rắn. Bằng cách này có thể tạo ra các cặp vật liệu tương thích về mặt hằng số mạng cần thiết.

Trên bảng 2-2 trình bày các thông số của 7 cặp vật liệu được xem là tương thích nhất để tạo ra các chuyển tiếp dị chất gần lý tưởng nhất bằng phương pháp nuôi ghép epitaxy.

Bảng 2-2

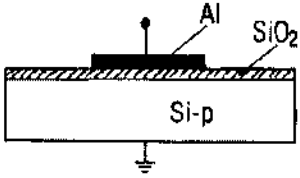
Vật liệu bán dẫn	*ΔE_g (eV)*	*A (Å)*	*Hệ số nở nhiệt ở 300K 10^{-6} ($^oC^{-1}$)*	*Ái lực hoá học χ (eV)*	*Hằng số điện môi ε*
AlAs	2,16	5,667	5,2	-	-
GaAs	1,43	5,653	5,0	4,07	11,5
GaAs	1,43	5,653	5,0	4,07	11,5
Ge	0,66	5,658	5,7	4,13	16,0
ZnSe	2,67	5,669	7,0	4,09	9,1
Ge	0,66	5,658	5,7	4,13	16,0
ZnSe	2,67	5,669	7,0	4,09	9,1
GaAs	1,43	5,653	5,7	4,07	11,5
GaP	2,25	5,451	5,3	4,3	3,4
Si	1,11	5,431	2,33	4,01	12,0
AlSb	1,6	6,136	3,7	3,65	10,3
GaSb	0,68	6,095	6,9	4,06	14,8
GaSb	0,68	6,095	6,9	4,06	14,8
InSb	0,36	6,058	4,5	4,9	12,5

2.5.4. Cấu trúc kim loại - điện môi - bán dẫn (MOS)

Trong cấu trúc này bán dẫn thường là Si, lớp điện môi thường là SiO_2 được tạo nên bằng quá trình oxy hoá silic vì vậy nó được gọi là MOS (Metal - Oxide - Semiconductor). Trên hình 2-14 biểu diễn một cấu trúc MOS, được gọi là diode MOS. Chúng ta xét một diode MOS-P lý tưởng với các điều kiện sau:

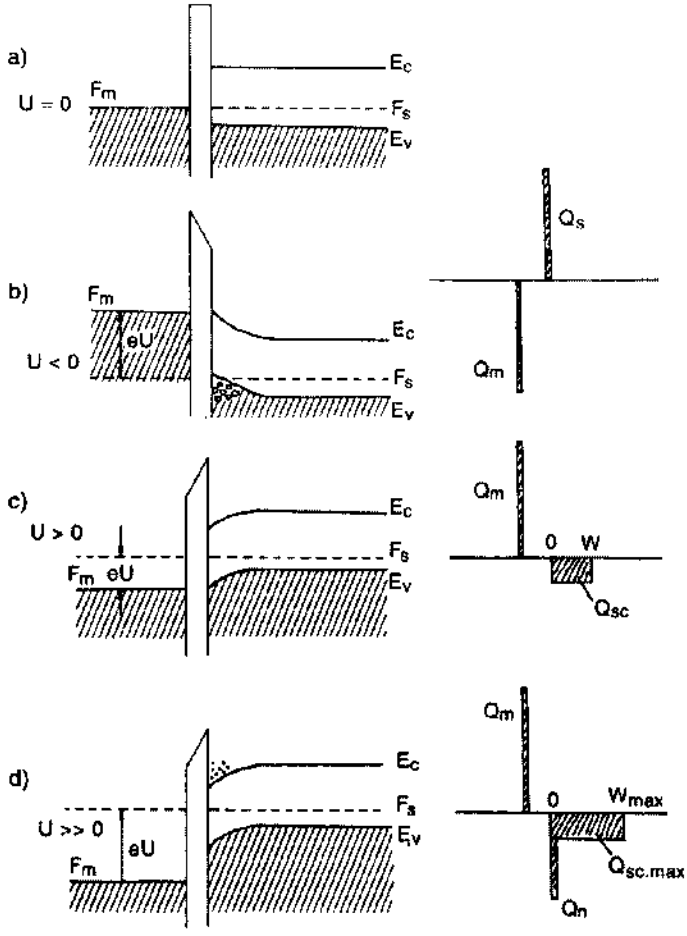
- Hiệu công thoát của kim loại và bán dẫn bằng 0.
- Điện tích trong lớp oxit bằng 0, không tồn tại các trạng thái trên phân biên oxit - bán dẫn.
- Điện trở suất của điện môi là vô cực.

Diode MOS thực chất là một tụ điện. Chúng ta giả thiết khi chưa có hiệu điện thế U giữa hai cực thì điện tích trên cực kim loại và trên bán dẫn đều bằng 0. Khi có hiệu điện thế U thì tổng điện tích trên cực kim loại bằng tổng



Hình 2-14: Cấu trúc MOS.

điện tích trên bán dẫn (nhưng ngược dấu). Trên hình 2-15a biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng của cấu trúc MOS trong điều kiện $F_m = F_s$ và thiên áp U = 0.



Hình 2-15: Sơ đồ vùng năng lượng của cấu trúc MOS.

Trên hình 2-15b biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng cấu trúc MOS khi thiên áp U < 0 (cực kim loại nối cực âm nguồn điện), bán dẫn tích điện dương so với kim loại, vùng năng lượng cong lên (trên mặt phân biên thế năng cao hơn trong lòng). Nồng độ lỗ trống (hạt dẫn cơ bản) gần mặt phân biên tăng lên

tạo thành một lớp điện tích dương đối diện và bằng điện tích âm bên kim loại, trong trường hợp này ta có lớp tụ hạt dẫn cơ bản vì nồng độ hạt dẫn cơ bản lớn nên lớp này có chiều dày rất nhỏ.

Trên hình 2-15c biểu diễn trường hợp khi U > 0 (cực kim loại nối với cực dương của nguồn điện) vùng năng lượng cong xuống trên bề mặt hình thành lớp nghèo hạt dẫn cơ bản (lỗ trống) nghĩa là lớp gồm có các điện tích âm của các ion âm acceptor. Vì nồng độ acceptor nhỏ nên để cho tổng điện tích lớp nghèo Q_{SC} bằng tổng điện tích trái dấu Q_m lớp nghèo có bề dày lớn bằng W:

$$Q_m = -Q_S = -Q_{SC} = -eN_aW \qquad (2\text{-}177)$$

Thiên áp U tăng lên thì W tăng, độ cong trên mặt phân biên càng tăng lên, nồng độ điện tử (hạt dẫn không cơ bản) tăng dần theo công thức:

$$n_p = n_i.e^{(F - Ei)/kT} \qquad (2\text{-}178)$$

trong đó E_i là mức Fermi của bán dẫn riêng (gần giữa vùng cấm) sẽ cong xuống dần khi thiên áp U dương tăng lên, còn mức F thì không đổi.

Khi $F = E_i$ trên bề mặt nồng độ điện tử bằng nồng độ hạt dẫn riêng và bằng nồng độ lỗ trống trên bề mặt P_s. Ta gọi trường hợp này là sự tạo thành bán dẫn riêng trên bề mặt. Khi thiên áp U dương tiếp tục tăng, nồng độ điện tử trên bề mặt n_s sẽ lớn hơn nồng độ lỗ trống trên bề mặt P_s. Đó là trường hợp hình thành lớp đảo trên bề mặt.

Thiên áp U dương tiếp tục tăng nữa và đến lúc n_s sẽ bằng và lớn hơn nồng độ lỗ trống ở trong lòng nghĩa là giá trị $p_o = p_p = N_a$. Đó là trường hợp đảo mạnh được biểu diễn trên hình 2-15d. Trong trường hợp này tổng điện tích âm trong bán dẫn sẽ gồm điện tích lớp nghèo mà bề dày và điện tích đã đạt giá trị cực đại:

$$Q_{sc} \rightarrow Q_{sc.max} = -eN_aW_{max} \qquad (2\text{-}179)$$

cộng với điện tích của điện tử trong một lớp đảo rất mỏng Q_n. Nghĩa là ta có:

$$Q_m = -Q_s; \quad Q_s = Q_n + Q_{sc.max} \qquad (2\text{-}180)$$

Giải phương trình Poisson chúng ta có thể tìm được bề dày lớp nghèo:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_o\psi_s}{eN_a}} \qquad (2\text{-}181)$$

trong đó ψ_s là độ uốn cong vùng năng lượng trên bề mặt. Khi hình thành lớp đảo mạnh ta có bề dày lớp nghèo là cực đại:

$$W_{max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_o\psi_s(inv)}{eN_a}} \qquad (2\text{-}182)$$

Trong (2-182) đại lượng $\psi_s(inv)$ là độ uốn cong vùng năng lượng ứng với trường hợp trên bề mặt hình thành lớp đảo mạnh, tính toán cho thấy:

$$\psi_s(inv) = 2\ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) = 2\psi_B\,; \quad \psi_B = (E_i - F) \qquad (2\text{-}183)$$

Vậy ta có:

$$W_{max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_o.2\psi_B}{eN_a}} \qquad (2\text{-}184)$$

$$Q_{sc\,max} = -eN_aW_{max} = -\sqrt{4e.\varepsilon_s\varepsilon_o N_a\psi_B} \qquad (2\text{-}185)$$

Chúng ta có thể tính điện dung của tụ MOS, hiệu điện thế U đặt lên cấu trúc sẽ rơi trên lớp oxit U_{ox} và gây nên sự uốn cong vùng năng lượng $\psi_s = eU_s$, nghĩa là ta có:

$$U = U_{ox} + U_s \qquad (2\text{-}186)$$

Trong (2-186), $U_{ox} = \varepsilon_{ox}.d = \dfrac{|Q_S|}{\varepsilon_{ox}\varepsilon_o}.d = \dfrac{|Q_S|}{C_{ox}}$ (2-187)

trong đó ε_{ox} - cường độ điện trường trong lớp oxit, ε_{ox}, d lần lượt là hằng số điện môi và bề dày lớp oxit, Q_s là điện tích trên một đơn vị diện tích lớp bán dẫn, C_{ox} là điện dung lớp oxit trên một đơn vị diện tích lớp đó.

Chúng ta thấy rằng điện dung của cấu trúc MOS là điện dung của lớp oxit nối tiếp với điện dung lớp nghèo của bán dẫn, do vậy ta có:

$$C = \frac{C_{ox}.C_j}{C_{ox} + C_j} \qquad (2\text{-}188)$$

trong đó C_j là điện dung lớp nghèo (trên một đơn vị diện tích), $C_j = \varepsilon_s\varepsilon_o/W$.

Từ (2-188) ta có:

$$\frac{C}{C_{ox}} = \frac{1}{1 + C_{ox}/C_j} \quad (2\text{-}189)$$

$$\frac{C}{C_{ox}} = \frac{1}{1 + (\varepsilon_{ox} W)/(\varepsilon_s . d)} \quad (2\text{-}190)$$

Từ (2-181) ta có:

$$\psi_s = eU_s = \frac{eN_a W^2}{2\varepsilon_s \varepsilon_o}$$

Trong trường hợp chưa hình thành lớp đảo ta có:

$$Q_s = Q_{sc} = eN_a W \quad (2\text{-}191)$$

Từ (2-187) và (2-191) ta có:

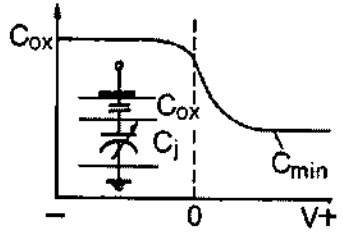
$$U_{ox} = \frac{|Q_s|}{C_{ox}} = \frac{eN_a . W . d}{\varepsilon_{ox} . \varepsilon_o} \quad (2\text{-}192)$$

Kết quả ta được phương trình:

$$U = U_{ox} + U_s = \frac{eN_a . d . w}{\varepsilon_{ox} . \varepsilon_o} + \frac{eN_a W^2}{2\varepsilon_s \varepsilon_o} \quad (2\text{-}193)$$

Phương trình (2-193) cho phép ta tính được W và các đại lượng khác, thay vào (2-190) ta được:

$$\frac{C}{C_{ox}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\varepsilon_{ox}^2 U}{eN_a \varepsilon_s d^2}}} \quad (2\text{-}194)$$

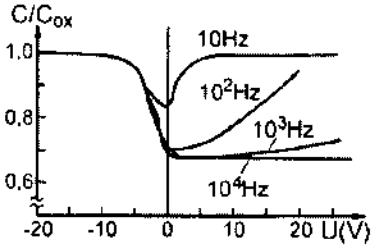


Hình 2.16: Đường cong C-V của cấu trúc MOS.

Trên hình 2-16 biểu diễn đường cong C-V, khi U < 0 trên bề mặt bán dẫn hình thành lớp tụ hạt dẫn cơ bản nên điện dung của cấu trúc bằng điện dung lớp oxit. Khi U dương tăng sẽ hình thành lớp nghèo, bề dày lớp nghèo này tăng dần và đạt đến giá trị W_{max}, điện dung của cấu trúc giảm dần và đạt giá trị cực tiểu. Đó là kết quả suy ra từ một cấu trúc MOS lý tưởng.

Trên hình 2-17 biểu diễn các đặc tuyến C-V được xác định bằng các phương pháp đo khác nhau với tần số tín hiệu đo khác nhau. Chúng ta thấy rằng với tần số tín hiệu đo khác nhau ta thu được các đặc tuyến C-V rất khác nhau. Trên thực tế đặc tuyến C-V phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nữa: hiệu công thoát kim loại - bán dẫn, điện tích trong lớp oxit, các trạng thái phân biên, nồng độ và phân bố tạp chất... Phương pháp C-V cho phép chúng ta xác định nhiều đặc trưng của hệ MOS.

Cấu trúc kim loại - điện môi - bán dẫn đã được nghiên cứu ứng dụng rất rộng rãi. Rất nhiều linh kiện dựa trên cấu trúc MOS đã được phát minh và có nhiều ứng dụng. Ví dụ điển hình nhất là MOSFET, transistor hiệu ứng trường MOS, linh kiện liên kết điện tích (charge - coupled devices - CCD).



Hình 2-17: Đặc tuyến C-V đo ở các tần số khác nhau.

2.6. TÍNH CHẤT QUANG CỦA BÁN DẪN

2.6.1. Các đặc trưng quang của vật liệu bán dẫn

1. Hệ số phản xạ. Hệ số phản xạ R(λ) được xác định bằng tỷ số giữa cường độ ánh sáng phản xạ trên cường độ ánh sáng tới:

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_o(\lambda)} \qquad (2\text{-}195)$$

Sự phụ thuộc của hệ số phản xạ vào bước sóng (hay tần số) ánh sáng R = f(λ) gọi là phổ phản xạ.

2. Hệ số truyền qua. Hệ số truyền qua được xác định bằng tỷ số giữa cường độ ánh sáng truyền qua mẫu trên cường độ ánh sáng tới:

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_o(\lambda)} \qquad (2\text{-}196)$$

Sự phụ thuộc của hệ số truyền qua vào bước sóng (hay tần số) ánh sáng T = f(λ) gọi là phổ truyền qua.

3. Hệ số hấp thụ. Hệ số hấp thụ được xác định từ định luật hấp thụ ánh sáng Buger-Lamber:

$$I(x) = I_o(1 - R)\exp(-\alpha x) \qquad (2\text{-}197)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x}\ln\frac{I_o(1-R)}{I(x)} \qquad (2\text{-}198)$$

4. Hằng số điện môi. Trong trường điện từ tần số thấp, hay trường tĩnh điện, hằng số điện môi được định nghĩa là hệ số tỷ lệ giữa vectơ cảm ứng tĩnh điện $\vec{D}$ và cường độ điện trường $\vec{\mathcal{E}}$:

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi\vec{P} \qquad (2\text{-}199)$$

trong đó $\vec{P}$ là vectơ phân cực điện.

Trong trường hợp trường điện từ có tần số cao như sóng ánh sáng hằng số điện môi cũng được định nghĩa như vậy nhưng là một đại lượng phức:

$$\vec{D}(\omega) = \tilde{\varepsilon}\vec{\mathcal{E}}(\omega) \quad \text{với} \quad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (2\text{-}200)$$

trong đó ε_1 và ε_2 là các số thực.

5. Chỉ số khúc xạ. Chỉ số khúc xạ được định nghĩa thông qua công thức của Maxwell:

$$\varepsilon = n^2 \qquad (2\text{-}201)$$

Khi tính đến hiện tượng suy giảm (tổn hao) hằng số điện môi là một đại lượng phức $\tilde{\varepsilon}(\omega)$. Vì vậy ở đây chúng ta cũng đưa ra chỉ số khúc xạ phức $\tilde{n}$, nghĩa là:

$$\tilde{n} = n_1 + in_2 \qquad (2\text{-}202)$$

Từ đây ta có:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2 = (n_1^2 - n_2^2) + i2n_1n_2 \qquad (2\text{-}203)$$

và

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1n_2 \qquad (2\text{-}204)$$

Chúng ta có thể chứng minh được các hệ thức sau:

$$\alpha = 2.\frac{\omega.n_2}{C} \qquad (2\text{-}205)$$

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (2\text{-}206)$$

Khi hệ số hấp thụ nhỏ, nghĩa là n_2 nhỏ có thể bỏ qua, ta có:

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2}{(n_1 + 1)^2} \quad (2\text{-}207)$$

Ngoài ra Kramers - Kronig đưa ra một hệ thức liên hệ giữa phần thực và phần ảo của các đặc trưng quang học, ví dụ giữa ε_1 và ε_2, phần thực và phần ảo của hằng số điện môi $\tilde{\varepsilon}$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{x.\varepsilon_2(x)}{x^2 - \omega^2}dx \quad (2\text{-}208)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(x)}{x^2 - \omega^2}dx \quad (2\text{-}209)$$

Trong thực tế phổ phản xạ, phổ truyền qua, phổ hấp thụ của bán dẫn được xác định bởi quá trình tương tác giữa ánh sáng và chất bán dẫn vì vậy chúng liên quan mật thiết với nhau, trong đó quá trình hấp thụ được chú ý nghiên cứu nhiều hơn cả. Chính vì vậy lý thuyết về các hiện tượng quang học của chất bán dẫn tập trung nghiên cứu nhiều về phổ hấp thụ ánh sáng. Trong trường hợp hệ số hấp thụ quá lớn, có khó khăn trong việc chế tạo mẫu (mẫu phải rất mỏng), người ta có thể nghiên cứu phổ phản xạ rồi tính phổ hấp thụ nhờ vào hệ thức Kramers-Kronig.

2.6.2. Hấp thụ ánh sáng trong bán dẫn

1. Tổng quan về phổ hấp thụ của bán dẫn

Hệ số hấp thụ có thể xem như là xác suất hấp thụ photon, nếu trong chất bán dẫn có một số cơ chế hấp thụ độc lập và mỗi cơ chế được đặc trưng bởi một xác suất hấp thụ $\alpha_i(\omega)$ thì xác suất tổng cộng của quá trình hấp thụ ánh sáng là:

$$\alpha(\omega) = \sum_i \alpha_i(\omega) \quad (2\text{-}210)$$

Vì quá trình hấp thụ ánh sáng liên quan đến sự chuyển đổi năng lượng của photon sang dạng năng lượng khác của tinh thể nên chúng ta có thể phân loại các cơ chế hấp thụ sau đây:

- Hấp thụ cơ bản (hấp thụ riêng) liên quan đến chuyển mức của điện tử giữa các vùng cho phép.
- Hấp thụ do các điện tử tự do và lỗ trống tự do.
- Hấp thụ do chuyển mức của điện tử hay lỗ trống giữa một vùng cho phép và mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm.
- Hấp thụ do chuyển mức của điện tử giữa các trạng thái tạp chất có mức năng lượng trong vùng cấm.
- Hấp thụ exciton liên quan đến sự hình thành hoặc phân huỷ trạng thái liên kết giữa điện tử và lỗ trống gọi là exciton.
- Hấp thụ do dao động mạng tinh thể.

Trong một vùng tần số ánh sáng có thể có một vài cơ chế hấp thụ chủ yếu có đóng góp đáng kể vào phổ hấp thụ. Trên hình 2-18 biểu diễn một cách định tính phổ hấp thụ của một bán dẫn.

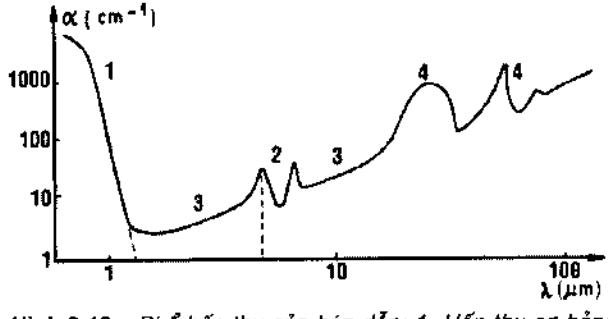
2. Hấp thụ cơ bản

Hấp thụ cơ bản còn gọi là hấp thụ riêng, hay hấp thụ vùng - vùng, liên quan đến chuyển mức của điện tử ở trạng thái $E_1(\vec{K}_1)$ trong vùng hoá trị lên trạng thái $E_2(\vec{K}_2)$ trên vùng dẫn. Chuyển mức của điện tử cũng phải thoả mãn các định luật bảo toàn vectơ sóng (bảo toàn xung lượng) và bảo toàn năng lượng. Vì vậy trong quá trình hấp thụ có thể xảy ra hai loại chuyển mức: chuyển mức thẳng và chuyển mức xiên.

a- Chuyển mức thẳng chỉ có sự tham gia của photon và điện tử

Theo định luật bảo toàn vectơ sóng ta có:

$$\vec{K}_1 + \vec{q}_{pht} = \vec{K}_2$$



Hình 2-18: *Phổ hấp thụ của bán dẫn: 1- Hấp thụ cơ bản; 2- Hấp thụ do tạp chất; 3- Hấp thụ do hạt dẫn; 4- Hấp thụ do dao động mạng.*

Tuy nhiên, vì $\vec{q}_{pht}$ - vectơ sóng của photon rất nhỏ (hàng nghìn lần nhỏ hơn vectơ sóng của điện tử) nên ta có thể bỏ qua và điều kiện bảo toàn vectơ sóng gần đúng là $\vec{K}_1 = \vec{K}_2$.

Chuyển mức này không làm thay đổi vectơ sóng của điện tử và được gọi là chuyển mức thẳng.

Theo định luật bảo toàn năng lượng ta có:

$$E_1 + h\nu_{pht} = E_2$$

Vì $E_1 \leq E_v$ và $E_2 \geq E_c$ nên điều kiện để photon được hấp thụ là:

$$h\nu_{pht} \geq E_c - E_v = \Delta E_g \qquad (2\text{-}211)$$

nghĩa là tần số của ánh sáng phải lớn hơn hoặc bằng một tần số ngưỡng:

$$\nu_t = \frac{\Delta E_g}{h} \qquad (2\text{-}212)$$

b- Chuyển mức xiên

Chuyển mức xiên là chuyển mức của điện tử từ trạng thái $\vec{K}_1$ lên một trạng thái $\vec{K}_2$ khác, vì vậy để thoả mãn định luật bảo toàn vectơ sóng nhất thiết phải có sự tham gia của một hạt thứ ba đó là phonon (dao động mạng tinh thể).

Theo định luật bảo toàn vectơ sóng ta có:

$$\vec{K}_1 + \vec{q}_{pht} \pm \vec{q}_{phn} = \vec{K}_2$$

Ở đây $\vec{q}_{pht}$ rất nhỏ như trước đây có thể bỏ qua, dấu (+) trước $\vec{q}_{phn}$ ứng với trường hợp hấp thụ một phonon (một mode dao động bị dập tắt), dấu (-) ứng với trường hợp phát sinh một phonon (một mode dao động được sinh ra).

Theo định luật bảo toàn năng lượng ta có:

$$E_1 + h\nu_{pht} \pm h\nu_{phn} = E_2 \qquad (2\text{-}213)$$

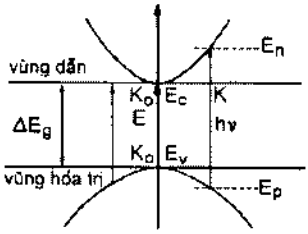
Trong chuyển mức xiên tần số ngưỡng được xác định

$$\nu_t = \frac{\Delta Eg \mp h\nu_{phn}}{h} \qquad (2\text{-}214)$$

Chúng ta đã xác định các tần số ngưỡng ν_t trong hấp thụ chuyển mức thẳng cũng như hấp thụ chuyển mức xiên. Bây giờ chúng ta xét dạng đường cong hấp thụ trong vùng bờ hấp thụ cơ bản, khi $\nu > \nu_t$ trong cả hai loại bán dẫn: bán dẫn vùng cấm thẳng và bán dẫn vùng cấm xiên.

c- Bờ hấp thụ trong bán dẫn vùng cấm thẳng

Trong bán dẫn vùng cấm thẳng cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị ở một giá trị $\vec{K}_o$, thường là $\vec{K}_o = 0$ (tâm vùng Brillouin). Chúng ta giả thiết rằng tại các cực trị năng lượng phụ thuộc vào vectơ sóng $\vec{K}$ theo quy luật parabol và khối lượng hiệu dụng là đẳng hướng, nghĩa là như ở hình 2-19.



Hình 2-19: *Các cực trị năng lượng trong bán dẫn vùng cấm thẳng.*

Trong vùng dẫn, khi $E > E_c$ ta có: $E_n = \dfrac{\hbar^2 K^2}{2m_n^*} + E_c$ (2-215)

Trong vùng hoá trị, khi $E < E_v$ ta có: $E_p = -\dfrac{\hbar^2 K^2}{2m_p^*} + E_v$ (2-216)

Như chúng ta đã nói, hệ số hấp thụ là xác suất hấp thụ photon, nó phụ thuộc vào mật độ mức năng lượng trống ở trạng thái cuối và mật độ điện tử ở trạng thái đầu (trong vùng hoá trị) nghĩa là ta có thể viết:

$$\alpha(h\nu) = A.W_{\vec{K}\vec{K}'}.N(h\nu)$$

trong đó A là hệ số tỷ lệ, $W_{\vec{K}\vec{K}'}$ là xác suất chuyển mức từ trạng thái $\vec{K}$ đến trạng thái $\vec{K}'$, N(hν) là mật độ trạng thái tổ hợp, nghĩa là mật độ các cặp trạng thái $\vec{K}$, $\vec{K}'$ có thể xảy ra chuyển mức hấp thụ photon có năng lượng bằng hν. Điều kiện để photon có thể hấp thụ là:

$$h\nu = E_n - E_p = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_n^*} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_p^*} + \Delta E_g$$

hay là $$(h\nu - \Delta E_g) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_n^*} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_p^*} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_\Gamma^*} \quad (2\text{-}217)$$

trong đó $m_\Gamma^* = \dfrac{m_n^* . m_p^*}{m_n^* + m_p^*}$ gọi là khối lượng hiệu dụng dẫn suất.

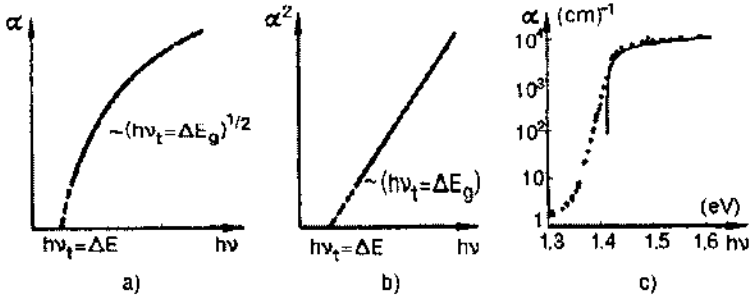
Tương tự như công thức (2-20) đối với mật độ trạng thái của vùng dẫn N(E) ta có thể viết mật độ trạng thái tổ hợp N(hν) dưới dạng:

$$N(h\nu) = 2\pi\left(\frac{2m_{\Gamma}^{*}}{h^2}\right)^{3/2}.(h\nu - \Delta E_g)^{1/2} \qquad (2\text{-}218)$$

Nếu xác suất chuyển mức $W_{\vec{k},\vec{k}'}$ không phụ thuộc vào năng lượng ta có thể viết biểu thức của hệ số hấp thụ α(hν):

$$\alpha(h\nu) = C.(h\nu - \Delta E_g)^{1/2} \qquad (2\text{-}219)$$

trong đó C là hằng số, hν và ΔE_g tính bằng (eV), α(hν) tính bằng (cm^{-1}).



Hình 2-20: *Phổ hấp thụ cơ bản a) và b, sự phụ thuộc (lý thuyết) của hệ số hấp thụ vào tần số trong bán dẫn vùng cấm thẳng (đường liền nét) và phổ hấp thụ xác định bằng thực nghiệm của GaAs c).*

Trên hình 2-20a biểu diễn phổ hấp thụ cơ bản của bán dẫn vùng cấm thẳng, trên hình 2-20b biểu diễn sự phụ thuộc $\alpha^2 = f(h\nu)$ theo công thức (2-219).

Tuy nhiên, kết quả lý thuyết trên đây không phù hợp hoàn toàn với thực nghiệm, người ta thấy rằng trong nhiều chất bán dẫn hệ số hấp thụ trong vùng bờ hấp thụ cơ bản tuân theo quy luật Urbach (Urbach's rule):

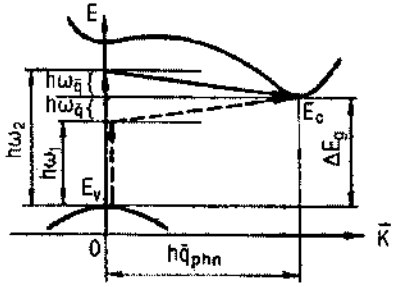
$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[g.(h\nu - h\nu_t)] \qquad (2\text{-}220)$$

trong đó g là một thông số phụ thuộc vào nhiệt độ trong tinh thể ion, còn trong tinh thể đồng hoá trị g phụ thuộc vào nồng độ và điện tích của tạp chất. Trên hình 2-20c biểu diễn phổ hấp thụ cơ bản của GaAs xác định bằng thực nghiệm và tính theo lý thuyết (đường liền nét).

Có nhiều mô hình lý thuyết đã đưa ra để giải thích sự sai lệch giữa lý thuyết và thực nghiệm trên đây, trong đó người ta tính đến ảnh hưởng của exciton.

d- Bờ hấp thụ cơ bản trong bán dẫn vùng cấm xiên

Trong bán dẫn vùng cấm xiên quá trình hấp thụ photon chủ yếu xảy ra theo chuyển mức xiên kèm theo sự hấp thụ phonon hoặc sự phát sinh phonon. Trong quá trình chuyển mức xiên vì có sự tham gia của ba hạt (điện tử, photon và phonon) nên xác suất thường nhỏ hơn chuyển mức thẳng. Điều này có thể giải thích bằng cách phân tích quá trình chuyển mức xiên thành hai giai đoạn như ở hình 2-21. Trong giai đoạn thứ nhất điện tử từ vùng hoá trị hấp thụ photon và chuyển mức thẳng lên một trạng thái giả định, thời gian sống của trạng thái này rất nhỏ nên độ bất định về năng lượng của trạng thái rất lớn, vì thế không nhất thiết phải thoả mãn định luật bảo toàn năng lượng trong giai đoạn này. Trong giai đoạn thứ hai điện tử chuyển từ trạng thái giả định đến trạng thái cuối ở gần cực tiểu E_c của vùng dẫn bằng cách hấp thụ hay phát sinh một phonon. Xác suất chuyển mức xiên được xác định bằng tích hai xác suất giai đoạn. Trên cơ sở mô hình này người ta tính được dạng bờ hấp thụ cơ bản trong bán dẫn vùng cấm xiên:



Hình 2-21: *Chuyển mức xiên trong bán dẫn vùng cấm xiên.*

$$\alpha(h\nu) \sim [h\nu - \Delta E_g \pm h\nu_{phn}]^2 \qquad (2\text{-}221)$$

Dấu (+) ứng với trường hợp hấp thụ phonon, dấu (-) ứng với trường hợp phát sinh phonon.

Xác suất hấp thụ phonon phải tỷ lệ với số phonon được xác định bởi hàm phân bố Bose-Einstein f_{phn}:

$$f_{phn} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (2\text{-}222)$$

Vì vậy hệ số hấp thụ chuyển mức xiên kèm theo hấp thụ phonon sẽ là:

$$\alpha(h\nu)_a = c_1 \frac{\left[h\nu - \Delta E_g + h\nu_{phn}\right]^2}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)} \qquad (2\text{-}223)$$

Chuyển mức phát sinh phonon phải tỷ lệ với hàm (f_{phn} + 1) xác định xác suất phát sinh phonon:

$$(f_{phn} + 1) = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + 1 = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \qquad (2\text{-}224)$$

Hệ số hấp thụ chuyển mức xiên kèm theo phát sinh phonon sẽ là:

$$\alpha(h\nu)_e = c_2 \frac{\left[h\nu - \Delta E_g + h\nu_{phn}\right]^2}{\left(1 - e^{h\nu/kT}\right)} \qquad (2\text{-}225)$$

Hệ số hấp thụ chuyển mức xiên tổng cộng $\alpha(h\nu) = \alpha_a + \alpha_e$ là:

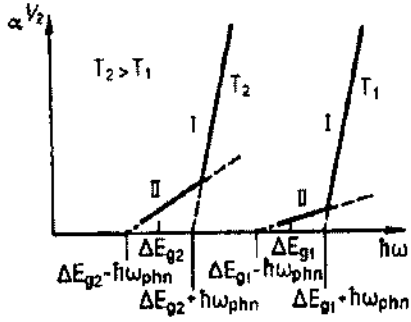
$$\alpha(h\nu) = c_1 \frac{\left[h\nu - \Delta E_g + h\nu_{phn}\right]^2}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)} + c_2 \frac{\left[h\nu - \Delta E_g + h\nu_{phn}\right]^2}{\left(1 - e^{h\nu/kT}\right)} \qquad (2\text{-}226)$$

Trong vùng nhiệt độ cao số phonon lớn $\alpha \approx \alpha_a$, trong vùng nhiệt độ thấp số phonon nhỏ $\alpha \approx \alpha_e$, vì vậy nếu ta nội suy đến giá trị $\alpha \to 0$ ta sẽ tính được hai giá trị tần số ngưỡng hấp thụ:

$$h\nu_{ta} = \Delta E_g - h\nu_{phn}$$

$$h\nu_{te} = \Delta E_g + h\nu_{phn} \qquad (2\text{-}227)$$

Trên hình 2-22 biểu diễn sự phụ thuộc $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ ở hai giá trị nhiệt độ T_1 và T_2 trong đó $T_2 > T_1$, ở đây chúng ta xác định được các giá trị $\Delta E_{g1}(T_1)$, $\Delta E_{g2}(T_2)$.



Hình 2-22: Phổ hấp thụ trong bán dẫn vùng cấm xiên.

Trên hình 2-22 có sự dịch chuyển bờ hấp thụ cơ bản do nhiệt độ gây nên đó là vì bề rộng vùng cấm của chất bán dẫn phụ thuộc vào nhiệt độ.

Sự dịch chuyển bờ hấp thụ cơ bản còn có thể xảy ra do nồng độ pha tạp cao, đó là sự dịch chuyển Burstein-Moss thường xảy ra trong bán dẫn suy biến, khi mức Fermi trong bán dẫn loại n nằm cao hơn mức E_c, và điều kiện để photon được hấp thụ sẽ là:

$$h\nu \geq \Delta E_g + (F - E_c) \qquad (2\text{-}228)$$

Sự dịch chuyển Burstein-Moss thường gặp trong bán dẫn vùng cấm hẹp như InAs.

3. Hấp thụ exciton

Hấp thụ exciton thường gặp khi dải năng lượng photon nhỏ hơn bề rộng vùng cấm ΔE_g một ít. Exciton là trạng thái liên kết một cặp điện tử - lỗ trống được tạo thành ở nhiệt độ thấp do sự tương tác Coulomb giữa chúng.

Để đơn giản chúng ta giả thiết điện tử và lỗ trống có khối lượng hiệu dụng đẳng hướng m_n^* và m_p^*, bài toán về exciton có thể chuyển về dạng bài toán giống như đối với nguyên tử hydro nghĩa là bài toán về tương tác giữa hai hạt tích điện trái dấu dưới tác dụng của lực hút Coulomb. Nếu tạm thời chúng ta không để ý đến chuyển động của tâm khối của hai hạt đó, thì năng lượng exciton ΔE_{exc} (so với trạng thái khi điện tử và lỗ trống cách xa nhau vô cực) sẽ có dạng:

$$\Delta E_{exc}^{(n)} = -\frac{\Delta E_H}{\varepsilon^2}.\frac{m_{exc}^*}{m}.\frac{1}{n^2} = -13,6\,eV.\frac{m_{exc}^*}{m}.\frac{1}{n^2} \qquad (2\text{-}229)$$

trong đó ΔE_H = 13,6eV là năng lượng Rydberg, ε - là hằng số điện môi của bán dẫn. Năng lượng được tính từ gốc E_c, cực tiểu vùng dẫn, m_{exc}^* là khối lượng dẫn suất của hệ hai hạt, có thể gọi là khối lượng hiệu dụng exciton:

$$m_{exc}^* = \frac{m_n^* . m_p^*}{m_n^* + m_p^*} \qquad (2\text{-}230)$$

Từ (2-229) ta thấy phổ năng lượng exciton là gián đoạn với mức cơ bản $\Delta E_{exc}^{(1)}$ khi n = 1 và bằng 0 khi n = ∞.

Chúng ta có thể quan niệm rằng mức cơ bản của exciton nằm thấp hơn đáy vùng dẫn một khoảng năng lượng bằng $\left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|$, những trạng thái kích thích tiếp theo ứng với n = 2, n = 3,... sẽ thấp hơn đáy vùng dẫn những khoảng tương ứng là: $\left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|/4$, $\left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|/9$....

Khi kích thích tạo ra các exciton bằng chiếu sáng, điện tử từ vùng hoá trị (ở mức E_v) chuyển lên trạng thái exciton thì năng lượng photon bị hấp thụ phải thoả mãn điều kiện:

$$h\nu_n = \Delta E_g - \left|\Delta E_{exc}^{(n)}\right| = \Delta E_g - \left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|.\frac{1}{n^2} \qquad (2\text{-}231)$$

với n = 1, 2, 3... ∞.

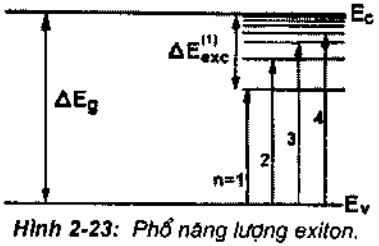
Vì vậy phổ hấp thụ excton là gián đoạn, gồm một dãy vạch như phổ hấp thụ của nguyên tử hydro.

Các trạng thái exciton chỉ có thể quan sát được ở nhiệt độ thấp sao cho năng lượng nhiệt kT nhỏ hơn năng lượng liên kết exciton $\left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|$. Trong bảng 2-3 liệt kê giá trị năng lượng liên kết exciton tính ra meV.

Bảng 2-3: *Năng lượng liên kết exciton trong bán dẫn*

Vật liệu	ε	$\left\|\Delta E_{exc}^{(1)}\right\|$ ***(meV)***
Si	11,9	14
InP	12,6	4,8
GaAs	12,9	4,2
CdTe	10,2	12,0
CdS	8,9	28,0
ZnS	8,9	39,0

Trên hình 2-23 biểu diễn phổ năng lượng exciton. Từ phổ năng lượng exiton chúng ta thấy rằng phổ hấp thụ exciton là gián đoạn gồm một dãy vạch tiếp giáp với phổ hấp thụ cơ bản tại $h\nu = \Delta E_g$. Tuy nhiên do ảnh hưởng của dao động mạng tinh thể và các sai hỏng khác, các vạch phổ thường bị rộng (nhoè) ra, trong nhiều trường hợp, thậm chí bị lẫn vào phổ hấp thụ cơ bản.



Hình 2-23: *Phổ năng lượng exiton.*

Tính toán cho thấy rằng dạng phổ trong bờ hấp thụ cơ bản phụ thuộc rất mạnh vào hấp thụ exciton. Người ta phân biệt hai trường hợp tạo thành exciton: exciton tạo thành do chuyển mức thẳng và exciton tạo thành do chuyển mức xiên.

Những tính toán lý thuyết có để ý đến tương tác hút nhau giữa điện tử và lỗ trống trong trường hợp chuyển mức thẳng cho ta phổ hấp thụ sau:

- Vùng phổ gián đoạn exciton khi $h\nu < \Delta E_g$

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{1}{n^3}\left[h\nu - \left(\Delta E_g - \left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|\frac{1}{n^2}\right)\right] \qquad (2\text{-}232)$$

với n = 1, 2, 3...

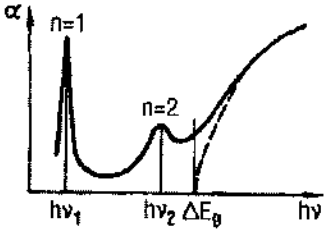
- Vùng phổ liên tục khi $h\nu \geq \Delta E_g$ ($h\nu$ xấp xỉ ΔE_g)

$$\alpha(h\nu) \sim \left[h\nu - \left(\Delta E_g - \left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right| \right) \right]^{1/2} \approx \left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right|^{1/2} \qquad (2\text{-}233)$$

- Vùng phổ liên tục khi $h\nu >> \Delta E_g$

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - \Delta E_g)^{1/2} \qquad (2\text{-}234)$$

Phổ hấp thụ gần vùng hấp thụ cơ bản trong bán dẫn vùng cấm thẳng thường có dạng như ở hình 2-24. Nghiên cứu phổ hấp thụ exciton ta có thể xác định bề rộng vùng cấm và năng lượng liên kết exciton $\left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right|$. Từ công thức 2-231 ta có thể viết:



Hình 2-24: Phổ hấp thụ exiton gián đoạn trong bán dẫn vùng cấm thẳng.

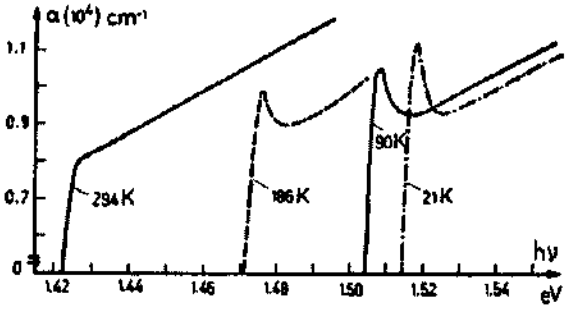
$$h\nu_2 - h\nu_1 = \left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right| \left(1 - \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{4} \left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right| \qquad (2\text{-}235)$$

Như vậy năng lượng liên kết exciton có thể xác định bằng công thức:

$$\left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right| = \frac{4}{3} (h\nu_2 - h\nu_1) \qquad (2\text{-}236)$$

Còn bề rộng vùng cấm có thể xác định bằng công thức:

$$\Delta E_g = h\nu_1 + \left| \Delta E_{exc}^{(1)} \right| = h\nu_1 + \frac{4}{3} h\nu_2 - \frac{4}{3} h\nu_1 = \frac{1}{3} (4h\nu_2 - h\nu_1) \qquad (2\text{-}237)$$



Hình 2-25: Phổ hấp thụ exciton ở các nhiệt độ khác nhau.

Trong nhiều trường hợp các vạch phổ exciton ứng với $n \geq 1$ thường bị rộng (nhoè) ra khi nhiệt độ tăng lên và phủ lên nhau ngay ở nhiệt độ không cao lắm. Trên hình 2-25 biểu diễn phổ hấp thụ exciton ở các nhiệt độ khác nhau của GaAs.

Tính toán lý thuyết cho trường hợp chuyển mức xiên dẫn đến hệ số hấp thụ phụ thuộc vào năng lượng photon như sau:

- Vùng phổ gián đoạn exciton khi $h\nu < \Delta E_g$

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{1}{n^3}\left[h\nu-\left(\Delta E_g-\left|\Delta E_{exc}^{(1)}\right|\frac{1}{n^2}\pm h\nu_{phn}\right)\right]^{1/2}; \quad n = 1, 2, 3... \qquad (2\text{-}238)$$

- Vùng phổ liên tục khi $h\nu \geq \Delta E_g$ ($h\nu$ xấp xỉ ΔE_g)

$$\alpha(h\nu) \sim [h\nu - (\Delta E_g \pm h\nu_{phn})]^{3/2} \qquad (2\text{-}239)$$

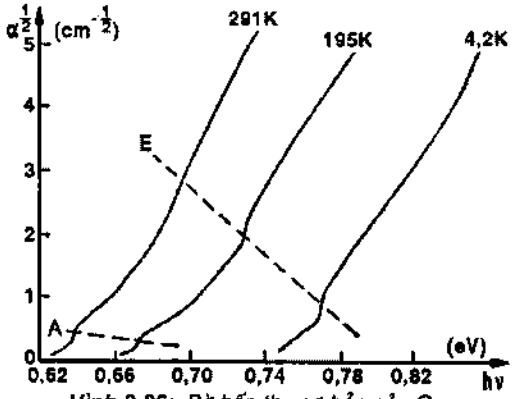
- Vùng phổ liên tục khi $h\nu >> \Delta E_g$

$$\alpha(h\nu) \sim [h\nu - (\Delta E_g \pm h\nu_{phn})]^2 \qquad (2\text{-}240)$$

Nếu tính đến xung lượng do chuyển động của tâm khối của hệ hai hạt của exciton ($\hbar\bar{K}_{exc}$) thì trong lý thuyết exciton có thêm một bậc tự do cho việc chọn trạng thái đầu mà từ đó xảy ra chuyển mức xiên tạo nên exciton, vì xung lượng ($\hbar\bar{K}_{exc}$) có thể bù vào xung lượng của phonon bị hấp thụ hay được phát sinh. Chính vì vậy trong phổ hấp thụ exciton chuyển mức xiên thường không quan sát được phổ exciton gián đoạn mà là những dải hấp thụ exciton giới hạn về phía bước sóng dài, trong đó

$$\alpha \sim (h\nu - E_m)^{1/2} \qquad (2\text{-}241)$$

Dạng phổ như thế này dễ dàng phân biệt được trên đường cong hấp thụ như những "bước nhảy" dốc hơn tại các giá trị E_m.



Hình 2-26: Bờ hấp thụ cơ bản của Ge.

Trên hình 2-26 trình bày bờ hấp thụ cơ bản của Ge, trên đó chúng ta quan sát được một số "bước nhảy" được gán cho phổ hấp thụ exciton chuyển mức xiên kèm theo sự hấp thụ phonon (A) và chuyển mức xiên kèm theo sự phát sinh phonon (E).

4. Hấp thụ do tạp chất.

Như trên chúng ta đã nói, người ta phân biệt hai cơ chế hấp thụ do tạp chất: hấp thụ do chuyển mức giữa trạng thái tạp chất với vùng cho phép và do

chuyển mức giữa hai trạng thái tạp chất. Về các trạng thái tạp chất chúng ta cũng phân biệt hai loại: tạp chất nông tựa như hyđrô tức là tạp chất doror hoặc acceptor có mức năng lượng gần đáy vùng dẫn hay đỉnh vùng hoá trị; loại thứ hai là các tâm sâu, là các trạng thái có mức năng lượng gần giữa vùng cấm.

a- Hấp thụ do chuyển mức giữa các trạng thái tạp chất và vùng cho phép

Vì mức năng lượng của các tâm sâu nằm gần giữa vùng cấm nên gần như không thể phân biệt được chuyển mức vùng hoá trị - mức sâu và mức sâu - vùng dẫn. Hấp thụ ứng với dạng chuyển mức này có tần số ν cỡ $\Delta E_g/2h$. Tuy nhiên để nghiên cứu phổ hấp thụ chúng ta cần xác định hàm sóng của các trạng thái tạp chất, đối với tâm sâu công việc đó không phải dễ dàng. Có thể nói đến nay vẫn chưa có một mô hình tổng quát cho các tạp chất khác nhau trong các bán dẫn khác nhau. Vấn đề xác định hàm sóng định xứ vẫn là những bài toán được giải gần đúng cho từng trường hợp cụ thể dựa trên các kết quả thực nghiệm và để giải thích các kết quả thực nghiệm.

Đối với các tạp chất tựa hyđrô, ví dụ, đối với các trạng thái donor, chúng ta đã dùng phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng tính được các mức năng lượng cho phép

$$\Delta E_d = -13{,}6.\left(\frac{m_n^*}{m}\right).\frac{1}{\varepsilon^2}.\frac{1}{n^2} \quad \text{với } n = 1, 2, 3...$$

Hàm sóng của trạng thái donor được xem là một hàm tuần hoàn trong giới hạn một hình cầu có bán kính a_d^*, với:

$$a_d^* = a_o.\varepsilon.\frac{m}{m_n^*} \qquad (2\text{-}242)$$

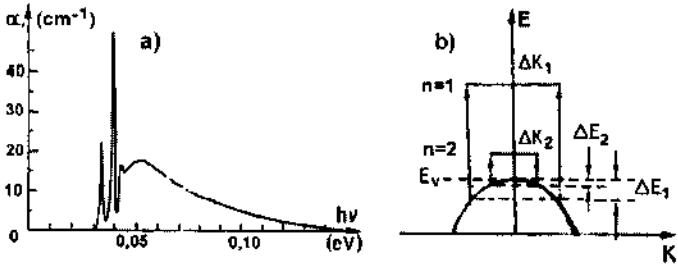
trong đó a_o là bán kính nguyên tử hyđrô. a_d^* được gọi là bán kính Borh hiệu dụng của trạng thái donor. Khi $r > a_d^*$ hàm sóng có biên độ rất nhỏ.

Cũng tương tự như vậy ta có thể nói về các trạng thái acceptor.

Vùng định xứ của các trạng thái tạp chất ứng với các giá trị n = 1, 2, 3... khác nhau sẽ càng rộng khi n càng lớn (mức năng lượng càng cao). Với n = 1 (ứng với trạng thái cơ bản) vùng định xứ là nhỏ nhất, nghĩa là độ bất định về tọa độ của điện tử là nhỏ nhất. Theo hệ thức bất định Heizeinberg thì trạng thái này sẽ có độ bất định về vectơ sóng ΔK lớn nhất cỡ $\Delta K \sim \frac{1}{2a_d^*}$ và kéo theo độ bất định về năng lượng cũng lớn nhất.

Vì vậy phổ hấp thụ do chuyển mức vùng - trạng thái định xứ thường có dạng một đỉnh hấp thụ chính với năng lượng hν cực đại lớn và có bề rộng phổ rất lớn. Đồng thời ở trên sườn phía năng lượng photon thấp (sườn sóng dài) của đỉnh hấp thụ chính này có các đỉnh rất nhọn ứng với năng lượng cực đại nhỏ hơn. Các đỉnh này ứng với chuyển mức giữa vùng và các trạng thái định xứ với n = 2, 3... có vùng định xứ (và độ bất định về toạ độ) lớn hơn kéo theo độ bất định về vectơ sóng ΔK (và về năng lượng ΔE) nhỏ hơn nghĩa là có bề rộng phổ nhỏ hơn (đỉnh hấp thụ nhọn hơn).

Trên hình 2-27a trình bày phổ hấp thụ do tạp chất bo (acceptor) trong Si, hình 2-27b trình bày sơ đồ giải thích phổ hấp thụ do acceptor.



Hình 2-27: Phổ hấp thụ do tạp chất bo trong Si (a) và sơ đồ giải thích phổ hấp thụ do acceptor.

Nếu hấp thụ do chuyển mức giữa vùng hoá trị với các mức donor đã ion hoá, hay giữa các trạng thái acceptor đã ion hoá (điền đầy điện tử) với vùng dẫn thì năng lượng photon phải thoả mãn điều kiện:

$$h\nu \geq \Delta E_g - \Delta E_d$$

hay

$$h\nu \geq \Delta E_g - \Delta E_a$$

Đối với các tạp chất nông ΔE_d và ΔE_a rất nhỏ nên phổ hấp thụ do tạp chất ở đây nằm gần bờ hấp thụ cơ bản (phía sóng dài) thậm chí lẫn vào phổ hấp thụ cơ bản.

b- Hấp thụ do chuyển mức giữa các trạng thái tạp chất

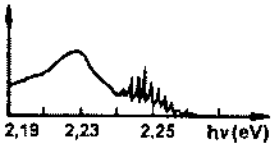
Khi trong bán dẫn tồn tại hai loại tạp chất donor và acceptor, bù một phần hay bù toàn phần thì các nguyên tử tạp chất bị ion hoá một phần hay hoàn toàn ngay ở nhiệt độ thấp. Dưới tác dụng của bức xạ với năng lượng photon thích hợp có thể gây ra chuyển mức giữa trạng thái acceptor ion hoá và donor ion hoá. Năng lượng cần thiết của photon để được hấp thụ và gây ra chuyển mức của điện tử từ trạng thái acceptor điền đầy sang trạng thái donor trống không những chỉ phụ thuộc vào ΔE_d, ΔE_a và ΔE_g mà còn phụ thuộc

vào vị trí tương đối của chúng. Đó là vì lực tương tác Coulomb giữa hai ion trái dấu sẽ làm thay đổi năng lượng đặc trưng cho trạng thái của điện tử.

Tính đến năng lượng tương tác Coulomb đó, năng lượng photon hấp thụ với chuyển mức acceptor - donor có dạng:

$$h\nu = \Delta E_g - \Delta E_d - \Delta E_a + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r} \qquad (2\text{-}243)$$

Số hạng cuối cùng mô tả năng lượng tương tác Coulomb giữa ion donor và ion acceptor định vị cách nhau một khoảng r. Khoảng cách r không phải là bất kỳ mà nhận những giá trị gián đoạn phù hợp với tính tuần hoàn của tinh thể bán dẫn. Với một nồng độ các tạp chất cho trước N_a và N_d, bằng phương pháp thống kê người ta có thể tính toán được xác suất các cặp nguyên tử có khoảng cách r nhất định. Số cặp trung bình có khoảng cách xa thường lớn hơn và sự sai khác trong năng lượng photon bị hấp thụ cũng nhỏ hơn. Vì vậy các vạch hấp thụ ứng với các cặp ion nằm xa nhau thường che lấp nhau trở thành một dải phổ rộng liên tục, còn các vạch phổ ứng với các cặp ion nằm gần nhau sẽ có dạng những đỉnh nhọn gián đoạn nằm về phía sóng ngắn của vùng phổ liên tục. Dạng phổ hấp thụ gián đoạn như đã trình bày có thể nhận biết được khi nghiên cứu phổ phát xạ huỳnh quang gắn liền với chuyển mức giữa các tạp chất. Trên hình 2-28 biểu diễn phổ huỳnh quang do chuyển mức donor - acceptor trong tinh thể GaP pha tạp Si (donor) và Te (acceptor).



Hình 2-28: Phổ huỳnh quang do chuyển mức donor - acceptor trong GaP.

5. Hấp thụ do hạt dẫn tự do

Các hạt dẫn tự do trong vùng cho phép (điện tử trong vùng dẫn, lỗ trống trong vùng hoá trị) có thể chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác dưới tác dụng kích thích nhỏ bao nhiêu tuỳ ý, bởi vì phổ năng lượng ở đây gần như liên tục.

Trong vùng dẫn không suy biến cường độ hấp thụ tỷ lệ thuận với nồng độ điện tử tự do, trong vùng hoá trị cường độ hấp thụ tỷ lệ với nồng độ lỗ trống. Lý thuyết cổ điển dựa trên mô hình khí điện tử lý tưởng cho phép tính được hệ số hấp thụ ánh sáng do hạt dẫn (công thức Drule - Lorenz):

$$\alpha(\lambda) = \frac{n.e^2.\lambda^2}{m^*\varepsilon_o 4\pi^2.\tilde{n}.c^3.\tau(\vec{K})} = \frac{e^3\lambda^2 n}{4\pi^2\varepsilon_o c^3\tilde{n}m^{*2}\mu_n} \qquad (2\text{-}244)$$

trong đó: n - nồng độ hạt dẫn;

λ - bước sóng ánh sáng hấp thụ;

$\tilde{n}$ - chỉ số khúc xạ của vật liệu;

$\tau(\vec{K})$ - thời gian hồi phục xác định bởi cơ chế tán xạ hạt dẫn;

μ_n - độ linh động của hạt dẫn ($\mu_n = \frac{e\tau}{m^*}$).

Lý thuyết lượng tử có tính đến cơ chế tán xạ hạt dẫn đưa đến sự phụ thuộc $\alpha(\lambda)$ cho từng cơ chế tán xạ khác nhau có dạng λ^P.

Phổ hấp thụ do hạt dẫn tự do có thể có những điểm đặc biệt liên quan đến cấu trúc vùng năng lượng. Ví dụ trong vùng hoá trị của Si (cũng như nhiều bán dẫn khác) có thể có các vùng con: vùng con lỗ trống nặng, vùng con lỗ trống nhẹ, vùng con lỗ trống trung bình, có thể xảy ra sự hấp thụ ánh sáng liên quan đến chuyển mức giữa các vùng con. Hệ số hấp thụ ứng với các chuyển mức giữa các vùng con được ký hiệu là $\alpha_{13}(\lambda)$, $\alpha_{12}(\lambda)$, $\alpha_{23}(\lambda)$ có thể bao gồm các cực đại cũng như các vùng phổ liên tục. Nghiên cứu phổ hấp thụ do lỗ trống trong vùng hoá trị cho phép chúng ta xác định được những thông số đặc trưng cho cấu trúc vùng năng lượng, như khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn, khoảng cách năng lượng giữa các vùng con.

6. Hấp thụ do phonon

Trong quá trình hấp thụ do phonon năng lượng của photon chuyển thành năng lượng phonon, đồng thời phải thoả mãn định luật bảo toàn năng lượng và bảo toàn xung lượng. Người ta phân biệt hai quá trình hấp thụ: hấp thụ đơn phonon và hấp thụ đa phonon.

a- Hấp thụ đơn phonon là hấp thụ photon làm phát sinh một phonon duy nhất và các định luật bảo toàn có dạng:

$h\nu_{pht} = h\nu_{phn}$ (bảo toàn năng lượng)

$\vec{q}_{pht} = \vec{q}_{phn}$ (bảo toàn vectơ sóng, xung lượng)

Theo quy luật tán sắc thì trong hấp thụ đơn phonon chỉ có thể phát sinh phonon quang học (không thể có dạng hấp thụ phát sinh phonon âm học).

Theo định luật bảo toàn năng lượng thì trong hấp thụ đơn phonon với năng lượng photon xác định bởi tần số phonon cao nhất có thể, vectơ sóng của photon có giá trị cỡ $q_{pht} \simeq (10^3 \div 10^4)cm^{-1}$. Những phonon phát sinh có vectơ sóng $\vec{q}_{phn} = \vec{q}_{pht} = (10^3 \div 10^4)cm^{-1}$ ứng với các trạng thái gần tâm vùng Brillouin (trong khi đó những trạng thái ở gần bờ vùng Brillouin ứng với $\vec{q}_{phn}$ cỡ (10^8cm^{-1}).

Theo định luật bảo toàn xung lượng thì sóng điện từ phân cực ngang (sóng ánh sáng) chỉ gây nên dao động ngang của các nguyên tử của mạng tinh thể (phonon TO). Như vậy hấp thụ ánh sáng kiểu đơn phân tử chỉ có thể gây nên các phonon TO và chỉ xẩy ra trong các tinh thể có thể tạo nên các lưỡng cực biến đổi trong ô cơ bản, ví dụ trong các tinh thể ion hay có một phần liên kết ion. Thật vậy, dạng hấp thụ đơn phonon thường quan sát được trong các tinh thể ion: NaCl, LiF, KBr, hệ số hấp thụ khá cao, cỡ 10^4cm^{-1}, bề rộng vạch phổ tương đối nhỏ.

Các đỉnh hấp thụ cao và nhọn luôn tương ứng với các đỉnh cùng dạng trong phổ phản xạ. Hiện tượng phản xạ và hấp thụ mạnh trong vùng phổ rất hẹp lần đầu tiên phát hiện được trong tinh thể ion và được gọi là hiện tượng "chùm dư". Trước đây người ta dùng hiện tượng chùm dư để tạo nên các chùm sáng đơn sắc trong phổ hồng ngoại. Nếu chiếu vào một hệ thống gương làm từ tinh thể ion một chùm sáng đa sắc thì ở lối ra của hệ gương người ta nhận được một chùm sáng đơn sắc ứng với bước sóng của chùm dư. Các chất bán dẫn có một phần liên kết ion như AlSb, GaP... đều có phổ phản xạ dạng chùm dư.

b. Hấp thụ đa phonon là trường hợp khi một photon bị hấp thụ không phải bởi một phonon mà là bởi một tổ hợp gồm một số phonon tuỳ thuộc vào tinh thể.

Trong các tổ hợp phonon có cả phonon quang học và phonon âm học và không yêu cầu vectơ sóng của các phonon phải nhỏ. Ta hãy xét trường hợp hấp thụ lưỡng phonon. Định luật bảo toàn năng lượng và vectơ sóng trong hấp thụ lưỡng phonon có dạng:

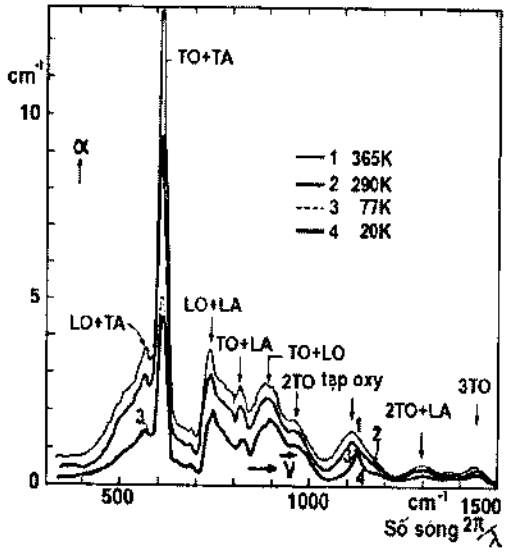
$$h\nu_{pht} = h\nu_{phn1} \pm h\nu_{phn2} \qquad \text{(bảo toàn năng lượng)}$$

$$\vec{q}_{pht} = \vec{q}_{phn1} \pm \vec{q}_{phn2} \qquad \text{(bảo toàn vectơ sóng)}$$

trong đó dấu (+) ứng với trường hợp phát sinh hai phonon, dấu (-) ứng với trường hợp phát sinh phonon 1 và hấp thụ phonon 2 (biến mất phonon 2).

Vì $\vec{q}_{ph\gamma}$ rất nhỏ (so với $\vec{q}_{phn}$) nên định luật bảo toàn vectơ sóng sẽ là: $\vec{q}_{phn1} \pm \vec{q}_{phn2} \simeq 0$.

Vì vậy khi phát sinh hai phonon thì $\vec{q}_{phn1} = -\vec{q}_{phn2}$, khi hấp thụ 1 phonon phát sinh một phonon thì $\vec{q}_{phn1} = \vec{q}_{phn2}$. Phổ hấp thụ đa phonon thường có dạng những dải liên tục trong vùng hồng ngoại và trên đó có thể phân biệt một số đỉnh cộng hưởng ứng với những tổ hợp phonon có xác suất cao, ví dụ, đối với Si những tổ hợp đó là: 3T0, (2T0 + LA), 2T0, (T0 + L0), (T0 +LA), (L0 + LA), (T0 + TA)... Trên hình 2-29 trình bày phổ hấp thụ do phonon trong silic.



Hình 2-29: Phổ hấp thụ do phonon trong silic.

Chúng ta biết rằng các phonon mô tả dao động của các nguyên tử của mạng tinh thể không định xứ trong một vùng hẹp mà thuộc về toàn bộ tinh thể. Nếu trong tinh thể có các nguyên tử tạp chất thì chúng cũng tham gia dao động nhiệt, nhưng tần số cũng như các đặc trưng khác của dao động đó thường khác của các nguyên tử tinh thể. Mặt khác, các dao động của các nguyên tử tạp chất thường là định xứ trong một vùng hẹp vì vậy trong phổ hấp thụ của mạng tinh thể có chứa tạp chất thường xuất hiện các vạch phổ hấp thụ do dao động định xứ của các nguyên tử tạp chất. Tần số của các dao động đó đặc trưng cho các tạp chất, vì vậy phổ hấp thụ do phonon có thể được dùng để nghiên cứu thành phần tạp chất trong tinh thể. Ví dụ, phương pháp này đã được dùng để nghiên cứu oxy trong silic rất hữu hiệu. Cuối cùng phải kể đến một cơ chế tương tác quan trọng giữa photon ánh sáng và phonon dao động mạng, đó là hiện tượng tán xạ ánh sáng trên phonon.

Khi đi qua tinh thể năng lượng của ánh sáng tán xạ nói chung không đổi. Tuy nhiên trong một số trường hợp năng lượng của ánh sáng tán xạ bị thay đổi do tán xạ không đàn hồi (inelastic scattering). Chỉ một số phần trăm rất nhỏ (cỡ 10^{-5}%) các photon tán xạ có năng lượng nhỏ hơn năng lượng photon tới. Sự thay đổi năng lượng của photon tán xạ liên quan đến năng lượng dao động, năng lượng quay, năng lượng điện tử trong phân tử. Nói cách khác sự khác nhau giữa năng lượng photon tán xạ và năng lượng photon tới, gọi là sự dịch chuyển Raman (Raman Shift), đúng bằng năng lượng dao động của phân tử. Photon có thể tương tác với phonon quang học, đó là tán xạ Raman (Raman scattering), có thể tương tác với phonon âm học, đó là tán xạ Brillouin (Brillouin scattering). Sự dịch chuyển Raman có thể xảy ra do photon truyền một năng lượng cho dao động mạng hoặc là do sự hấp thụ một phonon bởi photon. Trong trường hợp thứ nhất, phát sinh một phonon, năng lượng photon giảm người ta gọi là sự dịch chuyển stokes (stokes shift), trong trường hợp thứ hai hấp thụ một phonon năng lượng photon tăng lên, người ta gọi là sự dịch chuyển anti-stokes (anti-stokes shift).

Như vậy trong tán xạ Raman ta có thể viết các phương trình bảo toàn năng lượng và vectơ sóng:

$$h\nu_{sc} = h\nu_{inc} \pm h\nu_{phn} \qquad \text{(bảo toàn năng lượng)}$$

$$\vec{q}_{sc} = \vec{q}_{inc} \pm \vec{q}_{phn} \qquad \text{(bảo toàn vectơ sóng)}$$

trong đó: ν_{sc} - tần số ánh sáng tán xạ Raman;

ν_{inc} - tần số ánh sáng tới;

$\vec{q}_{sc}$ - vectơ sóng ánh sáng tán xạ;

$\vec{q}_{inc}$ - vectơ sóng ánh sáng tới.

Từ đây chúng ta thấy rằng tán xạ Raman là một phương pháp hữu hiệu để xác định phổ phonon của hệ phân tử. Những đỉnh Raman tương ứng với tần số của các mode dao động của các phân tử, nhóm phân tử của các pha khác nhau trong vật liệu. Nghiên cứu phổ Raman sẽ cho phép ta xác định thành phần hoá học, pha, các tạp chất, phụ gia... trong vật liệu.

2.6.3. Quá trình tái hợp

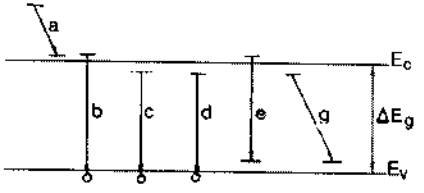
Trong bán dẫn ở điều kiện không cân bằng có một nguồn kích thích nào đó làm cho nồng độ hạt dẫn vượt quá giá trị cân bằng, nghĩa là tồn tại một nồng độ hạt dẫn dư. Quá trình tái hợp điện tử - lỗ trống có xu hướng làm cho bán

dẫn trở về trạng thái cân bằng. Quá trình tái hợp có thể là tái hợp bức xạ hoặc là tái hợp không bức xạ.

Một hiện tượng quan trọng của bán dẫn là hiện tượng huỳnh quang có liên quan chặt chẽ đến quá trình tái hợp. Phụ thuộc vào nguồn kích thích tác dụng vào chất bán dẫn quá trình huỳnh quang (phát quang) có thể chia ra: quang huỳnh quang (photo luminescece) do kích thích bằng photon, điện huỳnh quang (electro-luminescece) do kích thích bằng cách đặt điện trường, huỳnh quang catốt (cathodoluminescece) do tác dụng của điện tử mang động năng lớn.

1. Chuyển mức bức xạ - tái hợp bức xạ

Ở đây chúng ta xét những chuyển mức của điện tử từ trạng thái với mức năng lượng cao đến trạng thái với mức năng lượng thấp có thể làm phát xạ ra photon. Trên hình 2-30 biểu diễn những chuyển mức có thể đó. Nhìn vào sơ đồ ở hình 2-30 chúng ta thấy rằng những chuyển mức bức xạ có thể ở đây chính là những chuyển mức trong quá trình hấp thụ theo chiều ngược lại, nghĩa là chuyển mức hấp thụ xảy ra từ trạng thái thấp lên trạng thái cao, còn chuyển mức bức xạ xảy ra từ trạng thái cao xuống trạng thái thấp.



Hình 2-30: Sơ đồ các chuyển mức của điện tử có thể phát xạ ra photon.

a- Quá trình ổn định nhiệt

Quá trình ổn định nhiệt (thermolization), ở đây điện tử ở mức năng lượng kích thích cao trong vùng dẫn chuyển xuống mức thấp phát xạ một photon có sự tham gia của phonon, mà cũng có thể chỉ phát xạ ra một phonon (non radiative). Dạng chuyển mức này có xu hướng đưa hệ về cân bằng nhiệt.

b- Quá trình huỳnh quang riêng

Quá trình huỳnh quang riêng (intrinsic luminescence) hay là chuyển mức cơ bản, chuyển mức vùng - vùng. Quá trình chuyển mức tái hợp cơ bản (giữa điện tử ở gần bờ vùng dẫn và lỗ trống ở gần bờ vùng hoá trị) có thể xảy ra trực tiếp và phát xạ một photon có $h\nu_{pht} \simeq \Delta E_g$. Như chúng ta đã biết trong chất bán dẫn thường xuyên xảy ra hai quá trình ngược nhau: quá trình phát sinh hạt dẫn và quá trình tái hợp hạt dẫn. Trong điều kiện cân bằng nhiệt động hai quá trình này triệt tiêu nhau theo nguyên tắc cân bằng chi tiết.

Tốc độ tái hợp trực tiếp tỷ lệ với tích nồng độ hạt dẫn, vì vậy trong điều kiện kích thích ổn định tốc độ tái hợp bức xạ ổn định R_{st} và tốc độ tái hợp bức xạ cân bằng R_o liên hệ với nhau như sau:

$$R_{st} = \frac{n.p}{n_o.p_o}.R_o = \frac{n.p}{n_i^2}R_o; \qquad n_o p_o = n_i^2 \qquad (2\text{-}245)$$

Trong trường hợp mức phun thấp (cường độ kích thích nhỏ) δ_n, $\delta_p << n_o$, p_o ta có:

$$R_{st} = \frac{(n_o + \delta n)(p_o + \delta p)}{n_o p_o}R_o = R_o + \left(\frac{\delta n}{n_o} + \frac{\delta p}{p_o}\right)R_o = R_o + R \quad (2\text{-}246)$$

R là tốc độ tái hợp net (tốc độ tái hợp thực sự đã khấu trừ tốc độ tái hợp cân bằng R_o, bằng tốc độ phát sinh cân bằng G_o), ta sẽ gọi R đơn giản là tốc độ tái hợp, nếu $\delta n = \delta p$ tốc độ tái hợp là:

$$R = \delta n\left(\frac{1}{n_o} + \frac{1}{p_o}\right)R_o \qquad (2\text{-}247)$$

Chúng ta có thể đưa vào khái niệm thời gian sống bức xạ τ_r, đó là thời gian tồn tại trung bình của hạt dẫn từ khi nó phát sinh đến khi nó tái hợp bức xạ.

$$\tau_r = \frac{\delta n}{R} = \frac{1}{R_o}.\frac{n_o.p_o}{n_o + p_o} \qquad (2\text{-}248)$$

Trong bán dẫn riêng, khi $n_o = p_o = n_i$, ta có:

$$\tau_{ri} = \frac{n_i}{2R_o} \quad \text{hay là} \quad R_o = \frac{n_i}{2\tau_{ri}} \qquad (2\text{-}249)$$

Trong bán dẫn loại n (bán dẫn donor), khi $n_o >> p_o$, ta có:

$$\tau_{rn} = \frac{p_o}{R_o} = \frac{2\tau_{ri}p_o}{n_i} < \tau_{ri} \qquad (2\text{-}250)$$

Ta thấy rằng tốc độ tái hợp bức xạ R cũng như thời gian sống bức xạ phụ thuộc vào nồng độ hạt dẫn, vì vậy hai đại lượng này không thể đặc trưng đầy đủ cho vật liệu bán dẫn mà chỉ là đặc trưng cho một mẫu bán dẫn cụ thể.

Để đặc trưng cho khả năng tái hợp bức xạ của bán dẫn người ta đưa ra hệ số tái hợp bức xạ B, với định nghĩa:

$$B = \frac{R_o}{n_i^2} \qquad (2\text{-}251)$$

B phụ thuộc vào tốc độ tái hợp cân bằng và nồng độ hạt dẫn cân bằng. Để làm ví dụ và tiện so sánh giữa các đại lượng, trên bảng 2-4, biểu diễn giá trị của B đối với một số bán dẫn cùng với các giá trị nồng độ hạt dẫn riêng n_i, thời gian sống bức xạ trong bán dẫn riêng τ_{ri} và trong bán dẫn donor τ_r khi nồng độ hạt dẫn cơ bản $n = 10^{17}cm^{-3}$, ở 300K.

Bảng 2-4: *Hệ số tái hợp bức xạ của một số bán dẫn*

Vật liệu	*Loại và bề rộng vùng cấm ΔE_g (eV)*	*n_i ($10^{14}.cm^{-3}$)*	*B ($10^{-12}cm^3s^{-1}$)*	*τ_{ri}*	*τ_r (μs)*
Si	1,08 ; I	0,00015	0,002	4,6 giờ	2.500
Ge	0,66 ; I	24	0,034	0,61 giờ	150
GaSb	0,71 ; D	0,043	13	0,009s	0,37
InAs	0,31 ; D	16	21	15μs	0,24
InSb	0,18 ; D	200	40	0,62μs	0,12
PbS	0,48 ; D	7,1	48	15μs	0,21
PbTe	0,32 ; D	40	52	2,4μs	0,19
PbSe	0,29 ; D	62	40	2,0μs	0,25
GaP	2,25 ; I	-	0,003	-	3000

Chúng ta thấy rằng các vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng có hệ số B cao hơn hẳn các vật liệu bán dẫn vùng cấm xiên. Có thể chứng minh được rằng tốc độ tái hợp phụ thuộc vào tần số ánh sáng huỳnh quang theo dạng:

$$R(\nu) \sim \nu^2.\alpha(\nu).e^{-h\nu/kT} \qquad (2\text{-}252)$$

Vì vậy trong trường hợp chuyển mức thẳng dạng vạch phổ tái hợp bức xạ cơ bản được xác định bởi hệ số hấp thụ $\alpha(\nu) \sim (h\nu - \Delta E_g)^{1/2}$ và $\exp(-h\nu/kT)$. Vạch phổ bức xạ vì thế có dạng không đối xứng, có một cực đại, giá trị năng lượng cực đại này không phù hợp với bề rộng vùng cấm như trước đây người ta thường nghĩ. Bề rộng vùng cấm có thể xác định bằng cách ngoại suy bờ sóng dài của vạch phổ tái hợp bức xạ.

c- Quá trình tái hợp exciton

Trong điều kiện nhiệt độ thấp (để không xảy ra hiện tượng phân ly exciton thành điện tử lỗ trống tự do) thì có thể xảy ra quá trình tiêu huỷ exciton nghĩa là điện tử và lỗ trống tái hợp lại với nhau và phát xạ một photon. Chúng ta phân biệt hai loại exciton: loại thứ nhất là exciton tự do (free exciton) có thể di chuyển tự do trong tinh thể, exciton tự do thường tồn tại trong bán dẫn tinh khiết, loại thứ hai là exciton liên kết (bound exciton) thường tồn tại trong bán dẫn chứa tạp chất, ở đây exciton có thể cùng với nguyên tử tạp chất tạo nên những phức gọi là exciton liên kết tạp chất (exciton bound to an impurity). Exciton liên kết không thể di chuyển trong tinh thể. Cả hai loại exciton đều có thể bị tiêu huỷ hay là tái hợp. Tái hợp exciton tự do thường được ký hiệu là chuyển mức X, tái hợp exciton liên kết nguyên tử trung hoà donor được ký hiệu là D^oX, tái hợp exciton liên kết nguyên tử trung hoà acceptor là A^oX, exciton liên kết với các ion tạp chất được ký hiệu tương ứng là D^-X và A^+X.

d- Tái hợp bức xạ do tạp chất

Trên hình (2-30d, e) biểu diễn hai loại chuyển mức bức xạ giữa vùng cho phép với trạng thái tạp chất donor (d) và acceptor (e). Phổ tái hợp bức xạ ứng với các chuyển mức này có tần số ngưỡng ứng với năng lượng photon $h\nu_t = \Delta E_g - \Delta E_t$; ở đây ΔE_t là năng lượng ion hoá của các tạp chất, nghĩa là ΔE_d, hoặc ΔE_a. Khi tạp chất có mặt trong bán dẫn vùng cấm xiên, vì các trạng thái tạp chất luôn gắn liền với các cực trị năng lượng, cho nên chuyển mức tạp chất - vùng xa sẽ là chuyển mức xiên. Trong chuyển mức xiên với sự tham gia của tạp chất, sự bảo toàn xung lượng có thể được bù bởi dao động của nguyên tử tạp chất, nhưng cũng có thể được bù bởi sự tham gia của phonon của tinh thể. Chuyển mức giữa hai trạng thái tạp chất donor-acceptor (trên hình 2-30g) sẽ phát xạ photon có năng lượng:

$$h\nu(r) = \Delta E_g - \Delta E_d - \Delta E_a + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \qquad (2\text{-}253)$$

Người ta cũng chứng minh được rằng tốc độ tái hợp bức xạ do chuyển mức donor-acceptor phụ thuộc vào khoảng cách r giữa hai nguyên tử:

$$R(r) = R(0)\exp(-2r/a^*) \qquad (2\text{-}254)$$

trong đó a^* là bán kính Bohr hiệu dụng của tâm tạp chất, R_0 là giá trị giới hạn khi $r \to 0$. Chính điều này giải thích dạng phổ tái hợp bức xạ do chuyển mức donor acceptor đã trình bày trên đây.

2. Chuyển mức không bức xạ

Quá trình tái hợp giữa điện tử và lỗ trống cũng có thể xảy ra thông qua các chuyển mức không bức xạ. Các chuyển mức không bức xạ có thể là: Chuyển mức phát xạ đa phonon (multiple - phonon emission), chuyển mức theo hiệu ứng Auger, chuyển mức tái hợp qua các trạng thái bề mặt và khuyết tật.

Tái hợp thông qua chuyển mức phát xạ đa phonon là dạng tái hợp không bức xạ trong đó có sự chuyển đổi trực tiếp năng lượng điện tử thành năng lượng nhiệt, trong bán dẫn vùng cấm xiên dạng tái hợp này thường lớn hơn trong bán dẫn vùng cấm thẳng.

Tái hợp Auger là dạng tái hợp không bức xạ trong đó năng lượng của điện tử được chuyền cho một hạt dẫn khác, hạt này "nóng" lên, có động năng lớn lại chuyền năng lượng đó cho mạng tinh thể. Xác suất tái hợp Auger không lớn vì nó đòi hỏi phải có sự "gặp gỡ" của ba hạt dẫn.

Trong bán dẫn quá trình tái hợp giữa điện tử trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hoá trị chủ yếu xảy ra qua các tâm bắt và tâm tái hợp sâu (có năng lượng ở giữa vùng cấm) và tái hợp qua các trạng thái bề mặt.

Shockley Read và Hall (SRH) đã đưa ra một mô hình tái hợp qua các tâm bắt gọi là mô hình SRH (Shockley - Read - Hall (SRH) recombination model). Trên cơ sở mô hình tái hợp qua tâm bắt với một mức năng lượng tâm bắt duy nhất, các tác giả đã tìm được tốc độ tái hợp qua tâm R_{SRH} và thời gian sống tương ứng $\tau_{SRH} \sim R^{-1}_{SRH}$ (mô hình này đã được trình bày kỹ trong giáo trình "Vật lý bán dẫn" của Phùng Hồ và Phan Quốc Phô). Cũng cần phải để ý rằng tâm tái hợp với năng lượng nằm trong vùng cấm cũng có thể là tâm tái hợp bức xạ hoặc tâm tái hợp không bức xạ phụ thuộc vào quá trình tái hợp xảy ra ở đó có kèm theo phát xạ photon hay không. Các tâm tái hợp được đặc trưng bởi tốc độ tái hợp R hoặc thời gian sống τ, trong đó $R = \frac{\delta n}{\tau}$. Khi có tồn tại hai loại tâm tái hợp (bức xạ và không bức xạ) ta có thể viết:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad \text{hay} \quad \tau = \frac{\tau_r \cdot \tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}; \qquad (2\text{-}255)$$

trong đó τ_r và τ_{nr} tương ứng là thời gian sống tái hợp bức xạ và không bức xạ.

Nói chung tái hợp không bức xạ có thể do nhiều cơ chế khác nhau, trong trường hợp đó ta có thể viết:

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \sum_i \frac{1}{\tau_{nri}} \tag{2-256}$$

Người ta cũng đưa ra khái niệm hiệu suất tái hợp bức xạ (radiative recombination efficiency) η_r với định nghĩa sau:

$$\eta_r = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{1}{1 + (\tau_r / \tau_{nr})} \tag{2-257}$$

Theo lý thuyết khi ta xác định thời gian sống trong một bán dẫn khối, ta xác định thời gian sống của hạt dẫn không cơ bản trong khối, $\tau = \tau_b$, vậy đối với τ_b ta có thể viết:

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_{nr}} \tag{2-258}$$

Trên thực tế tồn tại một cơ chế tái hợp không bức xạ khá quan trọng xảy ra qua các trạng thái bề mặt vì vậy thời gian sống đo được τ_m phải được xác định bởi ba quá trình tái hợp đặc trưng bởi τ_r, τ_{nr} và τ_s:

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_s} \tag{2-259}$$

trong đó τ_s là thời gian sống tái hợp bề mặt (surface recombination lifetime).

2.6.4. Hiệu ứng quang dẫn

Khi chiếu sáng chất bán dẫn, các tính chất điện của nó có thể sẽ thay đổi, tất cả những thay đổi đó gọi là hiệu ứng quang điện. Một trong những hiệu ứng quang điện là hiệu ứng quang dẫn, đó là sự thay đổi độ dẫn khi chiếu sáng.

Sự thay đổi độ dẫn dưới tác dụng của ánh sáng do quang phát sinh nồng độ điện tử dư δn và nồng độ lỗ trống dư δp có thể biểu diễn bằng độ dẫn do chiếu sáng $\Delta\sigma_\ell$:

$$\Delta\sigma_\ell = e_n\mu_n\delta_n + e_p\mu_p\delta_p \tag{2-260}$$

Độ dẫn tối được ký hiệu là σ_o do các hạt dẫn cân bằng trong trường hợp không chiếu sáng tạo nên:

$$\sigma_o = e_n\mu_n n_o + e_p\mu_p p_o$$

Độ dẫn tổng cộng khi chiếu sáng gọi là độ dẫn sáng σ_ℓ:

$$\sigma_\ell = \sigma_o + \Delta\sigma_\ell = e_n n\mu_n + e_p p\mu_p = e_n\mu_n(n_o + \delta n) + e_p\mu_p(p_o + \delta p) \quad (2\text{-}261)$$

Giả sử tốc độ phát sinh quang là G, trong điều kiện mức phun thấp, tái hợp là tuyến tính, nồng độ hạt dẫn dư ổn định là:

$$\delta n = G.\tau_n\,; \quad \delta p = G.\tau_p \quad (2\text{-}262)$$

$$\Delta\sigma_\ell = G.e(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad (2\text{-}263)$$

trong đó τ_n, τ_p là thời gian sống của điện tử và lỗ trống. Tốc độ phát sinh quang được xác định bằng số cặp điện tử lỗ trống phát sinh trong một đơn vị thể tích, một đơn vị thời gian:

$$G = \eta.\alpha.\Phi_o(1 - R) \quad (2\text{-}264)$$

trong đó Φ_o- cường độ ánh sáng chiếu lên một đơn vị diện tích mẫu tính theo số photon (thông lượng photon), R - hệ số phản xạ; α - hệ số hấp thụ, η - hiệu suất lượng tử, bằng số cặp điện tử lỗ trống phát sinh khi một photon bị hấp thụ. Như vậy ta có:

$$\Delta\sigma_\ell = e.\eta.\alpha.\Phi_o.(1 - R)[\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p] \quad (2\text{-}265)$$

Để đặc trưng cho hiệu ứng quang dẫn có thể dùng đại lượng β, độ nhạy quang tỷ đối, hay là đáp ứng quang (photo response) được định nghĩa bằng tích của độ dẫn do chiếu sáng và diện tích bề mặt được chiếu sáng (giữa hai điện cực) S chia cho công suất bức xạ chiếu lên mẫu ($\Phi_\Sigma = \Phi_o S$):

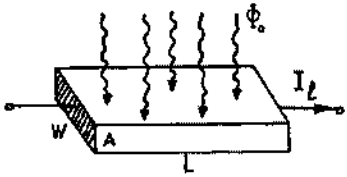
$$\beta = \frac{\Delta\sigma_e.S}{\Phi_\Sigma} = \frac{\Delta\sigma_\ell.S}{\Phi_o.S} = \frac{\Delta\sigma_\ell}{\Phi_o}$$

hay là:

$$\beta = e\eta\alpha(1 - R)[\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p] \quad (2\text{-}266)$$

Như vậy độ nhạy tỷ đối hay đáp ứng quang β phụ thuộc vào những thông số quan trọng của mẫu bán dẫn như: thời gian sống, độ linh động của hạt dẫn, hệ số hấp thụ, hệ số phản xạ trong vùng phổ, hiệu suất lượng tử của quá trình quang ion hoá.

Trên thực tế hiệu ứng quang dẫn còn phụ thuộc vào điện trường, hình dạng kích thước mẫu thông qua một đại lượng được gọi là hệ số khuếch đại điện quang K. Giả sử mẫu quang dẫn có dạng hình hộp như ở hình 2-31



Hình 2-31: Mẫu quang dẫn.

với kích thước A.W.L, tốc độ quang phát sinh G đồng đều, nếu đặt vào mẫu hiệu điện thế U, gây nên trong mẫu điện trường $\varepsilon = \frac{U}{L}$ thì dòng quang dẫn chạy qua mẫu I_ℓ sẽ là:

$$I_\ell = A.W.J_\ell$$

$$= A.W.\Delta\sigma_\ell.\varepsilon = A.W.\Delta\sigma_\ell.\frac{U}{L} \qquad (2\text{-}267)$$

hay $$I_\ell = A.W.e.\eta.\alpha(1\text{-}R).\Phi_o[\mu_n.\tau_n + \mu_p.\tau_p].L.\frac{U}{L^2}$$

$$I_\ell = V.e.\eta.\alpha(1\text{-}R).\Phi_o.\frac{U}{L^2}[\mu_n.\tau_n + \mu_p.\tau_p] \qquad (2\text{-}268)$$

Gọi $V.e.\eta.\alpha(1\text{-}R).\Phi_o = I_p$ là dòng sơ cấp, nghĩa là số hạt dẫn sinh ra trong thể tích V = A.W.L trong 1 giây, ta có:

$$I_p = V.e.\eta.\alpha(1\text{-}R).\Phi_o = e.G.V \qquad (2\text{-}269)$$

Tỷ số giữa dòng quang dẫn I_ℓ và dòng sơ cấp I_p được gọi là hệ số khuếch đại điện quang K:

$$K = \frac{I_\ell}{I_p} = \frac{I_\ell}{e.G.V} = \frac{U}{L^2}[\mu_n.\tau_n + \mu_p.\tau_p] \qquad (2\text{-}270)$$

Nếu ký hiệu thời gian chuyển động dưới tác dụng của điện trường ε giữa hai điện cực của điện tử là t_{En}, của lỗ trống là t_{EP}, (t_{En}, t_{Ep} là thời gian bay), ta có:

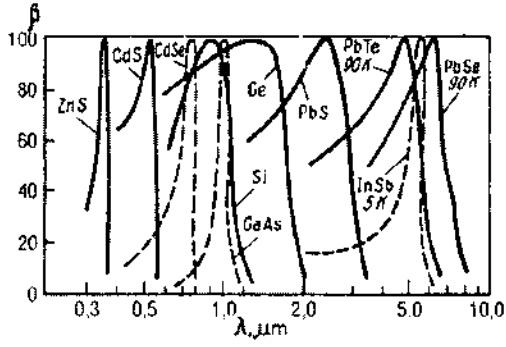
$$t_{En} = \frac{L^2}{\mu_n.U}; \quad t_{Ep} = \frac{L^2}{\mu_p.U} \qquad (2\text{-}271)$$

Hệ số K chính là tỷ số giữa thời gian sống và thời gian bay giữa hai điện cực của hạt dẫn:

$$K = \left(\frac{\tau_n}{t_{En}} + \frac{\tau_p}{t_{Ep}}\right) \qquad (2\text{-}272)$$

Phổ độ nhạy quang dẫn, nghĩa là sự phụ thuộc của độ nhạy quang dẫn vào bước sóng (hay tần số) ánh sáng, có liên quan chặt chẽ với phổ hấp thụ. Tuy

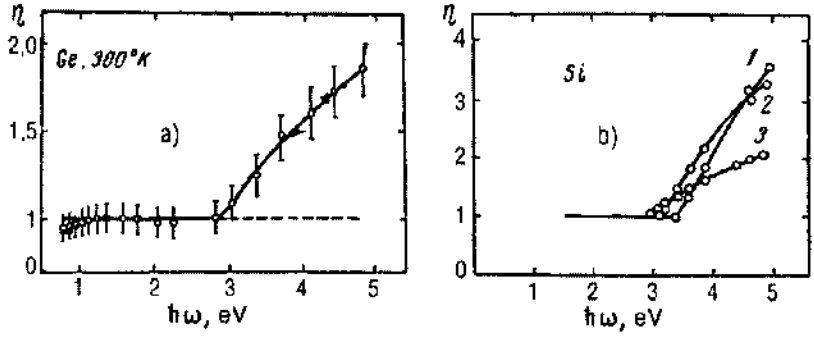
nhiên phổ quang dẫn không lặp lại hoàn toàn phổ hấp thụ, đó là vì có những vùng phổ hấp thụ mạnh nhưng không trực tiếp phát sinh hạt dẫn, ví dụ: hấp thụ exciton, hấp thụ do hạt dẫn tự do, do dao động mạng. Hiệu ứng quang dẫn còn bị chi phối bởi quá trình tái hợp, khi phát sinh hạt dẫn tăng cao do hệ số hấp thụ lớn thì quá trình tái hợp cũng tăng lên, làm cho hiệu ứng quang dẫn không tăng lên tương xứng với quá trình hấp thụ quang. Ví dụ phổ quang dẫn riêng của bán dẫn trong vùng sóng dài khá trùng với phổ hấp thụ (khi hệ số hấp thụ nhỏ) nhưng trong vùng sóng ngắn phổ quang dẫn đi qua một cực đại và giảm khá mạnh so với phổ hấp thụ (xem hình 2-32).



Hình 2-32: Phổ quang dẫn riêng của một số bán dẫn.

Đó là vì khi hệ số hấp thụ lớn thì quá trình hấp thụ và phát sinh hạt dẫn xảy ra trong một lớp mỏng, có bề dày cỡ (α^{-1}), gần bề mặt, trong lớp này có nhiều tâm tái hợp bề mặt nên quá trình tái hợp tăng cao và hiệu ứng quang dẫn giảm.

Phổ quang dẫn còn phụ thuộc và hiệu suất lượng tử η, khi năng lượng photon lớn hơn năng lượng ngưỡng hấp thụ riêng ta thấy $\eta \approx 1$, đó là vì mỗi photon bị hấp thụ chỉ có thể sinh ra một cặp điện tử và lỗ trống. Tuy nhiên khi năng lượng photon tăng gấp hai gấp ba lần bề rộng vùng cấm người ta thấy η tăng lên lớn hơn 1. Hiện tượng đó được giải thích như sau: khi photon bị hấp thụ trong quá trình chuyển mức thẳng, chuẩn xung của điện tử và lỗ trống mới phát sinh sẽ bằng nhau, còn động năng của chúng thì bằng (P^2/m^*) nên tỷ lệ nghịch với khối lượng hiệu dụng của chúng. Khi động năng của một trong hai hạt bằng bề rộng vùng cấm thì hạt dẫn nóng đó có thể gây nên hiệu ứng ion hoá do va chạm tạo nên một cặp điện tử-lỗ trống mới, nghĩa là $\eta=2$. Nếu $m^*_n = m^*_p$ thì động năng của điện tử và lỗ trống bằng nhau và bằng $(h\nu-\Delta E_g)/2$. Trong trường hợp này muốn có hạt dẫn có năng lượng bằng ΔE_g thì năng lượng photon $h\nu \geq 3\Delta E_g$. Trong trường hợp $m_p^* >> m_n^*$ thì giới hạn để có $\eta>1$ là $h\nu \geq 2\Delta E_g$. Chúng ta có thể quan sát được hiện tượng $\eta>1$ trong hai ví dụ đối với Ge và Si ở hình 2-33.



Hình 2-33: *Hiệu suất lượng tử trong Ge (a) và Si (b).*

Cuối cùng cần phải nhấn mạnh rằng các trạng thái định xứ trong vùng cấm do tạp chất, khuyết tật, các trạng thái bề mặt đóng vai trò các tâm bắt, tâm tái hợp, tâm tán xạ có ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu ứng quang dẫn.

BÀI TẬP CHƯƠNG 2

(2-1) Giả sử sự phụ thuộc giữa năng lượng và vectơ sóng trong một vùng năng lượng cho phép có dạng:

$$E(K) = E_a + C + 2A\,[\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a]$$

với a = 5Å; A = -2,5eV; E_a và C không phụ thuộc vào K. Hãy tính:

- Bề rộng vùng năng lượng cho phép;
- Khối lượng hiệu dụng của điện tử ở gần cực tiểu.

(2-2) Tính độ lớn của vectơ sóng của điện tử ở cực tiểu vùng năng lượng của tinh thể Ge, so sánh giá trị đó với độ lớn của vectơ sóng của bức xạ điện từ với năng lượng photon bằng bề rộng vùng cấm của Ge.

(2-3) Từ những thông số về cấu trúc vùng năng lượng của silic hãy tính:

- Khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái của điện tử, lỗ trống;
- Mật độ trạng thái hiệu dụng của vùng dẫn và của vùng hoá trị ở nhiệt độ 300K;
- Nồng độ hạt dẫn riêng;
- Mức Fermi của silic tinh khiết;
- Điện trở suất của bán dẫn tinh khiết;

biết rằng độ linh động của điện tử $\mu_n = 1350\,\frac{cm^2}{vs}$, của lỗ trống là $\mu_p = 480\,\frac{cm^2}{vs}$, bề rộng vùng cấm ở 300K là 1,12eV.

(2-4) Giả sử độ linh động của hạt dẫn không phụ thuộc vào nồng độ tạp chất, hãy tìm độ dẫn cực tiểu của silic có được bằng cách chọn loại tạp chất và nồng độ tạp chất. Tìm nồng độ tạp chất đó và mức Fermi của bán dẫn Si, được dùng những số liệu trong bài tập (2-3).

(2-5) Trong một mẫu bán dẫn loại n hình hộp chữ nhật có cạnh là a = 0,5cm, b = 0,05cm, c = 1cm mật độ dòng điện dọc theo trục x, song song với cạnh c là 0,1 A/cm^2. Cường độ từ trường dọc theo trục z, song song với cạnh b, với B = 0,4T. Trong điều kiện tán xạ trên dao động mạng $\mu_H = 1,18\mu_d$, hãy xác định hằng số Hall R_H và điện áp Hall trên mẫu nếu n = 10^{15}cm^{-3}. Chỉ ra bằng hình vẽ chiều của điện trường Hall ε_H.

(2-6) Trong bán dẫn InSb ở 300K chứa tạp chất acceptor, tạp chất hoàn toàn bị ion hoá; $n_i = 1,6.10^{16}$cm^{-3}, $\mu_n/\mu_p = 80$; từ trường được xem là yếu. Hỏi nồng độ acceptor bằng bao nhiêu nếu điện trường Hall bằng 0.

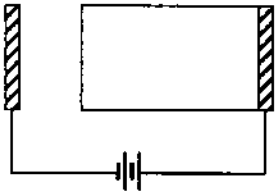
(2-7) Trong tinh thể bán dẫn, dưới tác dụng của ánh sáng, phát sinh một nồng độ hạt dẫn dư δn phân bố đồng đều, tốc độ tái hợp tỷ lệ thuận với δn, tìm sự phụ thuộc δn(t) vào thời gian sau khi ngắt nguồn chiếu sáng. Biết nồng độ hạt dẫn dư không cơ bản trong điều kiện kích thích ổn định δn_{st} là 10^{20}cm^{-3}. Tốc độ giảm của nồng độ hạt dẫn dư ngay sau khi ngắt nguồn chiếu sáng là $7,71.10^{23}$s^{-1}cm^{-3}. Hãy xác định:

- Thời gian sống của hạt dẫn không cơ bản;
- Sau 2 ms giá trị δn bằng bao nhiêu.

(2-8) Tại một điểm trên mẫu bán dẫn đồng nhất, người ta dùng "mũi dò sáng" để làm phát sinh cặp điện tử lỗ trống. Hãy xác định độ dài khuếch tán của lỗ trống nếu nồng độ hạt dẫn dư tại điểm cách mũi dò sáng một khoảng x_1 = 2mm là $\Delta P_1 = 10^{14}$cm^{-3} và tại điểm x_2 = 4,3mm là $\Delta P_2 = 10^{13}$cm^{-3}.

(2-9) Cho một mẫu bán dẫn loại n đặt trong điện trường của tụ điện phẳng như ở hình 2-34, giả sử mật độ trạng thái hiệu dụng $N_c = N_v$. Tính giá trị độ cong vùng năng lượng trên bề mặt bán dẫn ứng với trường hợp:

- Trên bề mặt tạo thành lớp bán dẫn riêng.
- Trên bề mặt hình thành lớp đảo mạnh.



Hình 2-34

(2-10) Một chuyển tiếp p-n đồng chất, đột biến lý tưởng, có $N_d = 10^{15}cm^{-3}$, $N_a = 4.10^{15}cm^{-3}$, $\varepsilon = 12$. Tính bề dày và điện dung lớp chuyển tiếp nếu thiên áp ngược bằng 20V, tiết diện ngang của chuyển tiếp $A = 10^{-2}cm^2$, bán dẫn là Si.

(2-11) Xét một sóng điện từ trong chân không với thành phần trường có dạng:

$$\mathcal{E}_y = B_z = A.e^{i(Kx - \omega t)}$$

Giả sử sóng được dọi vuông góc xuống mặt phân cách của môi trường có hằng số điện môi tương đối ε và có độ từ thẩm tương đối $\mu = 1$. Chứng minh rằng chỉ số phản xạ $r(\omega)$, được định nghĩa bằng công thức:

$$\mathcal{E}_{reff} = r(\omega)\mathcal{E}_{inc}$$

trong đó $\mathcal{E}_{reff}$ và $\mathcal{E}_{inc}$ tương ứng là cường độ điện trường sóng phản xạ và sóng tới, sẽ là:

$$r(\omega) = \frac{n_1 + in_2 - 1}{n_1 + in_2 + 1}$$

trong đó $n_1 + in_2 = (\tilde{\varepsilon})^{1/2}$, với n_1 và n_2 là số thực. Chứng minh tiếp hệ số phản xạ $R(\omega)$:

$$R(\omega) = \frac{I_{reff}}{I_{inc}} = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2}$$

(2-12) Tính bước sóng ngưỡng hấp thụ riêng của các tinh thể sau, cho biết bề rộng vùng cấm:

	KCl	KBr	KI	Si	Ge
ΔE_g	7,6eV	6,5eV	5,6eV	1,12eV	0,7eV

(2-13) Một mẫu tinh thể GaAs được chiếu sáng bởi ánh sáng có bước sóng 0,6μm. Công suất tia tới là 15mW. Nếu một phần ba công suất đó bị phản xạ trở lại, một phần ba công suất đó đi ra khỏi mẫu từ mặt sau, tính bề dày của mẫu, tìm năng lượng nhiệt hấp thụ trong mẫu trong 1 giây, cho biết: hệ số hấp thụ $\alpha = 5.10^4cm^{-1}$, $\Delta E_g = 1,42eV$.

(2-14) Một mẫu tinh thể Si có bề dày 0,25μm được chiếu sáng bằng ánh sáng đơn sắc có $h\nu = 3eV$ với công suất 10mW. Tìm năng lượng tổng cộng mà mẫu hấp thụ trong 1 giây, tốc độ năng lượng nhiệt truyền cho mạng tinh thể và số photon sinh ra do tái hợp bức xạ vùng - vùng. Cho hệ số hấp thụ $\alpha = 4.10^4cm^{-1}$, $\Delta E_g = 1,12eV$.

(2-15) Một mẫu quang dẫn có kích thước L = 6mm, W = 2mm, D = 1mm, được chiếu sáng bởi bức xạ đồng đều. Do hấp thụ ánh sáng dòng điện tăng lên 2,83mA. Điện áp đặt lên hai cực là 10V. Khi ngắt nguồn sáng đột ngột dòng điện giảm với tốc độ ban đầu 23,6 A/s. Cho μ_n = 3600cm^2/v.s; μ_p = 700cm^2/v.s. Hãy tìm:

a. Số cặp điện tử - lỗ trống phát sinh trong chế độ dừng;

b. Thời gian sống của hạt dẫn không cơ bản;

c. Nồng độ hạt dẫn dư tồn tại sau khi ngắt nguồn sáng 1ms.

CHƯƠNG 3

PHÂN LOẠI VẬT LIỆU BÁN DẪN

Vật liệu bán dẫn rất đa dạng, chúng ta khó có thể mô tả một cách chi tiết, đầy đủ tất cả các loại vật liệu đó. Trong chương này chúng tôi trình bày tổng quan về các loại vật liệu bán dẫn đã được nghiên cứu, ứng dụng, phân loại chúng theo các "tiêu chí" khác nhau trước khi giới thiệu đầy đủ hơn một số loại bán dẫn quan trọng, thông dụng, hoặc có nhiều triển vọng ứng dụng trong tương lai. Những "tiêu chí" được chọn để phân loại vật liệu bán dẫn dưới đây là: theo thành phần hoá học, theo thông số tính chất quan trọng, theo lĩnh vực ứng dụng.

3.1. PHÂN LOẠI VẬT LIỆU BÁN DẪN THEO THÀNH PHẦN HOÁ HỌC

Các tính chất quan trọng của vật liệu bán dẫn phụ thuộc trước tiên vào thành phần hoá học của chúng. Theo thành phần hoá học vật liệu bán dẫn chia thành các nhóm chính trình bày sau đây.

3.1.1. Bán dẫn nguyên tố

Có nhiều nguyên tố dưới dạng tinh thể rắn có tính bán dẫn, đó là các bán dẫn nguyên tố. Các nguyên tố này có một điểm chung là lớp điện tử ngoài cùng gồm hai điện tử ở trạng thái s và một số điện tử nhỏ hơn 6 (1, 2, 3, 4, 5) ở trạng thái p. Đó là các nguyên tố nhóm IV như C, Si, Ge, Sn, các nguyên tố nhóm VI như Se, Te, S, các nguyên tố nhóm V như P, nhóm III như B, nhóm VII như I.

Theo mức độ được nghiên cứu và sử dụng như một vật liệu bán dẫn nguyên tố chúng ta có thể kể theo thứ tự sau:

Silic	(Si)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
Germani	(Ge)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$.
Selen	(Se)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.
Telua	(Te)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$.
Thiếc	(Sn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$.

Lưu huỳnh	(S)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.
Bo	(B)	$1s^2 2s^2 2p^1$
Photpho	(P)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.
Iot	(I)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

Trên đây là tất cả các nguyên tố có tính bán dẫn, còn trên thực tế chỉ có silic, germani, selen và telua được dùng như bán dẫn nguyên tố.

3.1.2. Bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$

Trong bán dẫn hợp chất vô cơ hai nguyên tố thì quan trọng nhất là hợp chất $A^{III}B^{V}$. Đó là các hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố nhóm III và các nguyên tố nhóm V. Tuy nhiên chỉ có các hợp chất cấu tạo từ phân nhóm IIIa như B, Al, Ga, In, Tl và phân nhóm Va như N, P, As, Sb, Bi là có tính bán dẫn. Trên thực tế số các hợp chất $A^{III}B^{V}$ được nghiên cứu và ứng dụng còn ít hơn, có thể nói chúng chỉ gồm 16 hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố nhóm III: B, Al, Ga, In và các nguyên tố nhóm V: N, P, As, Sb, trong đó các hợp chất quan trọng nhất có nhiều ứng dụng hiện nay là GaAs, GaP, GaN, AlAs, InSb, InAs và InP. Các hợp chất này thường kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt có cấu trúc kiểu zinc-blend (ZnS), tinh thể có thể đạt được thành phần hợp thức tốt và có thể pha tạp thành bán dẫn loại n hay loại p.

3.1.3. Bán dẫn hợp chất $A^{II}B^{VI}$

Đứng sau các hợp chất $A^{III}B^{V}$, các hợp chất hai nguyên tố $A^{II}B^{VI}$ cũng là những hợp chất quan trọng được nghiên cứu ứng dụng nhiều. Đó là các hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố thuộc phân nhóm IIb như Zn, Cd, Hg với các nguyên tố thuộc phân nhóm VIa như O, S, Se, Te. Trên thực tế chỉ có 9 hợp chất cấu tạo từ các chalcogen S, Se, Te với ba nguyên tố phân nhóm IIb là Zn, Cd, Hg được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất, trong đó các Zn và Cd chalcogenua có nhiều tính chất điện tử và tính chất quang quan trọng và được ứng dụng nhiều. Đặc biệt là dung dịch rắn của các hợp chất này cho phép điều chỉnh những tính chất của chúng thích hợp với các mục đích ứng dụng. So với Si và các hợp chất $A^{III}B^{V}$ thì công nghệ chế tạo các vật liệu $A^{II}B^{VI}$ chất lượng cao chưa đạt được trình độ mong muốn. Do việc không bảo đảm được tốt thành phần hợp thức nên hầu hết bán dẫn hợp chất $A^{II}B^{VI}$ có tính dẫn loại n trừ ZnTe có tính dẫn loại p và CdTe có thể thay đổi tính dẫn bằng cách pha tạp để được tính dẫn loại n hoặc loại p. Trong các hợp chất khác như ZnSe, ZnS và CdS, bằng cách pha tạp có thể tạo ra được một nồng độ hạt dẫn cơ bản rất nhỏ là lỗ trống.

3.1.4. Nhóm các hợp chất vô cơ khác

Các hợp chất $A^{IV}B^{VI}$, các oxit kim loại, các hợp chất hai nguyên không tuân theo quy luật tổng hoá trị hai nguyên tố bằng 8 được xếp vào nhóm này:

1. Hợp chất $A^{IV}B^{VI}$ quan trọng nhất là các chalcogenua chì như PbS, PbSe, PbTe. Các hợp chất này có bề rộng vùng cấm hẹp, độ linh động của hạt dẫn cao và hằng số điện môi rất cao. Một đặc điểm nổi bật là các chalcogenua có vùng cấm thẳng, bề rộng vùng cấm tăng khi nhiệt độ tăng (nghĩa là bề rộng vùng cấm có hệ số nhiệt dương) ngược lại các bán dẫn nguyên tố và các bán dẫn hợp chất khác có bề rộng vùng cấm giảm khi nhiệt độ tăng (nghĩa là bề rộng vùng cấm có hệ số nhiệt âm). Các vật liệu này được ứng dụng để chế tạo các diode phát quang và photodetector làm việc trong vùng hồng ngoại.

2. Bán dẫn oxit nhiều khi được xếp vào gốm bán dẫn. Bán dẫn oxit thông thường là vật liệu đa tinh thể, nhiều pha, có kích thước hạt nằm trong khoảng $1 \div 10\mu m$. Tính chất của hạt và phân biên hạt có vai trò hết sức quan trọng trong nghiên cứu và ứng dụng loại vật liệu này. Vì vậy vấn đề điều khiển được thành phần, vi cấu trúc của hạt tinh thể cũng như phân biên là cực kỳ quan trọng trong công nghệ chế tạo vật liệu này. Đến nay người ta đã khẳng định được những kết luận sau đây:

- Lớp phân biên hạt nói chung có một vùng liên quan đến điện tích không gian (space - charge) do sự sai hỏng của cấu trúc vật liệu gây nên.

- Lớp phân biên hạt là những con đường làm cho các tạp chất có thể khuếch tán nhanh.

- Hiện tượng phân tách (segregation), kết tủa (precipitation) và oxy hoá trên phân biên hạt tác động rất mạnh đến nhiều tính chất khác nhau của vật liệu gốm bán dẫn. Dưới đây đưa ra một số bán dẫn oxit cùng với bề rộng vùng cấm viết trong vòng ngoặc: Cu_2O (2,1 eV); Bi_2O (2,8 eV); ZnO (3,4 eV), SnO_2 (3,7 eV); $BaTiO_2$ (3,0 eV); $SrTiO_3$ (3,3 eV) và $LiNbO_3$ (4,0 eV).

Các vật liệu này được ứng dụng trong nhiều linh kiện và cảm biến như: nhiệt điện trở, điện trở phi tuyến (varistor), tụ điện có hằng số điện môi cao, cảm biến khí, điều biến điện quang (electro-optic modulator).

3. Hợp chất $A^{II}B^{V}$ cấu tạo từ các nguyên tố nhóm II (như Zn, Cd) và các nguyên tố nhóm V (như P, As, Sb) có dạng: $A^{II}B^{V}$, $A_3^{II}B_2^{V}$, $A^{II}B_2^{V}$... Các hợp chất này khác hẳn các hợp chất $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$ về cấu trúc tinh thể cũng như về liên kết hoá học. Các hợp chất $A^{II}B^{V}$ chủ yếu kết tinh dưới các dạng ba phương (rhombohedral), thoi (orthorhombic) và một nghiêng (monoclinic).

Hợp chất $A^{II}B^{V}$ cũng có thể có cấu trúc thuỷ tinh, thuỷ tinh $CdAs_2$, CdP_2 trong suốt trong vùng hồng ngoại tương ứng là (2 ÷ 14 μm) và (1,8 ÷ 8 μm).

Các hợp chất kiểu $A_3^{II}B_2^{V}$ thuộc các hệ Cd-As, Zn-As, Cd-P, Zn-P có nhiều tính chất điện, tính chất nhiệt điện đặc biệt có thể ứng dụng chế tạo máy phát nhiệt điện. Ví dụ Cd_3As_2 là bán dẫn loại n, suy biến, có độ linh động của điện tử rất cao, khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn nhỏ, bề rộng vùng cấm $\Delta E_g = 0,14eV$. ZnAs là bán dẫn loại p, có độ linh động của lỗ trống nhỏ và khối lượng hiệu dụng lớn, $\Delta E_g = 1,0eV$.

Các hợp chất kiểu $A_3^{II}B_2^{V}$ như Cd_3As_2 cũng là vật liệu thích hợp để chế tạo các cảm biến Hall. Các tinh thể CP_2, ZnP_2 là những vật liệu dùng để chế tạo huỳnh quang trong vùng bước sóng nhìn thấy.

Các hợp chất CdSb và ZnSb cũng là những vật liệu dùng để chế tạo các thiết bị nhiệt điện.

Ngoài ra còn có rất nhiều loại hợp chất hai nguyên mà tổng hoá trị các nguyên tố không bằng 8, ví dụ:

- Hợp chất A^{II} - B^{IV}: Mg_2Ge, Mg_2Si, Mg_2Sn
- Hợp chất A^{V} - B^{VI}: As_2Se_3, As_2Te_3, Bi_2Te_3, Sb_2Se_3, Se_2Te_3.
- Hợp chất A^{III} - B^{VI}: In_2Se_3, In_2Te_3.

4. Bán dẫn hợp chất ba nguyên.

Từ bán dẫn hợp chất hai nguyên như $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ nếu thay một nửa số nguyên tử trong một mạng con bằng các nguyên tử có hoá trị thấp hơn và thay nửa số nguyên tử khác trong mạng con đó bằng các nguyên tử có hoá trị cao hơn ta nhận được các tinh thể hợp chất ba nguyên, trong đó tổng hoá trị của hai nguyên tử cạnh nhau bằng 8. Trên thực tế có thể có các hệ sau đây:

- Hợp chất $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$, ví dụ $ZnSnAs_2$.
- Hợp chất $A_2^{III}B^{IV}C^{VI}$, ví dụ Al_2SnTe.
- Hợp chất $A^{I}B_2^{IV}C_3^{V}$, ví dụ $CuSi_2P_3$.
- Hợp chất $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ ví dụ $CuAlS_2$.

Dạng hợp chất cuối cùng $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ quan trọng nhất là các hợp chất chalcopyrite như $CuAlS_2$, $CuGaS_2$, $CuInSe_2$. Các hợp chất chalcopyrite này là những bán dẫn vùng cấm thẳng, bề rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 1eV đến 3eV và kết tinh dưới dạng ba phương giống như cấu trúc của quặng chalcopyrite ($CuFeSe_2$).

3.1.5. Các bán dẫn hợp chất hữu cơ

Do những đặc tính hiếm có của bán dẫn hữu cơ như sự đa dạng và dễ thay đổi tính chất để phù hợp với mục đích sử dụng cho nên bán dẫn hữu cơ là một đối tượng nghiên cứu ứng dụng rộng rãi. Một vài ví dụ về vật liệu bán dẫn hữu cơ là: anthracene ($C_{14}H_{10}$), polyacetylene $(CH)_n$, tetracen ($C_{18}H_{12}$), naftalin ($C_{10}H_8$).

3.2. PHÂN LOẠI THEO THÔNG SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU

3.2.1. Phân loại theo cấu trúc của vật liệu

Theo cấu trúc của vật liệu, bán dẫn có thể chia ra bốn loại, vì tính chất của vật liệu phụ thuộc vào cấu trúc của chúng nên các loại vật liệu này rất khác nhau về tính chất, quá trình nghiên cứu ứng dụng chúng cũng rất khác nhau.

1. Bán dẫn đơn tinh thể

Bán dẫn đơn tinh thể là dạng vật liệu được nghiên cứu kỹ nhất cả về lý thuyết và về thực nghiệm. Các đơn tinh thể được ứng dụng nhiều nhất là Si, Ge, các hợp chất $A^{III}B^{V}$. Đơn tinh thể bán dẫn trong thực tế được sử dụng dưới hai dạng. Dạng thứ nhất là những phiến đơn tinh thể được cưa cắt ra từ những thỏi đơn tinh thể lớn được chế tạo bằng phương pháp kéo đơn tinh thể. Dạng thứ hai là những lớp, những màng đơn tinh thể được nuôi ghép trên các đế đơn tinh thể có cấu trúc tương tự bằng phương pháp epitaxy.

2. Bán dẫn đa tinh thể

Bán dẫn đa tinh thể có hai dạng:

- Vật liệu vi tinh thể (micro crystalling) và nano tinh thể (nanocrystalline) được chế tạo dưới dạng màng mỏng hoặc lớp mỏng.
- Vật liệu hạt tinh thể lớn hơn dưới dạng những lát mỏng, bản mỏng.

Như chúng ta biết, lớp phân biên của hạt đóng vai trò quyết định tính chất của vật liệu đa tinh thể. Hàng rào thế năng tồn tại trong lớp phân biên làm cho điện trở suất của vật liệu cao. Phân biên hạt thường tạo nên các trạng thái cho phép với mức năng lượng nằm trong vùng cấm đóng vai trò các tâm tái hợp đối với hạt dẫn không cơ bản. Hiện tượng này rất quan trọng trong các linh kiện như tế bào quang điện, nó tăng sự mất mát các hạt dẫn quang phát sinh do bị tái hợp trên phân biên hạt. Vì vậy hiệu suất của linh kiện sẽ được cải thiện khi kích thước hạt tăng.

3. Bán dẫn dạng gốm

Bán dẫn dạng gốm là bán dẫn oxit chế tạo theo phương pháp gốm. Thực chất đây cũng là vật liệu đa tinh thể với kích thước hạt cỡ 1μm ÷ 10μm và có thể có nhiều pha khác nhau.

4. Bán dẫn vô định hình

Bán dẫn vô định hình được sử dụng dưới dạng những lớp mỏng, màng mỏng trên các loại đế có kích thước lớn. Ví dụ selen vô định hình được dùng để chế tạo photoreceptor, silic vô định hình ngậm hydro được dùng để chế tạo pin mặt trời, photoreceptor, linh kiện hiện hình bản phẳng. Đây là loại vật liệu đã và đang được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi vì nó cho phép chế tạo những lớp mỏng có kích thước rất lớn với giá thành rẻ.

3.2.2. Phân loại theo tính chất và bề rộng vùng cấm

Theo tính chất và bề rộng vùng cấm bán dẫn có thể phân ra các nhóm sau:

1. Bán dẫn vùng cấm hẹp (narrow energy - gap semicondutor) là những bán dẫn có thể có bề rộng vùng cấm nhỏ hơn khoảng 0,5 eV. Các bán dẫn này thường được dùng để chế tạo các linh kiện quang điện tử trong vùng hồng ngoại như laser hồng ngoại, detector hồng ngoại. Bảng 3-1 trình bày tính chất của một số bán dẫn vùng cấm hẹp.

Bảng 3-1: *Tính chất của một số bán dẫn vùng cấm hẹp*

Bán dẫn	***ΔE_g (eV)***	***Loại vùng cấm***
InSb	0,17	D (thẳng)
InAs	0,36	D
PbSe	0,28	D
PbTe	0,31	D
PbS	0,41	D
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	0 ÷ 1, 56	D

2. Bán dẫn vùng cấm rộng (wide energy-gap semiconductor) cũng còn được xếp vào loại bán dẫn chịu nhiệt vì nó có thể được dùng trong vùng nhiệt độ cao. Các bán dẫn như kim cương, SiC, một số $A^{III}B^{V}$ hệ nitride ngoài bề rộng vùng cấm ΔE_g lớn còn có độ dẫn nhiệt cao, vận tốc cuốn bão hoà cao, cường độ điện trường đánh thủng cao, rất ổn định về tính chất lý, hoá nên có nhiều

ứng dụng. Các bán dẫn vùng cấm rộng vừa kể trên được ứng dụng với những mục đích sau:

- Chế tạo các linh kiện phát và thu ánh sáng trong vùng sóng ngắn kể cả ánh sáng xanh, tử ngoại;

- Chế tạo các linh kiện điện tử làm việc được ở nhiệt độ cao (lớn hơn 600°C) không bị giới hạn bởi nhiệt độ chuyển sang độ dẫn riêng;

- Nhờ độ dẫn nhiệt cao có thể dùng để chế tạo các linh kiện có công suất lớn;

- Nhờ vận tốc cuốn bão hoà cao có thể dùng để chế tạo các linh kiện hoạt động trong vùng tần số cao;

- Nhờ điện trường đánh thủng cao có thể dùng để chế tạo các linh kiện công suất lớn và những mạch tích hợp có mật độ cao. Trên bảng 3-2 trình bày một số tính chất của một số bán dẫn vùng cấm rộng được nghiên cứu và ứng dụng nhiều.

Bảng 3-2: *Tính chất của một số bán dẫn vùng cấm rộng*

Bán dẫn	ΔE_g ***(eV)***	***Loại vùng cấm***	$\mu_n\left(\frac{cm^2}{vs}\right)$	$\mu_p\left(\frac{cm^2}{vs}\right)$	***Độ dẫn nhiệt*** $(Wcm^{-1}K^{-1})$
C (diamond)	5,47	I	2200	1600	10
SiC (W.6H)	3,0	I	600	40	3,6
SiC (Z.3C)	2,3	I	1000	40	3,2
AlN (W)	6,28	D	135	14	2,0
GaN (W)	3,44	D	1000	30	1,5
ZnSe (Z)	2,7	D	600	80	0,19
ZnS (Z)	3,68	D	165	40	0,27

3. Bán dẫn vùng cấm thẳng, bán dẫn vùng cấm xiên.

Bán dẫn vùng cấm thẳng là bán dẫn mà cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị nằm tại cùng một giá trị vectơ sóng $\vec{K}$. Ngược lại, nghĩa là cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị ở hai giá trị $\vec{K}$ khác nhau thì bán dẫn đó là bán dẫn vùng cấm xiên.

Chúng ta biết rằng quá trình chuyển mức của điện tử giữa hai vùng năng lượng cho phép vùng dẫn - vùng hoá trị trong các hiện tượng hấp thụ ánh sáng và tái hợp bức xạ phải tuân theo định luật bảo toàn xung lượng (hay vectơ sóng) và bảo toàn năng lượng. Vì vectơ sóng của photon $\vec{q}_{pht}$ rất nhỏ

so với vectơ sóng của điện tử cho nên trong trường hợp chuyển mức của điện tử giữa cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị trong bán dẫn vùng cấm thẳng vectơ sóng $\vec{K}$ của điện tử gần như không thay đổi, chuyển mức này được gọi là chuyển mức thẳng thoả mãn định luật bảo toàn vectơ sóng. Trong bán dẫn vùng cấm xiên, chuyển mức giữa cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị phải kèm theo sự thay đổi vectơ sóng khá lớn, vì vậy để thoả mãn định luật bảo toàn vectơ sóng trong quá trình chuyển mức này nhất thiết phải có sự tham gia của phonon, nghĩa là kèm theo sự phát sinh hoặc hấp thụ một phonon có vectơ sóng thích hợp để bù vào sự thay đổi vectơ sóng của điện tử, chuyển mức như vậy gọi là chuyển mức xiên. Rõ ràng chuyển mức xiên đòi hỏi sự "gặp gỡ" của ba hạt photon, điện tử và phonon cho nên xác suất chuyển mức xiên nhỏ hơn chuyển mức thẳng. Chính vì vậy các bán dẫn vùng cấm thẳng có nhiều tính chất ưu việt thích hợp để chế tạo các linh kiện quang điện tử. Các bán dẫn vùng cấm thẳng có ký hiệu D (direct transition) các bán dẫn vùng cấm xiên có ký hiệu I (indirect transition) được thống kê trong bảng 3-3 cùng với bề rộng vùng cấm ΔE_g của chúng.

Bảng 3-3: *Thống kê loại vùng cấm đối với những bán dẫn thông dụng*

Bán dẫn	*Loại tinh thể*	*ΔE_g (eV)*	*Loại vùng*	*Bán dẫn*	*Loại tinh thể*	*ΔE_g (eV)*	*Loại vùng*
Ge	D	0,67	I	GaN	W	3,44	D
Si	D	1,12	I	AlN	W	6,28	D
C	D	5,47	I	CdTe	Z	1,56	D
SiC	Z	2,3	I	CdSe	W	1,70	D
SiC	W	3,0	D	ZnTe	Z	2,28	D
InSb	Z	0,17	D	CdS	W	2,42	D
InAs	Z	0,36	D	ZnSe	Z	2,70	D
GaSb	Z	0,72	D	ZnS	Z	3,68	D
InP	Z	1,35	D	PbSe	R	0,28	D
GaAs	Z	1,42	D	PbTe	R	0,31	D
AlSb	Z	1,58	I	PbS	R	0,41	D
AlAs	Z	2,16	I	ZnO	W	3,4	D
GaP	Z	2,27	I				
AlP	Z	2,45	I				

Ký hiệu loại tinh thể:

- D: Diamond,
- W: Wurtzite,
- Z: Zinc-blend,
- R: Rocksalt (muối mỏ).

3.3. PHÂN LOẠI BÁN DẪN THEO LĨNH VỰC ỨNG DỤNG

Chúng ta biết rằng bán dẫn được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khoa học, kỹ thuật và công nghiệp. Theo các lĩnh vực ứng dụng vật liệu bán dẫn có thể phân ra các nhóm sau:

1. Các bán dẫn dùng trong công nghệ chế tạo các linh kiện và mạch điện tử: Si, Ge...
2. Các bán dẫn dùng để chế tạo các linh kiện quang điện tử, các vật liệu nhạy quang: $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$...
3. Các bán dẫn nhiệt điện: $A^{II}B^{V}$.
4. Các bán dẫn siêu dẫn: PbS, PbSe, PbTe, SnTe, $SrTiO_3$.
5. Các bán dẫn có từ tính: NiO, CoO, FeO, EuO, EuS, EuSe.

Sự phân chia ở đây hoàn toàn tương đối vì có nhiều vật liệu bán dẫn được dùng vào nhiều mục đích khác nhau. Trong bảng dưới đây, bảng 3-4, trình bày những ứng dụng chủ yếu của các vật liệu bán dẫn.

Để kết luận chương "Phân loại vật liệu bán dẫn" này, chúng tôi cần nhấn mạnh rằng mục đích của chương này là giới thiệu tổng quan về các loại vật liệu bán dẫn, những loại vật liệu được nghiên cứu ứng dụng nhiều sẽ giới thiệu riêng và kỹ hơn ở các chương sau này, trong khi đó một số loại vật liệu còn ít được nói đến chúng tôi đã cố gắng giới thiệu nhiều hơn trong chương này, một số loại vật liệu được nhắc đến ở đây trên thực tế không phải là một loại vật liệu được nghiên cứu riêng mà chỉ như là tập hợp của một số vật liệu có chung một tính chất nào đó mà thôi. Cuối cùng cần thiết phải nhắc đến một loại bán dẫn có cấu trúc, tính chất đặc biệt trong đó có hiệu ứng lượng tử hoá kích thước, một loại vật liệu đang được nghiên cứu ứng dụng nhiều, chúng tôi sẽ dành một chương riêng để giới thiệu về loại vật liệu quan trọng này.

Bảng 3-4: *Những ứng dụng quan trọng của một số bán dẫn*

Vật liệu	*ΔE_g (eV)*	*Những ứng dụng quan trọng hiện nay*
Ge	0,67	Photodetectors, làm đế (substrate) cho linh kiện tích cực.
Si	1,12	Mạch tích hợp, photodetector, pin mặt trời, làm đế.
α-Si: H	1,7	Dùng chế tạo lớp nhạy quang rộng hoặc trên đế dẻo, photoreceptor trong kỹ thuật in tĩnh điện, pin mặt trời, transistor màng mỏng trong hiển thị tinh thể lỏng, linh kiện kỹ thuật hình ảnh (imaging devices).
SiC(W.4H)	3,26	Linh kiện công suất cao, tần số cao.
SiC(W.6H)	3,0	Linh kiện nhiệt độ cao, quang điện tử (LED Xanh, UV detector).
InSb	0,17	Photodetector hồng ngoại.
InAs	0,36	Photodetector hồng ngoại.
InP	1,35	Linh kiện quang điện tử, vi ba, đế trong cấu trúc dị chất.
GaAs	1,42	Linh kiện tốc độ cao, quang điện tử, pin mặt trời, linh kiện vi ba, đế trong linh kiện tích cực.
GaP	2,27	LED (đỏ, vàng và xanh).
GaN	3,44	LED (xanh lá cây, xanh da trời).
CdTe	1,56	Pin mặt trời.
CdS	2,42	Pin mặt trời.
ZnSe	2,7	LED xanh, cửa sổ bảo vệ, phần tử quang học (optical components).
ZnS	3,68	Cửa sổ hồng ngoại, phần tử quang, hiển thị bản phẳng.
PbSe	0,28	Quang điện tử hồng ngoại (laser, photodetector)
PbS	0,41	Quang điện tử hồng ngoại (laser, photodetector).
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	0÷1,56	Photodetector hồng ngoại (2 ÷ 16μm), kỹ thuật hình ảnh nhiệt.
$Al_xGa_{1-x}As/GaAs$	1,42 ÷ 2,16	Laser, thành phần trong transistor trường pha tạp điều biến (MODFET), transistor điện tử linh động cao (HEMT), transistor lưỡng cực chuyển tiếp dị chất (HBT), pin mặt trời.
$GaAs_{1-x}D_x$	1,42÷2,27	LED từ đỏ đến xanh.
$Ga_xIn_{1-x}As$	0,36÷1,42	Laser, photodetector, thông tin sợi quang (λ= 1,55μm).
$Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}/InP$	075÷1,35	Laser, photodetector, thông tin sợi quang trong vùng λ = 1,3 và 1,55 μm

CHƯƠNG 4

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO ĐƠN TINH THỂ

Vật liệu điện tử dưới dạng đơn tinh thể thường là vật liệu bán dẫn và một số điện môi, vì vậy trong chương này chủ yếu chúng tôi giới thiệu công nghệ chế tạo đơn tinh thể bán dẫn.

4.1. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO ĐƠN TINH THỂ

Vật liệu bán dẫn đơn tinh thể cần thiết phải hoàn hảo về mặt cấu trúc tinh thể và tinh khiết về mặt thành phần hoá học, mặc dù người ta vẫn cần những đơn tinh thể có chứa một số tạp chất nhất định. Vì vậy công nghệ chế tạo đơn tinh thể bao gồm:

- Công đoạn chế tạo, làm sạch nguyên liệu ban đầu;
- Công đoạn nuôi đơn tinh thể;
- Công đoạn làm sạch, pha tạp chất.

Đối với từng loại vật liệu cụ thể, các công đoạn đó khác nhau rất nhiều và thứ tự tiến hành các công đoạn đó cũng có thể khác nhau, thậm chí các công đoạn có thể được tiến hành xen lẫn nhau trong suốt cả quá trình chế tạo đơn tinh thể. Nguyên liệu để chế tạo các chất bán dẫn thường rất khác nhau, ví dụ đối với silic nguyên liệu ban đầu là SiO_2 (cát thạch anh), trong khi đó nguyên liệu ban đầu để chế tạo GaAs là Ga và As nguyên chất được tinh chế từ các loại quặng. Đối với công đoạn chế tạo và làm sạch nguyên liệu ban đầu chúng ta hầu như không có những quy trình công nghệ chung cho các loại vật liệu, công đoạn này sẽ được giới thiệu khi đề cập đến các vật liệu cụ thể.

Có ba loại phương pháp nuôi đơn tinh thể:

- Nuôi đơn tinh thể từ pha hơi,
- Nuôi đơn tinh thể từ pha nóng chảy (dung dịch nóng chảy),
- Nuôi đơn tinh thể từ dung dịch,

trong đó phương pháp nuôi đơn tinh thể từ pha nóng chảy cho phép nhận được những tinh thể lớn, hoàn hảo và được dùng để nuôi nhiều loại đơn tinh thể trong số đó có những đơn tinh thể thông dụng như Si, Ge, các hợp chất $A^{III}B^{V}$... Vì vậy trong chương này chúng tôi tập trung chú ý vào những nguyên lý cơ bản trong phương pháp nuôi đơn tinh thể từ pha nóng chảy như phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski, phương pháp kết tinh định hướng Bridgman và những vấn đề liên quan đến sự phân bố tạp chất (segregation) trong quá trình kéo đơn tinh thể, quá trình làm sạch bằng phương pháp nóng chảy vùng...

Phương pháp nuôi đơn tinh thể từ pha hơi và từ dung dịch cũng sẽ được giới thiệu nhưng sơ lược hơn.

Cuối cùng chúng tôi giới thiệu phương pháp chế tạo những màng mỏng, lớp mỏng có cấu trúc đơn tinh thể trên đế đơn tinh thể, đó là công nghệ epitaxy.

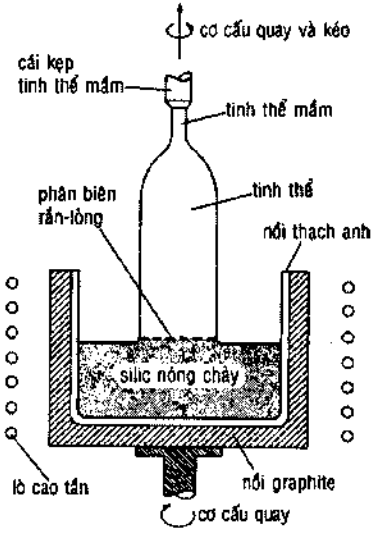
4.2. PHƯƠNG PHÁP KÉO ĐƠN TINH THỂ CZOCHRALSKI

Đây là một công nghệ đầu tiên trong 21 công nghệ được xem là kỹ thuật bán dẫn bản lề (key semiconductor technologies) do Czochralski phát minh năm 1918. Nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp Czochralski được thực hiện trong một thiết bị gọi là thiết bị kéo đơn tinh thể. Sơ đồ nguyên lý của thiết bị này được biểu diễn ở hình 4-1 gồm các bộ phận chính sau:

- Nồi thạch anh (SiO_2) chứa vật liệu nóng chảy, ví dụ Si, đặt trong một nồi graphite cảm thụ được năng lượng của cuộn cao tần bố trí bên ngoài để đốt nóng vật liệu và được quay bởi cơ cấu quay phía dưới.

- Bộ phận kéo tinh thể gồm cái kẹp tinh thể mầm, một cơ cấu quay và kéo lên với tốc độ rất nhỏ được điều chỉnh chính xác (cỡ vài mm trên phút).

- Bộ phận điều khiển và khống chế môi trường bao gồm: nguồn khí trơ



Hình 4-1: Sơ đồ phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski.

(thông thường là argon), bộ phận điều khiển lưu lượng khí và đường khí thải.

Thiết bị kéo đơn tinh thể được trang bị một hệ điều khiển tự động để điều khiển và khống chế các thông số công nghệ như nhiệt độ, đường kính tinh thể, tốc độ kéo, tốc độ quay theo một chương trình tự động.

Đơn tinh thể mầm được đặt theo phương mà ta mong muốn phát triển tinh thể. Nhúng mầm này vào thể nóng chảy và kéo lên rất từ từ sao cho tạo ra ở mầm một gradien nhiệt độ tương ứng với độ quá nguội cần có ở chỗ thể lỏng tiếp xúc với mầm - phân biên rắn - lỏng. Trong khi đó cần giữ cho mầm được quay xung quanh trục của nó. Nhiệt độ được khống chế rất chặt chẽ. Như vậy ta kéo lên được đơn tinh thể hình trụ có kích thước mong muốn.

Quá trình phát triển tinh thể trong phương pháp chế tạo đơn tinh thể từ pha nóng chảy nói chung cũng như trong phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski nói riêng vẫn xảy ra theo cơ chế: hình thành các mầm tinh thể và sự di cư của các nguyên tử đến liên kết với mầm và làm cho mầm lớn lên phát triển thành tinh thể. Sự hình thành mầm phụ thuộc vào độ quá nguội. Tốc độ phát triển tinh thể với mật độ quá nguội nhỏ là một hàm tuyến tính của độ quá nguội. Lớp phân biên rắn - lỏng không phải là cực mỏng cho nên sự thay đổi mật độ giữa pha rắn và pha lỏng xảy ra trong một vùng có bề rộng bằng nhiều khoảng cách giữa các nguyên tử. Dạng của lớp phân biên phụ thuộc chủ yếu vào điều kiện thoát nhiệt của chất nóng chảy, nghĩa là phụ thuộc vào độ dẫn nhiệt của thể rắn và của thể lỏng và gradien nhiệt độ tại vùng phân biên. Trong quá trình đông đặc còn xảy ra hiện tượng phân tách tạp chất mà chúng ta sẽ đề cập đến trong phần sau.

Ưu điểm của phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski là đơn giản và nuôi được những đơn tinh thể khá tinh khiết, hoàn hảo và có kích thước lớn. Ngày nay người ta đã có thể nuôi được những đơn tinh thể silic hình trụ có đường kính 400mm có chiều dài hàng mét với độ tinh khiết và hoàn hảo cao. Để kéo những tinh thể silic có đường kính lớn người ta còn đặt thêm một từ trường ngoài vào máy kéo đơn tinh thể. Từ trường ngoài cho phép khống chế được các khuyết tật, tạp chất và hàm lượng oxy.

Phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski được ứng dụng để nuôi các đơn tinh thể Si, Ge, Te, InSb, Bi_2Te_3... cũng như các vật liệu dễ bay hơi hơn như InAs, GaAs, InP... Tuy nhiên đối với những vật liệu dễ bay hơi người ta phải tìm những giải pháp kỹ thuật để hạn chế sự phân ly, sự bay hơi của các hợp chất ở thể nóng chảy. Người ta có thể dùng giải pháp che phủ vật liệu nóng chảy dễ bay hơi, dễ phân ly bằng một lớp chất lỏng khác. Ví dụ trong công nghệ chế tạo đơn tinh thể GaAs bằng phương pháp Czochralski người ta dùng chất che phủ là trioxyt bo (B_2O_3) nóng chảy. Ở nhiệt độ kéo đơn tinh thể GaAs, B_2O_3 là chất trơ với GaAs. Lớp B_2O_3 dày cỡ 1cm dính vào bề mặt GaAs lỏng đóng vai trò một lớp che phủ rất tốt. Lớp che phủ này làm cho GaAs không bị phân ly trong quá trình kéo đơn tinh thể miễn là áp suất lên lớp đó phải lớn hơn 1amt (760 mmHg). Vì B_2O_3 có thể tác dụng hoà tan SiO_2 nên người ta thay nồi thạch anh bằng nồi graphit.

4.3. PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH ĐỊNH HƯỚNG BRIDGMAN

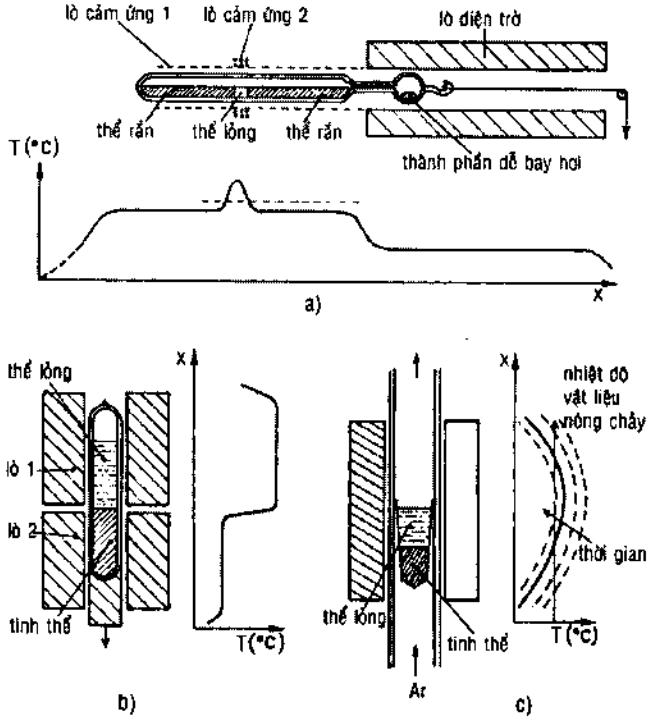
Phương pháp kết tinh định hướng Bridgman cũng được xếp là một công nghệ bán dẫn bản lề, được Bridgman phát minh năm 1925. Phương pháp này đã được dùng để nuôi đơn tinh thể GaAs và các bán dẫn hợp chất tương tự. Năm 1952, Welker đã chứng minh rằng GaAs và các hợp chất $A^{III}B^{V}$ tương tự là các chất bán dẫn. Đây cũng là một phát kiến công nghệ được xếp là công nghệ bản lề mà thành công của nó cũng nhờ phương pháp kết tinh định hướng Bridgman.

Nguyên lý của phương pháp kết tinh định hướng Bridgman là việc thực hiện kết tinh (làm đông đặc) tuần tự vật liệu nóng chảy đựng trong một chén nung. Chén nung phải sạch không làm nhiễm bẩn và không tác dụng với vật liệu nóng chảy, thường bằng thạch anh hay graphit.

Trong phương pháp này sự chuyển động của mặt phân biên rắn - lỏng có thể thực hiện bằng ba cách:

- Cho chén nung di chuyển lò nung đứng yên;
- Cho lò nung di chuyển chén nung đứng yên;
- Cho lò nguội từ từ, không có chuyển động nào cả.

Mặt phân biên rắn lỏng có thể nằm ngang hoặc nằm theo chiều thẳng đứng, lò nung có thể là lò điện trở hay lò cảm ứng cao tần, có thể có hai vùng nhiệt độ hoặc ba vùng nhiệt độ. Trên hình 4-2 biểu diễn ba sơ đồ làm ví dụ về phương pháp kết tinh định hướng Bridgman.



Hình 4-2: *Ba sơ đồ kết tinh định hướng Bridgman.*
a- Sơ đồ ba vùng T^o nằm ngang, có bù chất dễ bay hơi; b- Sơ đồ hai vùng T^o thẳng đứng; c- Sơ đồ thẳng đứng nguội dần.

Phương án với sơ đồ ở hình 4-2a đã được dùng để nuôi đơn tinh thể Ge, InSb cũng như các vật liệu BiSb, GaAs, HgTe... Phương án hai vùng nhiệt độ với sơ đồ ở hình 4-2b được dùng để nuôi đơn tinh thể PbTe, Bi_2Te_3. Phương án nguội dần với sơ đồ ở hình 4-2c được dùng để nuôi đơn tinh thể CdTe, CdS, CdSe, ZnTe.

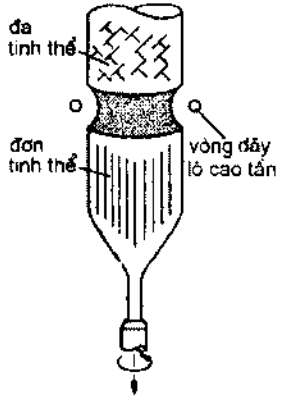
Trong quá trình nuôi đơn tinh thể từ vật liệu đa tinh thể bằng phương pháp Bridgman của một số hợp chất, để tránh hiện tượng sai tỷ lệ hợp thức, người ta dùng phương pháp Bridgman có bù chất, ví dụ như trong sơ đồ ở hình 4-2a.

Phương pháp kết tinh định hướng Bridgman được tiến hành bằng những phương án kỹ thuật khác nhau đối với các vật liệu khác nhau; nhiều giải pháp kỹ thuật đã được sử dụng để đạt được những đơn tinh thể hoàn hảo có kích thước lớn và đúng thành phần hợp thức.

4.4. PHƯƠNG PHÁP NÓNG CHẢY VÙNG

Phương pháp Bridgman và phương pháp Czochralski có một nhược điểm quan trọng là dễ làm nhiễm bẩn tinh thể từ nồi hoặc chén đựng vật liệu nóng chảy. Phương pháp nóng chảy vùng khắc phục được điều đó cho nên nó thường được dùng để chế tạo đơn tinh thể silic sạch dùng trong các linh kiện công suất cao, điện áp cao, cần silic điện trở cao.

Sơ đồ phương pháp nóng chảy vùng được biểu diễn ở hình 4-3. Thỏi đa tinh thể có độ sạch cao với một mầm đơn tinh thể ở phía dưới được bố trí theo chiều thẳng đứng trên một giá đỡ quay quanh một trục. Tất cả nằm trong ống thạch anh có luồng khí trơ (argon) đi qua. Nhờ phương pháp đốt nóng bằng cuộn dây cao tần, một vùng hẹp của thỏi tinh thể có bề rộng khoảng vài cm được nung đến nhiệt độ nóng chảy (gọi là vùng nóng chảy). Nếu dịch chuyển cuộn dây cao tần từ mầm đơn tinh thể lên phía trên thì vùng nóng chảy sẽ dịch chuyển theo chiều đó.

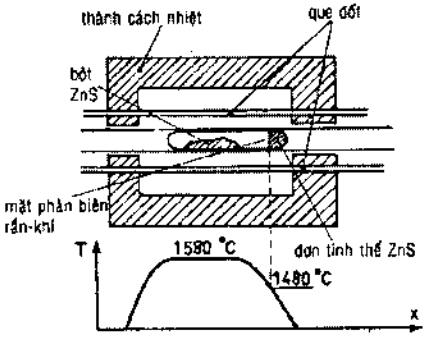


Hình 4-3: Sơ đồ phương pháp nóng chảy vùng.

Vùng nóng chảy được duy trì, không chảy ra ngoài nhờ sức căng mặt ngoài giữa silic lỏng và các mặt silic rắn. Vùng nóng chảy di chuyển dần lên phía trên, mặt phân biên rắn - lỏng cùng di chuyển từ đơn tinh thể mầm lên phía trên và thỏi đa tinh thể kết tinh thành một đơn tinh thể từ dưới lên trên. Phương pháp nóng chảy vùng là một phương pháp nuôi đơn tinh thể nhưng đồng thời cũng là một phương pháp làm sạch tinh thể có hiệu quả nhất, chúng ta sẽ xét vấn đề này trong phần sau.

4.5. PHƯƠNG PHÁP NUÔI ĐƠN TINH THỂ TỪ PHA HƠI

Năm 1946 Frerichs lần đầu tiên nuôi được đơn tinh thể CdS từ pha hơi bằng phương pháp động học: đốt nóng Cd đến nhiệt độ 900°C trong luồng hỗn hợp khí ($H_2S + H_2$). Reynolds và Czyzak ứng dụng phương pháp tĩnh để chế tạo ZnS và CdS: đốt nóng bột kẽm trong một ống thạch anh bịt kín chứa đầy H_2S, các tinh thể ZnS được hình thành ngay trên bột kẽm. Bột ZnS được nuôi thành đơn tinh thể trong ống thạch anh bịt kín như trong sơ đồ ở hình 4-4. Bằng phương pháp này người ta đã chế tạo được các đơn tinh thể CdSe, ZnSe, ZnTe, PbS, PbSe. Một quy trình công nghệ rất quan trọng gần gũi với phương pháp nuôi đơn tinh thể từ pha hơi, đó là công nghệ epitaxy, chúng ta sẽ đề cập đến sau.



Hình 4-4: Sơ đồ phương pháp nuôi đơn tinh thể từ pha hơi.

4.6. HIỆN TƯỢNG PHÂN TÁCH TẠP CHẤT

Đối với một vật liệu cho trước, sự phân bố một loại tạp chất giữa hai pha rắn và lỏng tiếp xúc với nhau phụ thuộc trước tiên vào dạng sơ đồ pha lân cận điểm hình thành vật liệu sạch. Giả sử nhiệt độ nóng chảy của vật liệu thay đổi tuyến tính theo nồng độ C của tạp chất và ta có thể đưa ra hệ số phân tích cân bằng K_o với định nghĩa là tỷ số giữa độ hoà tan của tạp chất trong thể rắn và trong thể lỏng ở nhiệt độ nóng chảy. Giả sử trong quá trình kết tinh từ thể lỏng sang thể rắn nồng độ tạp chất trong thể rắn là C_s và nồng độ tạp chất trong thể lỏng là C_ℓ, ta có:

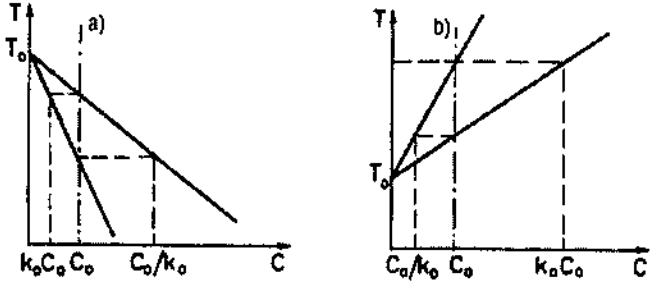
$$K_o = \frac{C_s}{C_\ell} \qquad (4\text{-}1)$$

Ở đây nồng độ tạp chất được tính là lượng tạp chất chứa trong một đơn vị khối lượng chất chủ. Hệ số phân tách tạp chất trong Si và trong GaAs được biểu diễn trên bảng 4-1. Trong bảng 4-1 cũng ghi chú cả loại dẫn (n hoặc p) mà tạp chất gây nên trong bán dẫn.

Bảng 4-1: *Hệ số phân tách K_o của một số tạp chất trong Si và GaAs*

Trong Si			***Trong GaAs***		
As	0,3	n	S	0,5	n
Bi	7.10^{-4}	n	Se	0,1	n
C	7.10^{-2}	n	Sn	0,08	n
Li	10^{-2}	n	Te	0,064	n
O	1,25	n	C	0,8	n/p
P	0,35	n	Ge	0,028	n/p
Sb	0,023	n	Si	0,2	n/p
Te	2.10^{-4}	n	Be	3	P
Al	2.10^{-3}	p	Mg	0,1	P
Ga	8.10^{-3}	p	Zn	0,42	P
B	0,8	p	Cr	$1,03.10^{-4}$	-
Cu	4.10^{-4}	-	Fe	$1,0.10^{-3}$	-
Au	$2,5.10^{-5}$	-			

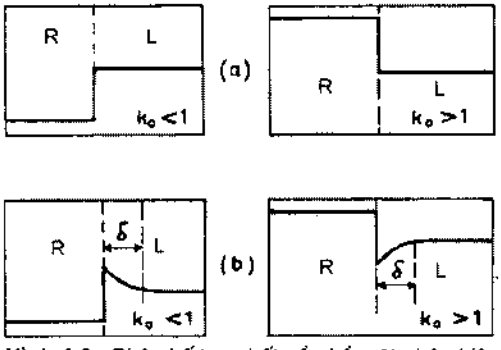
Như vậy K_o có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn 1. Trên hình 4-5 biểu diễn sơ đồ pha trong trường hợp $K_o < 1$ (4-5a) và trường hợp $K_o > 1$ (4-5b). Từ các sơ đồ này chúng ta thấy ở cùng một nhiệt độ nếu nồng độ tạp trong vật liệu rắn là C_o thì trong vật liệu lỏng là C_o/K_o, cũng như thế nếu C_o là nồng độ trong vật liệu lỏng thì ở nhiệt độ đó nồng độ tạp chất trong vật liệu rắn là $C_o.K_o$.



Hình 4-5: *Sơ đồ pha (vùng gần với vật liệu sạch) trong trường hợp $K_o < 1$ (a) và $K_o > 1$ (b).*

Tuy nhiên trong quá trình kết tinh (là quá trình không cân bằng) sẽ xảy ra sự "đào thải" tạp chất từ pha rắn vào pha lỏng nếu $K_o < 1$ hoặc sự "cuốn hút"

tạp chất từ pha lỏng vào pha rắn nếu $K_o > 1$. Do tốc độ khuếch tán tạp chất có hạn trên bề mặt phân biên rắn - lỏng sẽ có một lớp chất lỏng trong đó nồng độ tạp chất sẽ khác với giá trị trung bình C_ℓ trong cả khối chất lỏng, nếu $K_o < 1$ nghĩa là có hiện tượng đào thải ở đó nồng độ tạp chất sẽ cao hơn, nếu $K_o > 1$ nghĩa là có hiện tượng cuốn hút ở đó nồng độ tạp chất sẽ thấp hơn. Lớp chất lỏng trên bề mặt phân biên đó gọi là lớp tù đọng (Stagnant layer) có bề dày bằng δ, được chỉ ra trên hình 4-6 trong cả hai trường hợp $K_o < 1$ và $K_o > 1$, phía trên (a) là khi hệ số khuếch tán tạp chất rất lớn và chất lỏng được khuấy trộn tốt không hình thành lớp tù đọng (δ = 0), phía dưới (b) là sự phân bố trong thực tế có lớp tù đọng có bề dày δ.



Hình 4-6: Phân bố tạp chất gần bề mặt phân biên
a) Khi tạp chất trong chất lỏng kịp khuếch tán;
b) Trong thực tế.

Giải bài toán bằng phương trình liên tục người ta tính được sự thay đổi nồng độ tạp chất trong lớp tù đọng kể từ giá trị $C_\ell(0)$. Nồng độ tạp trên phân biên phụ thuộc vào các thông số công nghệ và đặc trưng của vật liệu. Từ kết quả này người ta đưa ra hệ số phân tách hiệu dụng K_{ef}.

$$K_{ef} \equiv \frac{C_s}{C_\ell} = \frac{K_o}{K_o + (1 - K_o)\exp[-v\delta/D]} \qquad (4\text{-}2)$$

trong đó v - tốc độ phát triển đơn tinh thể, δ - bề dày lớp tù đọng phụ thuộc sự khuấy trộn vật liệu nóng chảy, D - hệ số khuếch tán tạp chất trong chất lỏng, K_{ef} nằm giữa 1 và K_o.

4.7. SỰ PHÂN BỐ TẠP CHẤT TRONG TINH THỂ

Do hiện tượng phân tách tạp chất nghĩa là hiện tượng nồng độ tạp chất trong thể lỏng và trong thể rắn không giống nhau dẫn đến sự "đào thải" hoặc "cuốn hút" tạp chất trong quá trình kết tinh nên sự phân bố tạp chất trong thỏi tinh thể là không đồng đều. Chúng ta sẽ tìm sự phân bố đó trong tinh thể nuôi bằng phương pháp Czochralski từ dung dịch nóng chảy có khối

lượng ban đầu M_o và có nồng độ tạp chất ban đầu là C_o, có nghĩa là lượng tạp chất ban đầu $S_o = C_oM_o$.

Tại thời điểm nào đó của quá trình kết tinh, giả sử phần tinh thể đã được kéo có khối lượng bằng M và lượng tạp chất còn lại trong dung dịch là S. Khi khối lượng tinh thể được kéo tăng một lượng dM thì lượng tạp chất trong dung dịch nóng chảy giảm một lượng (-dS), lượng này bằng (C_s.dM), với C_s là nồng độ tạp chất trong tinh thể vừa kết tinh, vậy ta có phương trình:

$$-dS = C_s dM \tag{4-3}$$

Bây giờ ở phần dung dịch nóng chảy còn lại chưa kết tinh ở thời điểm đang xét sẽ có nồng độ tạp chất C_ℓ là:

$$C_\ell = \frac{S}{M_o - M} \rightarrow S = C_\ell(M_o - M) \tag{4-4}$$

Từ (4-3) và (4-4) ta có:

$$\frac{dS}{S} = -\frac{C_s dM}{C_\ell(M_o - M)} = -K_{ef}\frac{dM}{M_o - M} \tag{4-5}$$

Nếu cho lượng tạp chất ban đầu $S_o = C_oM_o$ và tích phân phương trình (4-5) ta có:

$$\int_{C_oM_o}^{S}\frac{dS}{S} = K_{ef}\int_0^M\left(\frac{-dM}{M_o - M}\right) = K_{ef}\int_0^M\frac{dM}{M - M_o}$$

$$\ln\frac{S}{C_oM_o} = \ln\left(\frac{M_o - M}{M_o}\right)^{K_{ef}} \rightarrow \frac{S}{C_oM_o} = \left(\frac{M_o - M}{M_o}\right)^{K_{ef}}$$

$$\frac{S}{M_o - M} = C_o\left(\frac{M_o - M}{M_o}\right)^{(K_{ef}-1)} = C_\ell = \frac{C_S}{K_{ef}} = C_o\left(1 - \frac{M}{M_o}\right)^{(K_{ef}-1)}$$

Kết quả cuối cùng là:

$$\frac{C_S}{C_o} = K_{ef}\left(1 - \frac{M}{M_o}\right)^{(K_{ef}-1)} \tag{4-6}$$

Trên hình 4-7 biểu diễn sự phân bố tạp chất dọc theo tinh thể như là sự phụ thuộc của (C_s/C_o) vào (M/M_o).

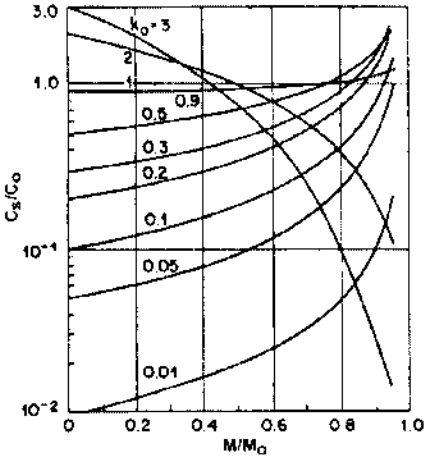
Trong quá trình kéo đơn tinh thể, nồng độ tạp chất trong thỏi tinh thể thay đổi từ (K_o.C_o) khi mới kéo sẽ tăng lên nếu $K_o < 1$ và giảm xuống nếu $K_o > 1$

theo độ dài của tinh thể. Nếu K_o=1 nồng độ tạp chất sẽ đồng đều trong tinh thể.

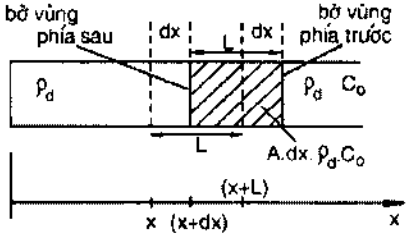
Bây giờ chúng ta tìm sự phân bố tạp chất trong tinh thể kết tinh theo phương pháp nóng chảy vùng.

Gọi C_o là nồng độ tạp chất ban đầu trong vật liệu (Si chẳng hạn), L là độ dài vùng nóng chảy nằm tại khoảng cách x tính từ gốc phía đơn tinh thể mầm, A là tiết diện ngang của thỏi tinh thể, ρ_d là khối lượng riêng của Si, S là lượng tạp chất chứa trong vùng nóng chảy (xem hình 4-8). Khi vùng nóng chảy tại x dịch chuyển một đoạn dx thì lượng tạp chất thêm vào vùng nóng chảy từ bờ vùng phía trước sẽ là $A.dx.\rho_d.C_o$, trong khi đó lượng tạp chất đi ra khỏi vùng nóng chảy từ bờ vùng phía sau là $K_{ef}.S\frac{dx}{L}$

với $K_{ef} = \frac{C_s}{C_\ell}$.



Hình 4-7: Phân bố tạp chất trong tinh thể với các giá trị K_0 khác nhau.



Hình 4-8

Từ đây ta có lượng thay đổi tạp chất trong vùng nóng chảy là:

$$dS = C_o.\rho_d.A.dx - \frac{K_{ef}.S\,dx}{L}$$

$$dS = \left[C_o.\rho_d.A - \frac{K_{ef}.S}{L} \right] dx \quad \rightarrow \quad dx = \frac{dS}{C_o.\rho_d.A - \frac{K_{ef}.S}{L}}$$

Tích phân phương trình

$$\int_0^x dx = \int_{S_o}^{S} \frac{dS}{\left(C_o.\rho_d.A - \frac{K_{ef}.S}{L} \right)}$$

trong đó $S_o = C_o.\rho_d.A.L$, ta được:

$$x = -\frac{1}{(K_{ef}/L)}\ln\left(\frac{S_o}{L} - \frac{K_{ef}}{L}S\right)\Bigg|_{S_o}^{S}$$

$$\frac{K_{ef}}{L}x = \ln\left(\frac{C_o\rho_d A - \frac{K_{ef}}{L}S_o}{C_o\rho_d A - \frac{K_{ef}}{L}S}\right)$$

hay là:

$$\exp\left(\frac{K_{ef}}{L}x\right) = \frac{C_o\rho_d AL - K_{ef}S_0}{C_o\rho_d AL - K_{ef}S} \qquad (4\text{-}7)$$

Kết quả ta có:

$$S = \frac{C_o\rho_d LA}{K_{ef}}\left[1-(1-K_{cf})e^{\frac{-K_{ef}}{L}x}\right] \qquad (4\text{-}8)$$

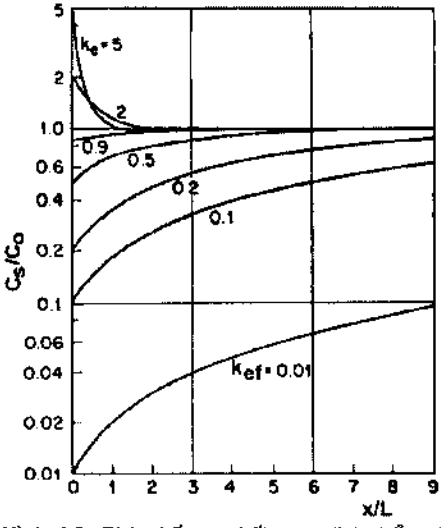
Vì

$$S = C_t A.L.\rho_d = \frac{C_s}{K_{ef}}A.L.\rho_d$$

nên ta có thể viết hàm phân bố tạp chất trong tinh thể:

$$\frac{C_s}{C_o} = \left[1-(1-K_{ef})e^{\frac{-K_{ef}}{L}x}\right] \qquad (4\text{-}9)$$

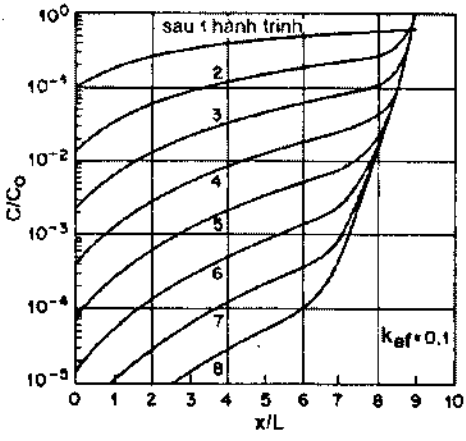
Trên hình 4-9 biểu diễn các đường cong phân bố tạp chất trong tinh thể với các giá trị K_{ef} khác nhau. So sánh với các đường cong ở hình 4-7 trong phương pháp kéo đơn tinh thể Czochralski ta thấy rằng trong cả hai phương pháp tạp chất bị dồn về phía cuối tinh thể (phần kết tinh sau) nếu $K_o < 1$ và bị dồn về phía đầu nếu $K_o > 1$. Tác dụng dồn tạp chất này được sử dụng để làm sạch tinh thể. Ta thấy hiện tượng dồn tạp chất trong phương pháp nóng chảy vùng nếu chỉ tiến hành một hành trình thì ít hiệu quả hơn phương pháp Czochralski (so



Hình 4-9: Phân bố tạp chất trong tinh thể nuôi bằng phương pháp nóng chảy vùng.

sánh các đường cong cùng một giá trị K_{ef} ở hai hình 4-7 và 4-9. Tuy nhiên phương pháp nóng chảy vùng vẫn là một phương pháp làm sạch tạp chất có giá trị K_o khác 1 rất có hiệu quả nếu chúng ta thực hiện nhiều hành trình liên tiếp cùng một chiều và cắt bỏ phần cuối bị nhiễm bẩn mạnh. Hình 4-10 biểu diễn sự phân bố tạp chất có $K_{ef} = 0,1$ sau một số hành trình nóng chảy vùng liên tiếp.

Như vậy, trong quá trình nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp Czochralski và phương pháp nóng chảy vùng còn xảy ra quá trình phân bố tạp chất mà ta có thể lợi dụng để làm sạch tinh thể. Ngược lại trong quá trình nuôi đơn tinh thể bằng các phương pháp trên người ta cũng có thể tiến hành đồng thời quá trình pha tạp chất cần thiết vào tinh thể.



Hình 4-10: Phân bố nồng độ tạp chất trong tinh thể sau những hành trình nóng chảy vùng.

Trong phương pháp Czochralski, để pha tạp người ta đưa trực tiếp tạp chất vào vật liệu nóng chảy với lượng cần thiết. Đối với silic, để pha tạp loại n, người ta đưa photpho (P) vào, để pha tạp loại p, người ta đưa bo (B) vào. Cần lưu ý rằng hệ số phân tách K_o của bo trong silic bằng 0,8, nghĩa là gần bằng 1, cho nên bo là tạp chất gần như không thể làm sạch khỏi silic bằng nóng chảy vùng.

Đối với hợp chất $A^{III}B^{V}$, ví dụ GaAs, để pha tạp loại n người ta đưa Se, Te vào dung dịch nóng chảy, để pha tạp loại p người ta đưa Cd, Zn vào dung dịch nóng chảy.

Trong phương pháp nóng chảy vùng, để pha tạp người ta đưa tạp chất vào vùng nóng chảy đầu tiên với lượng $S_o = C_\ell.S.\rho_d.L$, khi nồng độ tạp chất ban đầu trong vật liệu C_o là rất nhỏ có thể bỏ qua. Trong trường hợp đó từ công thức (4-7) chúng ta có thể viết một cách gần đúng:

$$S = S_o \exp\left(-\frac{K_{ef}}{L}x\right) \qquad (4\text{-}10)$$

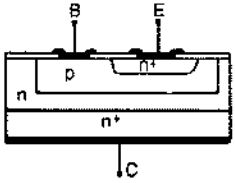
$$C_s = K_{ef}\left(\frac{S}{A\rho_d L}\right) = K_{ef}C_\ell e^{-K_{ef}\frac{x}{L}} \qquad (4\text{-}11)$$

Nếu $K_{ef}\frac{x}{L}$ nhỏ thì có thể xem tạp chất phân bố đồng đều trong tinh thể, trừ phần kết tinh cuối cùng.

4.8. CÔNG NGHỆ EPITAXY

Công nghệ epitaxy là công nghệ nuôi những lớp đơn tinh thể trên một đế đơn tinh thể (nuôi ghép). Có thể nói rằng trong quá trình epitaxy đế đơn tinh thể đóng vai trò như tinh thể mầm trong các quá trình nuôi đơn tinh thể khác. Điều khác biệt giữa epitaxy và nuôi đơn tinh thể từ pha nóng chảy là lớp epitaxy có thể phát triển ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy, thông thường là thấp hơn 30% ÷ 50% nhiệt độ đó.

Epitaxy chia ra làm hai loại: epitaxy đồng chất (homo-epitaxy hay còn gọi là lattice - matched epitaxy) trong đó lớp epitaxy và đế cùng một loại vật liệu có cùng hằng số mạng và epitaxy dị chất (heteroepitaxy) trong đó lớp epitaxy và đế là hai vật liệu khác nhau. Epitaxy đồng chất là phương pháp quan trọng để điều chỉnh phân bố tạp chất cần thiết cho việc cải thiện đặc trưng của linh kiện bán dẫn hay của một mạch điện tử. Chẳng hạn như để giảm điện trở nối tiếp collector trong transistor lưỡng cực npn, người ta cần có cấu trúc transistor như ở hình 4-11 theo công nghệ planar. Trong quy trình công nghệ planar để giảm điện trở nối tiếp collector người ta chế tạo collector bằng một đế loại n pha tạp mạnh (n^+), trên đó là lớp epitaxy pha tạp loại n, nhưng nồng độ tạp N_d trong lớp epitaxy này thấp hơn rất nhiều.



Hình 4-11: Cấu trúc transistor lưỡng cực npn.

Một cấu trúc collector như vậy không thể tạo ra bằng phương pháp khuếch tán hay bất cứ một phương pháp nào khác với phương pháp epitaxy. Có thể nói rằng công nghệ epitaxy được phát triển như ngày nay là từ yêu cầu thực tế đó.

Epitaxy dị chất phát triển do đòi hỏi phải chế tạo những chuyển tiếp dị chất, cũng như những linh kiện điện tử, quang điện tử càng ngày càng phức tạp.

Các lớp epitaxy có thể chế tạo bằng ba phương pháp:

- Epitaxy từ pha hơi;
- Epitaxy từ pha lỏng;
- Epitaxy bằng chùm phân tử.

4.8.1. Phương pháp epitaxy từ pha hơi

Phương pháp epitaxy pha hơi (vapor phase epitaxy - VPE) trước đây thường gọi là lắng đọng hoá học pha hơi (chemical vapor deposition - CVD). Thuật ngữ CVD cho đến nay vẫn thông dụng hơn VPE, CVD có thể thực hiện ở áp suất khí quyển và gọi là APCVD (atmospheric pressure CVD) hoặc ở áp suất thấp gọi là LPCVD (low pressure CVD).

Quá trình epitaxy từ pha hơi bao gồm các khâu theo trình tự sau:

- Vận chuyển hỗn hợp khí sẽ tham gia phản ứng và pha tạp chất vào buồng phản ứng nơi có đế đơn tinh thể;
- Vận chuyển các khí tham gia phản ứng tiếp cận bề mặt đế để cho các khí đó bị hấp phụ lên bề mặt đế;
- Các phản ứng hoá học được hoạt hoá và xảy ra trên bề mặt đế dẫn đến phát triển lớp đơn tinh thể (lớp epitaxy) trên bề mặt đế;
- Các sản phẩm của phản ứng hoá học dưới dạng khí rời bỏ bề mặt đế (desorbtion) và đi vào dòng khí;
- Vận chuyển các sản phẩm khí đó ra ngoài.

Vì vậy bộ phận chính của thiết bị epitaxy pha hơi là buồng phản ứng cộng thêm hai bộ phận khác: bộ phận cung cấp và vận chuyển các khí phản ứng vào buồng phản ứng, bộ phận thu gom và vận chuyển các sản phẩm khí ra ngoài buồng phản ứng.

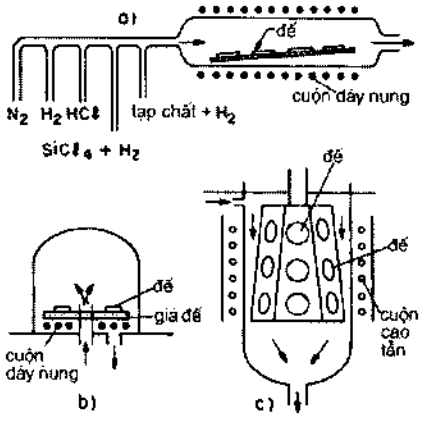
Trong buồng phản ứng có giá đế, trên giá đế là các đế (hay là phiến đế). Giá đế không đơn giản chỉ là bộ phận giữ đế, nó còn là bộ phận cảm thụ năng lượng nhiệt và truyền nhiệt đó cho đế để đốt nóng đế, duy trì và khống chế nhiệt độ đế thích hợp. Hình dạng và cách bố trí giá đế trong buồng phản ứng được nghiên cứu thiết kế sao cho dòng khí tham gia phản ứng dễ dàng tiếp cận với bề mặt đế, đồng thời các sản phẩm khí sau phản ứng dễ bị kéo ra theo đường khí thải. Hình dạng của giá đế sẽ quyết định hình dạng buồng phản ứng. Hiện nay có ba dạng buồng phản ứng do ba dạng giá đế sau đây:

- Giá đế nằm ngang (horizontal susceptor),
- Giá đế dạng đĩa (hình bánh dẹt - pancake),
- Giá đế dạng chóp cụt (hình thùng - barred).

Các dạng giá đế được biểu diễn trên hình 4-12.

Thành phần các khí được đưa vào buồng phản ứng tất nhiên là phụ thuộc vào lớp epitaxy cần nuôi, ví dụ để phát triển lớp silic thì khí phản ứng có thể là

$SiCl_4$ và H_2, ngoài ra còn có khí chứa tạp chất. Bên cạnh khí tham gia vào phản ứng phát triển lớp epitaxy còn có khí mang, ví dụ N_2 trong ví dụ ở hình 4-12a, khí để làm sạch bề mặt đế, ví dụ HCl.



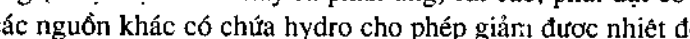
Hình 4-12: Ba dạng giá đế thường dùng:
a- Dạng giá đế nằm ngang; b- Dạng đĩa (bánh dẹt - pancake); c- Dạng chóp cụt (hình thùng - barred).

4.8.2. Epitaxy silic

Trong công nghệ epitaxy thì epitaxy silic và các chất $A^{III}B^{V}$ là được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất vì vậy chúng tôi sẽ giới thiệu ở đây epitaxy từ pha hơi Si và GaAs.

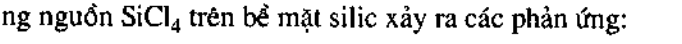
Trong epitaxy silic từ pha hơi người ta có thể dùng bốn nguồn nguyên liệu chính là: $SiCl_4$, SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ và SiH_4, trong đó $SiCl_4$ là nguồn nguyên liệu chính được dùng rộng rãi trong công nghiệp. Khi dùng nguồn nguyên liệu là $SiCl_4$ thì nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ đế khi xảy ra phản ứng) rất cao, phải đạt cỡ 1200°C. Sử dụng các nguồn khác có chứa hydro cho phép giảm được nhiệt độ phản ứng. Thay mỗi nguyên tử clo (Cl) bằng một nguyên tử hydro (H) trong phân tử tetaclorua silic giảm được nhiệt độ phản ứng xuống 50°C.

Khi dùng nguồn $SiCl_4$ trên bề mặt silic xảy ra các phản ứng:



$$SiCl_4 \text{ (khí)} + 2H_2 \text{ (khí)} \rightleftharpoons Si \text{ (rắn)} + 4HCl \text{ (khí)}$$

Đồng thời với phản ứng hoàn nguyên Si có thể xảy ra một phản ứng cạnh tranh ngược lại:

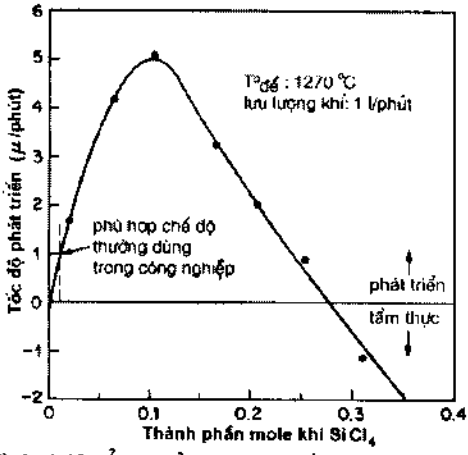


$$SiCl_4 \text{ (khí)} + Si \text{ (rắn)} \rightleftharpoons 2SiCl_2 \text{ (khí)}$$

Vì vậy khi nồng độ $SiCl_4$ quá cao phản ứng tẩm thực silic có thể mạnh hơn phản ứng phát triển (nuôi tinh thể) silic epitaxy. Trên hình 4-13 biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phát triển màng epitaxy vào thành phần mole khí $SiCl_4$ (mole praction là tỷ số giữa số phân tử $SiCl_4$ trên tổng số phân tử các loại).

Chúng ta thấy rằng khi thành phần mole của $SiCl_4$ nhỏ hơn 0,1, tốc độ phát triển màng tăng gần như tuyến tính, đạt cực đại ở điểm 0,1 và giảm xuống do tốc độ tẩm thực tăng lên. Khi thành phần mole của $SiCl_4$ lớn hơn 0,27 lớp Si epitaxy bị tẩm thực.

Nếu trong khí mang đi vào buồng phản ứng có chứa HCl thì sẽ xảy ra hiện tượng tẩm thực bề mặt silic, tác dụng tẩm thực này được sử dụng làm sạch bề mặt đế silic trước khi bắt đầu quá trình epitaxy.

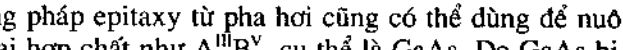


Hình 4-13: Ảnh hưởng thành phần mole của $SiCl_4$ đến tốc độ phát triển màng Si.

Để pha tạp lớp Si epitaxy người ta dùng các nguồn khí tạp chất: loại p dùng B_2H_6, loại n có thể dùng PH_3 hoặc AsH_3.

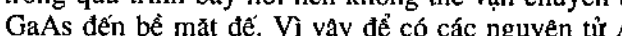
4.8.3. Epitaxy GaAs

Phương pháp epitaxy từ pha hơi cũng có thể dùng để nuôi các lớp đơn tinh thể loại hợp chất như $A^{III}B^{V}$, cụ thể là GaAs. Do GaAs bị phân ly thành Ga và As trong quá trình bay hơi nên không thể vận chuyển trực tiếp các phân tử hơi GaAs đến bề mặt đế. Vì vậy để có các nguyên tử As trên bề mặt đế người ta vận chuyển đến đó các phân tử As_4, còn đối với Ga thì người ta vận chuyển đến các phân tử $GaCl_3$. Phản ứng dẫn đến quá trình epitaxy GaAs là:



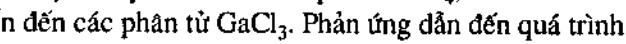
$$As_4 + 4GaCl_3 + 6H_2 \rightarrow 4GaAs + 12HCl$$

Để tạo ra As_4 người ta dùng phản ứng nhiệt phân ly AsH_3:



$$4AsH_3 \rightarrow As_4 + 6H_2$$

Để tạo ra $GaCl_3$ người ta dùng phản ứng:



$$6HCl + 2Ga \rightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$$

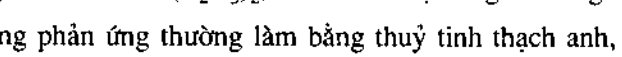
Những sản phẩm của hai phản ứng này được vận chuyển vào buồng phản ứng nhờ khí mang H_2. Nhiệt độ đế GaAs trong buồng phản ứng được duy trì trong khoảng 650°C - 850°C, đồng thời áp suất dư của As được duy trì ở một

giá trị nhất định để tránh phản ứng phân ly của GaAs trong lớp epitaxy và của đế GaAs.

4.8.4. Phương pháp lắng đọng hoá học pha hơi kim loại hữu cơ

Phương pháp lắng đọng hoá học pha hơi kim loại hữu cơ (Metalorganic CVD - MOCVD) là phương pháp epitaxy pha hơi (VPE) dựa trên các phản ứng nhiệt phân (pyrolitic reactions). So với các phương pháp CVD thông thường, trong MOCVD các chất tham gia phản ứng có bản chất khác hẳn. Phương pháp này đặc biệt quan trọng đối với việc nuôi các đơn tinh thể của hợp chất gồm các nguyên tố không tạo thành các hydrua và halogenua bền vững mà tạo thành các hợp chất hữu cơ - kim loại (metalorganic compounds) bền vững và có áp suất bão hoà vừa phải. MOCVD được ứng dụng rộng rãi trong heteroepitaxy để chế tạo các lớp $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$.

Để nuôi các lớp GaAs người ta dùng hợp chất kim loại hữu cơ dạng trimethylgalium $Ga(CH_3)_3$ đối với Ga và AsH_3 đối với As. Hai hợp chất này được vận chuyển vào buồng phản ứng và trên bề mặt đế xảy ra phản ứng thông thường là:



$$AsH_3 + Ga(CH_3)_3 \rightarrow Ga\ As + 3CH_4$$

Để pha tạp cho GaAs loại p người ta dùng dietyl zinc $Zn(C_2H_5)_2$ hay là dietylcadmium $Cd(C_2H_5)_2$, cho GaAs loại n người dùng SiH_4.

Buồng phản ứng thường làm bằng thuỷ tinh thạch anh, khí mang là hydro, nhiệt độ đế cỡ 600 - 800°C. Ưu điểm của phương pháp MOCVD là các hợp chất hữu cơ - kim loại (metalorganic) dễ bay hơi ở nhiệt độ không cao, tránh được những nguy hiểm của các nguồn Ga (hay In) lỏng trong lò phản ứng.

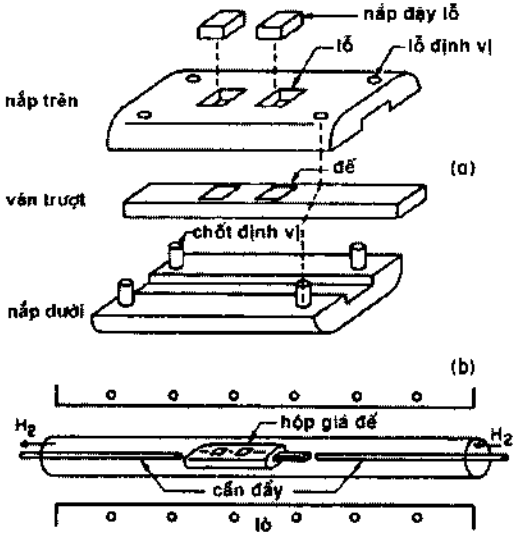
4.8.5. Phương pháp epitaxy pha lỏng

Phương pháp epitaxy pha lỏng cho phép tạo những lớp đơn tinh thể trên bề mặt đế đơn tinh thể bằng cách cho trực tiếp kết tinh từ vật liệu nóng chảy. Phương pháp này thích hợp với mục đích chế tạo những lớp mỏng (cỡ 0,2μm) vì tốc độ phát triển chậm và nó cũng thuận tiện cho các trường hợp chế tạo các cấu trúc nhiều lớp. Để thực hiện quá trình epitaxy từ pha lỏng người ta dùng bộ phận giữ mẫu và vật liệu được gọi là hộp giá đế, được vẽ tách rời từng bộ phận trên hình 4-14.

Hộp giá đế được làm từ gaphít sạch gồm ba bộ phận: nắp trên, nắp dưới và ván trượt có thể trượt trong đường phay giữa hai nắp úp khít vào nhau. Nắp

trên của hộp giá đế có đục một hoặc một số lỗ (trên hình 4-14 là hai lỗ vuông), lỗ này dùng để đựng dung dịch nóng chảy. Đế đơn tinh thể được gá chặt trên ván trượt cũng làm bằng graphit cho đế nằm đúng dưới lỗ trong ống thuỷ tinh thạch anh của lò nung có môi trường khí trung tính (H_2) chạy qua.

Trong quá trình tăng nhiệt độ đến giá trị cần thiết, đế đơn tinh thể được che kín bởi nắp phía trên, chỉ đến khi đã đạt được nhiệt độ cần thiết người ta mới dịch chuyển ván trượt để cho đế lọt vào dưới đáy lỗ thứ nhất và hạ dần nhiệt độ của lò với một tốc độ nhất định (cỡ 10°C/phút). Để nuôi một lớp đơn tinh thể khác người ta lại chuyển đế đến dưới một lỗ khác với sự thay đổi nhiệt độ thích hợp.



Hình 4-14: Sơ đồ thiết bị epitaxy pha lỏng: a- Cấu tạo hộp giá đế; b- Cấu tạo lò nung.

Trong phương pháp epitaxy pha lỏng vật liệu cần nuôi (ví dụ GaAs) phải được hoà tan vào một dung môi và dung dịch này phải nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của đế tinh thể. Để nuôi GaAs người ta chọn Ga làm dung môi. Đối với một nhiệt độ cho trước, dung dịch cân bằng sẽ có một lượng GaAs xác định bởi đường liquidus của đường giản đồ pha hóa lỏng. Khi dung dịch nguội dần đi xuống dưới đường liquidus sẽ xảy ra hiện tượng kết tinh. Từ giản đồ trạng thái có thể tính được tỷ số giữa trọng lượng pha rắn GaAs và pha lỏng. Có hai giải pháp kỹ thuật để nuôi đơn tinh thể GaAs.

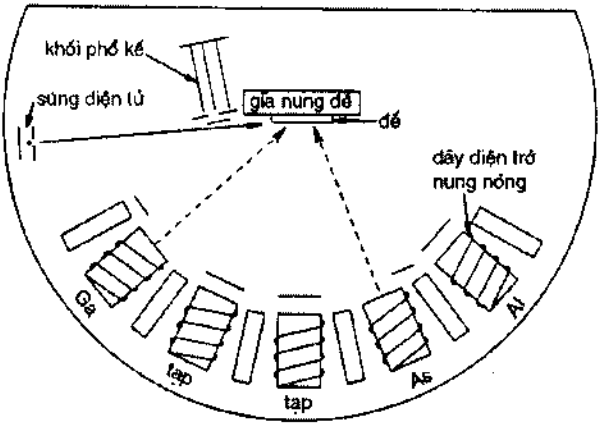
Giải pháp thứ nhất là epitaxy pha lỏng bằng làm nguội cân bằng. Trong quá trình này dung dịch lúc đầu ở trạng thái bão hoà GaAs ví dụ ở nhiệt độ T_a với thành phần C_m. Còn đế đơn tinh thể cùng ở nhiệt độ T_a được đưa vào dung dịch (dịch chuyển xuống dưới đáy lỗ đựng dung dịch) và hạ nhiệt độ của cả hệ thống xuống dần dần. Do nhiệt độ hạ xuống dung dịch nằm trong trạng thái quá bão hoà và có xu hướng tiến đến trạng thái cân bằng thông

qua quá trình kết tủa GaAs nhờ đó mà xảy ra epitaxy trên bề mặt đế như một tinh thể mầm. Quá trình phát triển xảy ra cho đến khi dịch chuyển đế ra khỏi dung dịch. Giải pháp thứ hai là epitaxy pha lỏng bằng làm nguội từng đợt. Đầu tiên dung dịch ở trạng thái bão hoà GaAs ở nhiệt độ T_a. Giảm nhiệt độ xuống T_b (thấp hơn khoảng 5 - 20°C) và dung dịch trở nên quá bão hoà. Đế đơn tinh thể ở nhiệt độ T_b được đưa vào dung dịch và được giữ ở nhiệt độ đó mãi. Thoạt đầu quá trình epitaxy xảy ra do có độ quá bão hoà GaAs trong dung dịch, nhưng dung dịch sẽ nghèo dần GaAs và tốc độ phát triển epitaxy giảm dần.

4.8.6. Epitaxy bằng chùm phân tử

Epitaxy bằng chùm phân tử (Molecular-Beam Epitaxy-MBE) là phương pháp dựa vào tương tác của chùm nguyên tử hay phân tử với bề mặt đơn tinh thể trong chân không siêu cao (10^{-10} Tor). Phương pháp epitaxy bằng chùm phân tử cho phép khống chế chính xác thành phần hoá học cũng như quy luật phân bố tạp chất của các màng epitaxy. Nó cũng cho phép chế tạo các cấu trúc đa lớp với bề dày mỗi lớp cỡ một vài lớp nguyên tử. Nói chung tốc độ phát triển rất thấp, ví dụ đối với GaAs tốc độ phát triển thường dùng là 1 μm/giờ.

Sơ đồ nguyên lý của một hệ epitaxy bằng chùm phân tử đối với GaAs và các hợp chất tương tự $A^{III}B^{V}$ như dạng ($Al_xGa_{1-x}As$) được biểu diễn ở hình 4-15.



Hình 4-15: Sơ đồ hệ epitaxy bằng chùm phân tử MBE.

Trong hệ này quá trình tạo màng được kiểm soát chặt chẽ, độ sạch cũng như thành phần hoá học được theo dõi "tại trận" kịp thời. Các chén nung bốc hơi Ga, As và các tạp chất cần pha vào được chế tạo từ nitrit bo, được làm sạch trong chân không siêu cao (10^{-10} Tor), nhiệt độ nung được khống chế điều chỉnh nhằm đạt được tốc độ bay hơi mong muốn. Giá giữ đế được quay liên tục làm cho lớp epitaxy được đồng nhất.

Để phát triển lớp epitaxy GaAs người ta duy trì một áp suất dư đối với As bởi vì trong khi hệ số dính của Ga trên GaAs bằng 1 thì hệ số dính của As trên GaAs bằng 0, trừ khi trên mặt GaAs đã phủ một lớp Ga.

Để nuôi lớp epitaxy Si người ta dùng một súng điện tử để làm bay hơi Si và một vài chén nung để bay hơi tạp chất.

Chén nung được xem như một nguồn bay hơi có diện tích nhỏ và sự phát xạ nguyên tử được xem là tuân theo quy luật cosθ, trong đó θ là góc tạo thành giữa hướng từ đế đến nguồn và pháp tuyến của bề mặt đế.

Epitaxy bằng chùm phân tử được tiến hành trong chân không. Một trong những thông số quan trọng của kỹ thuật chân không là tần suất va chạm của phân tử, đó là số phân tử của chất khí va đập vào một đơn vị diện tích bề mặt đế trong một đơn vị thời gian. Tần suất va chạm đó được ký hiệu là ϕ và là hàm của khối lượng phân tử, của nhiệt độ và áp suất khí:

$$\phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}}$$

hay

$$\phi = 2{,}64.10^{20}\left(\frac{P}{\sqrt{MT}}\right)\frac{\text{phân tử}}{cm^2.s}$$

trong đó: P - áp suất tính bằng Pa (Paskan), m - khối lượng phân tử tính bằng kg, k- hằng số Boltzmann đo bằng (J/K), T- nhiệt độ Kelvin, M- phân tử lượng. Đối với oxy ở 300K và áp suất 10^{-4}Pa, $\phi = 2{,}7.10^{14}$ phân tử/cm^2.s. Quá trình làm sạch bề mặt đế trong thiết bị epitaxy bằng chùm phân tử có thể tiến hành bằng cách nung đế đến nhiệt độ cao để phân ly lớp oxit và làm bay hơi các chất hấp phụ trên bề mặt đế. Cũng có thể làm sạch bề mặt đế bằng chùm ion khí trơ năng lượng thấp, bắn phá làm sạch bề mặt tiếp theo nung đế ở nhiệt độ vừa phải để cấu trúc lại bề mặt đế.

So với các phương pháp CVD và MOCVD thì epitaxy bằng chùm phân tử có thể sử dụng rất nhiều loại tạp chất và sự phân bố tạp chất có thể điều chỉnh rất chính xác. Quá trình pha tạp cũng tương tự như quá trình phát triển từ pha hơi: dòng nguyên tử tạp chất được bốc hơi đạt đến một vị trí thích hợp của mạng tinh thể và gia nhập vào quá trình phát triển tinh thể. Kiểm soát một cách chặt chẽ sự phân bố tạp chất đạt được bằng cách tinh chỉnh dòng nguyên tử tạp chất tương ứng với dòng phân tử chất chủ (Si, hay Ge trong epitaxy GaAs). Nhiệt độ đế trong quá trình epitaxy bằng chùm phân tử nằm trong vùng 400°C ÷ 900°C, tốc độ phát triển lớp epitaxy từ 0,001 μm/phút đến 0,3μm/phút. Vì nhiệt độ đế thấp, tốc độ phát triển thấp nên nhiều kiểu

phân bố tạp chất một loại hay nhiều loại hợp kim không thể nhận được bằng các phương pháp CVD thông thường nhưng lại rất dễ dàng nhận được bằng phương pháp MBE.

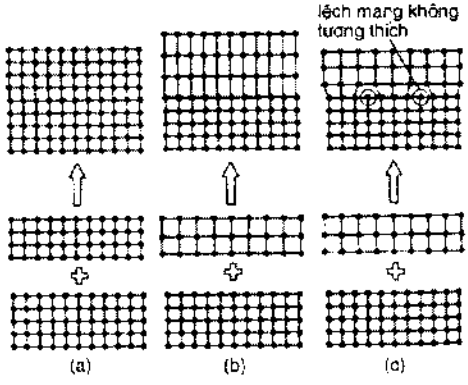
Rất nhiều những cấu trúc bán dẫn mới đã được chế tạo nhờ phương pháp MBE. Ví dụ, các siêu mạng, đó là các cấu trúc bán dẫn tuần hoàn bao gồm các lớp bán dẫn siêu mỏng xen kẽ nhau với chu kỳ nhỏ hơn quãng đường tự do trung bình của điện tử (cỡ 10nm) theo kiểu: $GaAs/Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ ... Một hướng phát triển mới của MBE là thay nguồn bay hơi các nguyên tố nhóm III bằng các hợp chất kim loại hữu cơ như là trimethylgalium (TMG) hay là triethylegalium (TEG). Phương pháp này được gọi là epitaxy chùm phân tử kim loại hữu cơ. (Metalorganic molecular beam epitaxy - MOMBE) hay là epitaxy chùm hoá học (chemical beam epitaxy - CBE). Phương pháp MOMBE cũng liên quan với MOCVD và được xem là một dạng MBE đặc biệt. Các hợp chất kim loại hữu cơ thường dễ bay hơi nên có thể đưa trực tiếp vào buồng epitaxy như một chùm không cần phân ly trước. Các tạp chất vẫn ở dạng nguồn nguyên tố, đối với GaAs thì Be dùng làm tạp chất loại p, Si hay Sn dùng làm tạp chất loại n.

4.8.7. Cấu trúc màng epitaxy

Epitaxy đồng chất (homoepitaxy) nghĩa là lớp đơn tinh thể epitaxy và đế đơn tinh thể cùng một chất như nhau có cùng hằng số mạng và cấu trúc mạng. Trong trường hợp này người ta nói rằng quá trình epitaxy có mạng tương thích (lattice - matched epitaxy). Ở đây cấu trúc màng và đế là liên tục về mặt vật liệu cũng như cấu trúc tinh thể và màng epitaxy hầu như không bị biến dạng, không có khuyết tật.

Trong trường hợp epitaxy dị chất, nghĩa là lớp epitaxy và đế đơn tinh thể là hai chất khác nhau, lớp epitaxy phải phát triển sao cho một cấu trúc phân biên lý tưởng vẫn được duy trì. Điều đó có nghĩa là mối liên kết nguyên tử phải được liên tục từ bên này sang bên kia lớp phân biên, không bị đứt gãy. Vì vậy hai chất bán dẫn phải có cùng một hằng số mạng hay là có khả năng biến dạng để chấp nhận một hằng số mạng chung. Hai trường hợp đó ứng với hai loại epitaxy dị chất: epitaxy mạng tương thích (lattice - matched epitaxy) và epitaxy có lớp co giãn (strained layer epitaxy). Trên hình 4-16a trình bày cấu trúc lớp epitaxy mạng tương thích, trong đó màng epitaxy và đế có cùng hằng số mạng, một ví dụ đối với loại epitaxy mạng tương thích là epitaxy ($Al_xGa_{1-x}As$) trên đế GaAs với mọi giá trị x từ 0 đến 1, hằng số mạng của $Al_xGa_{1-x}As$ sai khác hằng số mạng GaAs chưa đến 0,13%.

Đối với trường hợp hai mạng không tương thích, nếu lớp epitaxy có hằng số mạng lớn hơn của đế và có tính đàn hồi cao, thì tinh thể trong lớp epitaxy sẽ bị nén, hằng số mạng theo phương song song bề mặt đế sẽ co lại cho thích hợp với chu kỳ mạng của đế. Đồng thời lực đàn hồi của tinh thể sẽ làm cho nó giãn ra theo phương vuông góc với bề mặt đế và do đó hằng số mạng theo phương này tăng lên như biểu diễn ở hình 4-16b. Đó là trường hợp epitaxy dị chất với lớp co giãn (strained layer epitaxy). Ngược lại, nếu lớp epitaxy có hằng số mạng nhỏ hơn đế, thì tinh thể lớp epitaxy sẽ bị giãn ra theo phương song song bề mặt đế và bị nén, co lại theo phương vuông góc với bề mặt đế, đây cũng là epitaxy dị chất với lớp co giãn. Tuy nhiên khi bề dày lớp co giãn tăng lên, số nguyên tử có mối liên kết bị co giãn sẽ tăng lên đến một bề dày nào đó sẽ sinh ra các lệch mạng không tương thích (misfit dislocation) để giải phóng năng lượng do sự co giãn các mối liên kết (như một loại ứng suất trong tinh thể). Bề dày lớp epitaxy này được gọi là bề dày lớp tới hạn (critical layer thickness). Trên hình 4-16c biểu diễn trường hợp hình thành các lệch mạng bờ (edge dislocation) trên bề mặt phân biên.



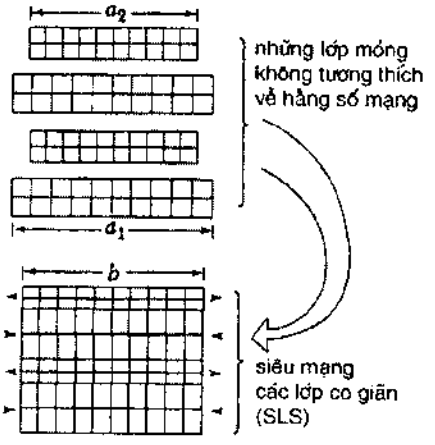
Hình 4-16: Sơ đồ biểu diễn sự hình thành màng epitaxy với các dạng cấu trúc khác nhau: a-Lớp epitaxy mạng tương thích; b- Lớp epitaxy co giãn; c- Lớp epitaxy không tương thích chứa lệch mạng không tương thích ở phân biên.

Bề dày lớp tới hạn đối với các cặp vật liệu khác nhau trong epitaxy dị chất là khác nhau và phụ thuộc vào độ không tương thích về hằng số mạng. Khi bề dày lớp epitaxy tăng lên lớn hơn bề dày lớp tới hạn thì sẽ xảy ra lệch mạng.

Có một cấu trúc epitaxy dị chất liên quan đến lớp co giãn nói trên là siêu mạng các lớp co giãn (strained layer superlattice - SLS) đang được nghiên cứu và ứng dụng. Siêu mạng là một cấu trúc nhân tạo tuần hoàn một chiều từ các vật liệu khác nhau với chu kỳ khoảng 10nm. Trên hình 4-17 trình bày một siêu mạng các lớp có giãn SLS từ hai chất bán dẫn có hằng số mạng cân bằng a_1 và a_2 khác nhau ($a_1 > a_2$) phát triển thành cấu trúc có hằng số mạng chung trên bề mặt là b với $a_1 > b > a_2$. Với các lớp đủ mỏng, sự không tương thích hằng số mạng sẽ được điều chỉnh cho hợp nhau bằng sự co giãn

đồng nhất trong các lớp. Với những điều kiện như vậy trên các mặt phân biên sẽ không hình thành các lệch mạng không tương thích mà sẽ nhận được một vật liệu tinh thể chất lượng cao. Vật liệu có cấu trúc nhân tạo như vậy có thể chế tạo bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử.

Vật liệu siêu mạng các lớp co giãn (SLS) là một đối tượng nghiên cứu mới rất được chú ý vì nó hứa hẹn những ứng dụng quan trọng trong linh kiện chất rắn, đặc biệt là những linh kiện tốc độ nhanh và photonic, ở đây đã xảy ra sự "điều chỉnh vùng cấm năng lượng" do sự thay đổi hằng số mạng trong các lớp co giãn.



Hình 4-17: *Sơ đồ biểu diễn sự hình thành siêu mạng các lớp co giãn (SLS - Strained layer superlattice).*

BÀI TẬP CHƯƠNG 4

(4-1) Muốn nuôi một thỏi tinh thể silic bằng phương pháp Czochralcki (CZ) có chứa hàm lượng bo (B) là $1.10^{15}cm^{-3}$ nồng độ B trong dung dịch nóng chảy phải bằng bao nhiêu? Với 60kg silic cần có bao nhiêu g bo (nguyên tử lượng của B là 10,8)? Hệ số phân tách B trong Si, $K_o = 0,8$. Mật độ silic lỏng là 2,53 (g/cm^3).

(4-2) Vẽ đồ thị phân bố tạp chất:

a) Arsen,

b) Photpho,

ở các khoảng cách 20, 40, 60, 80, 90cm của thỏi tinh thể dài 100cm dọc theo thỏi được kéo bằng phương pháp Czochralski với nồng độ ban đầu trong thể nóng chảy là $10^{16}cm^{-3}$.

(4-3) Giả sử người ta dùng một khối lượng 10kg silic sạch để kéo thành đơn tinh thể, cần một khối lượng bo bao nhiêu để nhận được silic pha tạp bo có điện trở suất bằng 0,01Ωcm khi nửa thỏi tinh thể đã được kéo (tại điểm giữa theo chiều dọc của thỏi tinh thể).

(4-4) Vẽ đường cong C_s/C_o đối với $K_o = 0,05$ trong công nghệ nuôi đơn tinh thể theo phương pháp CZ.

(4-5) Một thỏi tinh thể nuôi bằng phương pháp CZ có nồng độ bo ở đầu (phần kéo đầu tiên) hay ở cuối thỏi lớn hơn, có nồng độ bo ở giữa phiến (khi cắt thành phiến - wafer) hay ở chu vi phiến lớn hơn.

(4-6) Dùng phương pháp nóng chảy vùng để làm sạch thỏi silic có chứa tạp chất Ga đồng đều với nồng độ $5.10^{16}cm^{-3}$. Thực hiện một hành trình với vùng nóng chảy bằng 2cm. Phải đi qua một khoảng cách bằng bao nhiêu để nồng độ Ga đạt dưới mức $5.10^{15}cm^{-3}$.

(4-7) Từ công thức phân bố tạp chất trong tinh thể kết tinh bằng nóng chảy vùng (4-8) tính $\frac{C_s}{C_o}$ tại điểm $\frac{x}{L} = 1$ và $\frac{x}{L} = 2$ với $K_{ef} = 0,3$.

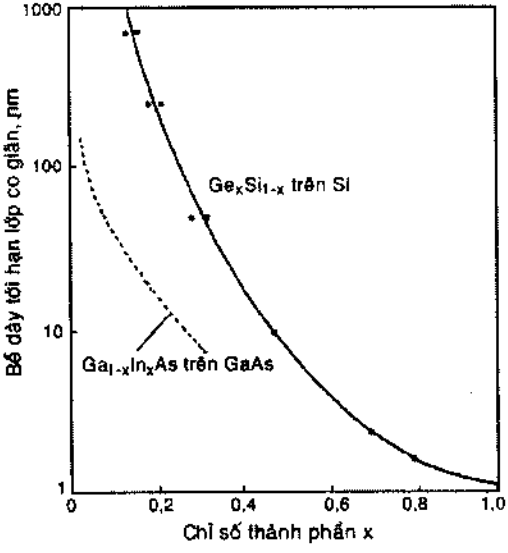
(4-8) Tìm số nguyên tử trên một đơn vị diện tích, N_s, cần thiết để tạo nên một lớp đơn nguyên tử xếp chặt (một nguyên tử tiếp xúc với 6 nguyên tử lân cận), giả thiết đường kính nguyên tử d bằng 4,68Å.

(4-9) Độ chênh hằng số mạng (hay là độ không tương thích hằng số mạng - lattice misfit) của màng epitaxy được xác định bằng công thức:

$$f = [a_o(s) - a_o(f)]/a_o(f) = \Delta a_o/a_o$$

trong đó $a_o(s)$ và $a_o(f)$ là hằng số mạng (không bị biến dạng) của đế và của màng. Hãy tìm giá trị của f đối với các hệ (InAs - GaAs) và (Ge - Si).

(4-10) Bề dày lớp tới hạn của lớp epitaxy co giãn không lệch mạng của hai hệ (Ge_xSi_{1-x} trên Si) và ($Ga_{1-x}In_x$ trên GaAs) phụ thuộc vào chỉ số thành phần x được biểu diễn ở hình 4-18. Tìm giá trị x cho mỗi hệ để tạo được trên đế lớp epitaxy co giãn không lệch mạng có bề bày bằng 10nm.



Hình 4-18

CHƯƠNG 5

CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH THÔNG SỐ CỦA CHẤT BÁN DẪN

5.1. PHÂN LOẠI CÁC THÔNG SỐ

5.1.1. Nhóm thông số cơ bản

Đó là các thông số đặc trưng chung cho vật liệu bán dẫn ít phụ thuộc vào độ sạch, độ hoàn hảo của tinh thể như:

- Bề rộng vùng cấm, ΔE_g,
- Khối lượng hiệu dụng của điện tử, lỗ trống, m_n^*, m_p^*,
- Nồng độ hạt dẫn riêng, n_i,
- Hằng số mạng của tinh thể, a,
- Độ dẫn nhiệt do mạng tinh thể, χ_L,
- Nhiệt độ Debye, θ_D.

5.1.2. Nhóm thông số đặc trưng

Đó là các thông số đặc trưng cho một mẫu vật liệu chất bán dẫn cụ thể, nó phụ thuộc vào tạp chất vào các dạng sai hỏng của tinh thể vào công nghệ chế tạo ra mẫu đó như:

- Nồng độ các sai hỏng N_D, N_V ... (nồng độ lệch mạng, nồng độ nút khuyết),
- Nồng độ điện tử, nồng độ lỗ trống n_o, p_o, nồng độ tạp chất N_d, N_a, nồng độ các tâm sâu N_t,...
- Điện trở suất ρ,
- Độ linh động của điện tử, lỗ trống, μ_n, μ_p,
- Thời gian sống của hạt dẫn τ_n, τ_p,
- Hệ số hấp thụ, α,
- Hệ số phản xạ, R.

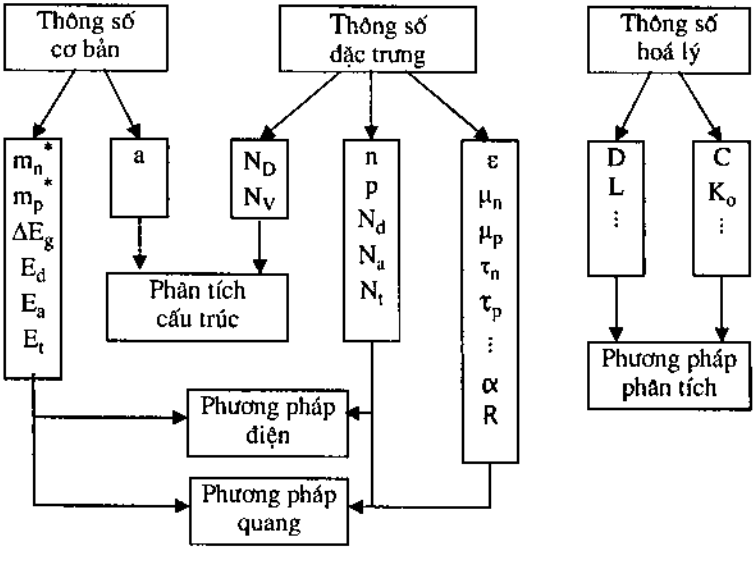
5.1.3. Nhóm thông số hoá lý

Đó là các thông số quyết định việc lựa chọn công nghệ chế tạo, gia công vật liệu như:

- Nồng độ giới hạn hoà tan của các loại tạp chất, C,
- Hệ số phân tách cân bằng, K_o,
- Nhiệt hoá hơi, L,
- Nhiệt độ nóng chảy, T_b,
- Áp suất bão hoà, P_s,
- Hệ số khuếch tán, D.

Trên đây chúng ta chưa thống kê hết tất cả các thông số của vật liệu bán dẫn mà chỉ giới thiệu những thông số chính của từng nhóm để làm ví dụ.

Trên sơ đồ trình bày ở hình 5-1 chúng tôi giới thiệu sơ lược cách phân loại trên đây, đồng thời giới thiệu các nhóm phương pháp xác định các thông số đó. Về thuật ngữ để chỉ các nhóm phương pháp này là hoàn toàn quy ước vì trên thực tế người ta thường ứng dụng các phương pháp tổ hợp.



Hình 5-1: *Phân loại các thông số vật liệu bán dẫn và các phương pháp xác định chúng.*

Các thông số cơ bản như m_n^*, m_p^*, ΔE_g, E_d, E_a, E_t... thường được nghiên cứu, xác định bằng lý thuyết cũng như bằng thực nghiệm khi mới phát minh ra vật liệu bán dẫn, các thông số này có thể tìm thấy trong các cẩm nang về vật liệu bán dẫn.

Các thông số lý hoá đã được nghiên cứu xác định bằng các phương pháp phân tích hoá lý và có thể tìm thấy trong các cẩm nang hoá lý của vật liệu.

Ở đây chúng tôi chỉ giới thiệu chủ yếu các phương pháp xác định các thông số đặc trưng của mẫu bán dẫn.

5.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐỘ DẪN ĐIỆN

Độ dẫn điện của mẫu bán dẫn được xác định bằng công thức:

$$\sigma = e(n\,\mu_n + p\mu_p) \qquad (5\text{-}1)$$

ở đây e, μ_n, μ_p được tính có giá trị dương (giá trị tuyệt đối). Độ dẫn điện phụ thuộc vào nồng độ hạt dẫn và độ linh động của chúng, các đại lượng này nói chung là chưa biết. Vì vậy phải nghiên cứu tìm các phương pháp đo độ dẫn điện trực tiếp trên mẫu.

Các phương pháp xác định độ dẫn điện chia ra làm hai loại: phương pháp tiếp xúc và phương pháp không tiếp xúc.

5.2.1. Phương pháp hai mũi dò

Để đo điện trở suất (hoặc độ dẫn điện) ta cần đo điện trở và kích thước mẫu. Để đo điện trở một mẫu như dây kim loại, hợp kim ta thường dùng sơ đồ như ở hình 5-2 đo dòng điện chạy qua mẫu và điện áp đặt lên mẫu. Đối với vật liệu bán dẫn chúng ta khó gia công mẫu như đối với kim loại và đặc biệt do ảnh hưởng của hiện tượng phun hạt dẫn từ các tiếp xúc giữa kim loại và bán dẫn, điện trở suất của bán dẫn sẽ bị thay đổi, phép đo sẽ không chính xác.

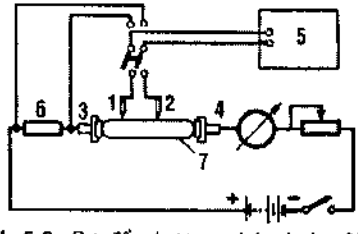
Để khắc phục ảnh hưởng do phun hạt dẫn từ tiếp xúc của hai đầu mẫu đo người ta dùng sơ đồ đo dòng điện và điện áp như ở sơ đồ trên hình 5-3. Trong sơ đồ này điện áp giữa hai điểm 1và 2 được đo bằng phương pháp bù trừ để triệt tiêu dòng điện chạy qua các mũi dò tránh ảnh hưởng của hiện tượng phun hạt dẫn

Hình 5-2: Sơ đồ phương pháp đo điện trở kim loại.

vào mẫu. Điện trở suất được tính theo công thức:

$$\rho = \frac{U}{I}.\frac{S}{\ell} \qquad (5\text{-}2)$$

trong đó S - tiết diện ngang của mẫu, ℓ - khoảng cách giữa hai mũi dò. Nhược điểm của phương pháp này là phải gia công và đo đạc kích thước mẫu chính xác.



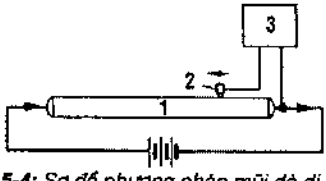
Hình 5-3: Sơ đồ phương pháp hai mũi dò: 1,2- mũi dò thế; 3,4- tiếp xúc dòng điện; 5- điện thế kế một chiều; 6- điện trở; 7- mẫu đo.

5.2.2. Phương pháp mũi dò di động

Sơ đồ của phương pháp mũi dò di động được biểu diễn ở hình 5-4. Mũi dò di động dọc theo bề mặt mẫu với tốc độ không đổi v. Điện thế ở trên mũi dò được xác định bằng công thức:

$$U = \frac{I}{S}\int_0^x \rho(\xi)d\xi \qquad (5\text{-}3)$$

trong đó I là cường độ dòng không đổi chạy dọc theo mẫu, ρ(ξ) là điện trở suất tại điểm ξ, x là toạ độ của mũi dò tại điểm t.



Hình 5-4: Sơ đồ phương pháp mũi dò di động: 1- mẫu đo; 2- mũi dò di động; 3- điện thế kế tự ghi.

Từ (5-3) ta có:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{S}.\frac{d}{dt}\left[\int_0^x \rho(\xi)d\xi\right] = \frac{I}{S}.\frac{d}{dx}\left[\int_0^x \rho(\xi)d\xi\right].\frac{dx}{dt} = \frac{I}{S}.\rho(x).v$$

hay là:

$$\rho(x) = \frac{S}{Iv}.\frac{dU}{dt} \qquad (5\text{-}4)$$

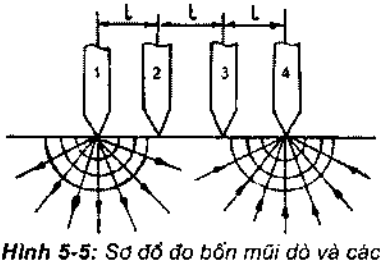
Bằng phương pháp này có thể xác định sự phân bố của điện trở suất dọc theo mẫu. Đại lượng dU/dt có thể xác định bằng một mạch vi phân RC và ρ(x) được ghi trên máy tự ghi. Trong phương pháp này tiết diện ngang S được giả thiết là đồng đều trong toàn bộ mẫu.

5.2.3. Phương pháp bốn mũi dò

Trong phương pháp này người ta dùng 4 mũi dò. Hai mũi dò cho dòng điện chạy qua gọi là các mũi dò dòng và hai mũi dò dùng để đo hiệu điện thế gọi

là các mũi dò thế. Các mũi dò được làm từ kim loại hoặc hợp kim cứng như W, Mo hoặc một loại hợp kim của W, C và Co, có đầu mũi rất nhọn. Nếu xem mẫu bán dẫn là một nửa không gian vô hạn thì dòng điện từ mũi dò dòng vào mẫu có các đường dòng như ở hình 5-5 và mật độ dòng tại một điểm cách mũi dò một khoảng r sẽ là:

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \qquad (5\text{-}5)$$



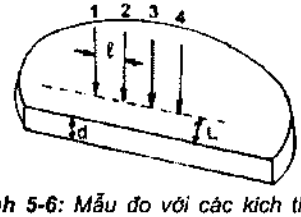
Hình 5-5: Sơ đồ đo bốn mũi dò và các đường dòng gần hai mũi dò dòng: 1,4- mũi dò dòng; 2,3- mũi dò thế.

Điện trường tại điểm đó sẽ là:

$$\vec{\varepsilon} = \rho\vec{J} = -\frac{d\varphi}{dr} = \rho\frac{I}{2\pi r^2} \qquad (5\text{-}6)$$

φ - điện thế của điện trường được tính bằng cách tích phân (5-6):

$$\varphi = \frac{I}{2\pi r}\rho + C$$



Hình 5-6: Mẫu đo với các kích thước có liên quan đến thừa số hiệu chỉnh.

Xét trường hợp có hai mũi dò dòng, một mũi cho dòng đi vào mẫu, một mũi thu dòng từ mẫu ra. Khi đó điện thế tại một điểm cách mũi dò thứ nhất là r_1 và cách mũi dò thứ hai là r_2 sẽ là:

$$\varphi = \frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + C \qquad (5\text{-}7)$$

Xét trường hợp bốn mũi dò nằm trên một đường thẳng cách đều nhau một khoảng bằng ℓ như ở hình 5-6. Hai mũi dò ở giữa là hai mũi dò thế, hai mũi dò ở ngoài là hai mũi dò dòng. Khi đó điện thế ở mũi dò 2 sẽ là:

$$\varphi_2 = \frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{\ell} - \frac{1}{2\ell}\right) + C = \frac{I\rho}{2\pi}.\frac{1}{2\ell} + C$$

Điện thế ở mũi dò 3 sẽ là:

$$\varphi_3 = \frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{2\ell} - \frac{1}{\ell}\right) + C = -\frac{I\rho}{2\pi}.\frac{1}{2\ell} + C$$

Hiệu điện thế giữa hai mũi dò là:

$$U = \varphi_2 - \varphi_3 = \frac{I\rho}{2\pi\ell}$$

Suy ra rằng:

$$\rho = 2\pi.\ell\frac{U}{I} \qquad (5\text{-}8)$$

Công thức này nhận được trong điều kiện lý tưởng, với giả thiết mẫu đo là nửa không gian vô hạn. Với các mẫu hữu hạn trong thực tế chúng ta phải nhân với một thừa số điều chỉnh. Thừa số này phụ thuộc vào bề dày d của mẫu, khoảng cách ℓ giữa hai mũi dò và khoảng cách L từ mũi dò đến bờ mẫu, như minh họa trên hình 5-6.

Đối với các mẫu bán dẫn mỏng, bề dày d nhỏ hơn nhiều lần kích thước chiều rộng và chiều dài (hay đường kính D) của mẫu, điện trở suất ρ được xác định bởi công thức:

$$\rho = \frac{U}{I}.d.F\ (\Omega cm) \qquad (5\text{-}9)$$

trong đó F là thừa số điều chỉnh phụ thuộc vào D/ℓ và L/ℓ. Trong trường hợp khi $D >> \ell$ thì $F = \pi/\ln 2 = 4{,}532$ nghĩa là:

$$\rho = \frac{U}{I}.d\frac{\pi}{\ln 2}\ (\Omega cm) = 4{,}532.d.\frac{U}{I}\ (\Omega cm) \qquad (5\text{-}10)$$

Đối với các lớp mỏng như là lớp khuếch tán, lớp cấy ion, lớp epitaxy, lớp đa tinh thể silic và ngay cả những lớp dẫn điện kim loại, thường được đặc trưng bằng một đại lượng gọi là điện trở lớp (sheet resistance) ρ_s biểu diễn bằng Ω trên vuông (Ω/□) bằng điện trở của một ô vuông (a x a) có bề dày d. Nếu lớp khuếch tán có nồng độ phân bố đều và có bề dày là d thì:

$$\rho_s = \rho\frac{a}{a.d} = \rho/d \qquad (5\text{-}11)$$

Như vậy nếu bề dày d nhỏ ($d \le \frac{\ell}{2}$), ứng dụng (5-10) ta có

$$\rho_s = \frac{\rho}{d} = 4{,}532\frac{U}{I}\ (\Omega/\square) \qquad (5\text{-}12)$$

5.2.4. Phương pháp Van Der Paul

Phương pháp Van Der Paul là một phương pháp cải tiến từ phương pháp bốn mũi dò. Phương pháp này cho phép đo điện trở suất trên những tấm bán dẫn có hình dạng bất kỳ ví dụ như trên hình 5-7. Nếu chúng ta cho dòng chạy

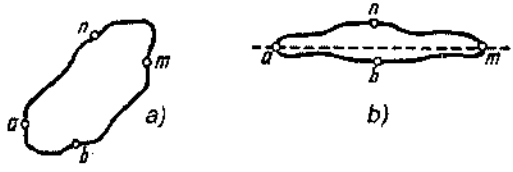
qua hai mũi dò a, b và đo hiệu điện thế giữa hai mũi dò m, n thì tỷ số U_{mn}/I_{ab} có thứ nguyên là điện trở và ký hiệu là $R_{ab,mn}$.

Bây giờ chúng ta cho dòng chạy qua hai mũi dò b, m và đo hiệu điện thế giữa hai mũi dò n, a ta được điện trở ký hiệu là $R_{bm,na}$. Điện trở suất của mẫu được tính theo công thức:

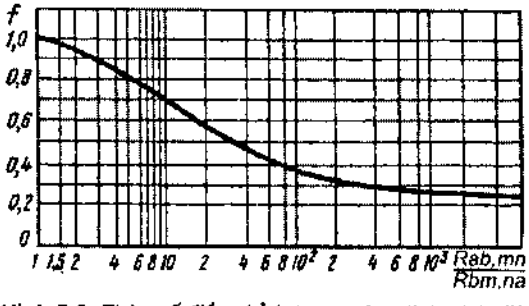
$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{ab,mn} + R_{bm,na}}{2} \cdot f \qquad (5\text{-}13)$$

trong đó d là bề dày tấm bán dẫn, f là thừa số điều chỉnh chỉ phụ thuộc vào tỷ số $R_{ab,mn}/R_{bm,na}$ như biểu diễn ở hình 5-8.

Phương pháp này cũng cho kết quả nhanh, nhưng sai số có thể đến cỡ 25%.



Hình 5-7: Hình dạng các mẫu đo theo phương pháp Van Der Paul: a- Với tiếp xúc bất kỳ, b- Với tiếp xúc đối xứng.



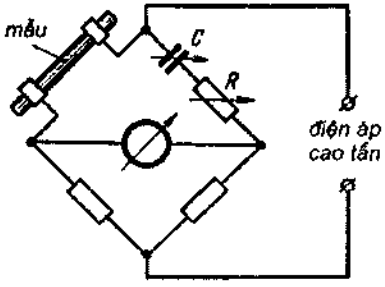
Hình 5-8: Thừa số điều chỉnh trong công thức tính điện trở suất bằng phương pháp Van Der Paul.

5.2.5. Các phương pháp không tiếp xúc

Các phương pháp đo độ dẫn điện không tiếp xúc dựa trên tác dụng của trường điện từ cao tần. Có hai cách đo độ dẫn điện không tiếp xúc thường dùng.

1. Phương pháp cầu

Sơ đồ của phương pháp này được biểu diễn trên hình 5-9. Mẫu đo được đưa vào một nhánh của mạch cầu cao tần dưới dạng một tụ điện. Thay đổi các giá trị R, C của cầu cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng của cầu. Khi đó giá trị điện trở cần đo sẽ bằng giá trị điện trở mẫu của cầu.

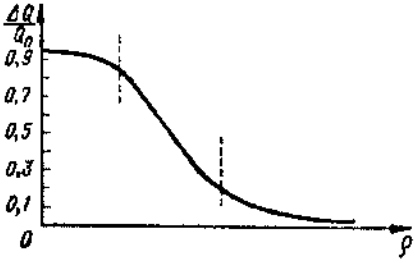


Hình 5-9: Sơ đồ phương pháp cầu đo điện trở suất không tiếp xúc.

2. Phương pháp đo độ phẩm chất Q của khung cộng hưởng

Độ phẩm chất của khung dao động là tỷ số giữa điện kháng của khung và điện trở thuần của nó. Sự thay đổi độ phẩm chất Q khi đưa mẫu bán dẫn vào khung dao động là do sự tăng tổn hao trong khung. Gia số của độ tổn hao cũng như sự thay đổi của độ phẩm chất tỷ lệ với điện trở suất của mẫu bán dẫn đưa vào khung dao động $\Delta Q \sim f(\rho)$.

Từ đó xác định ΔQ và căn cứ vào đường cong chuẩn của sự phụ thuộc ΔQ và ρ ta có thể xác định được ρ. Độ chính xác của phép đo, vì thế, phụ thuộc nhiều vào độ chính xác của đường cong chuẩn.



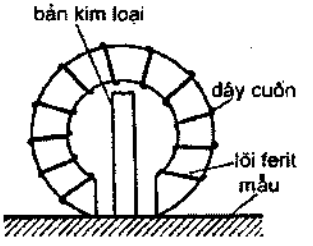
Hình 5-10: Đường cong chuẩn sử dụng trong phương pháp tụ điện đo điện trở suất không tiếp xúc.

Các phương án khác nhau của phương pháp xác định độ dẫn không tiếp xúc thường thể hiện ở cách đưa mẫu đo vào mạch đo. Mẫu đo có thể đưa vào mạch đo bằng hai cách: phương pháp tụ điện và phương pháp cuộn cảm.

- Phương pháp tụ điện thực hiện bằng cách đưa mẫu bán dẫn vào giữa hai má của tụ điện. Độ phẩm chất được đo bằng Q-met ở tần số nằm trong khoảng 30-50MHz. Đường cong chuẩn có dạng như ở hình 5-10.

- Phương pháp cuộn cảm được thực hiện bằng cách đưa mẫu bán dẫn vào trong lõi cuộn cảm. Phương pháp này thường được dùng để đo điện trở suất của bán dẫn nóng chảy trong ampul.

Ngoài ra người ta còn dùng một phương pháp khác, tạm gọi là phương pháp đưa mẫu vào khe từ như trình bày ở hình 5-11. Một hình xuyến bằng ferit được dùng làm lõi từ của cuộn cảm, lõi này được xẻ một khe có chiều rộng khe hở là L. Trong khe hở này còn đặt một bản bằng đồng mạ bạc để tăng tương tác giữa khung và mẫu đo. Khi cho mẫu tiếp cận với khe hở độ phẩm chất của khung sẽ thay đổi và điện trở suất của mẫu đo được xác định bằng đường cong chuẩn.



Hình 5-11: Sơ đồ phương pháp cuộn cảm đo điện trở suất không tiếp xúc.

Ngoài ra, người ta còn có thể đo độ dẫn điện bằng phương pháp không tiếp xúc bằng cách đưa mẫu đo vào các buồng cộng hưởng siêu cao tần (10^9Hz).

5.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ HẠT DẪN VÀ TẠP CHẤT

Nồng độ hạt dẫn liên quan đến độ dẫn điện (hay điện trở suất) như trong công thức (5-1), tuy nhiên nó không thể suy ra từ kết quả đo độ dẫn điện mà phải xác định bằng những phương pháp đo khác. Nồng độ hạt dẫn và nồng độ tạp chất thường được xem là đồng nhất với nhau, điều này chỉ thực sự đúng khi vật liệu được pha tạp đồng đều. Đối với vật liệu pha tạp không đồng đều thì nồng độ hạt dẫn và nồng độ tạp chất khác nhau đáng kể.

Trong phần này chúng ta sẽ nghiên cứu các phương pháp xác định nồng độ hạt dẫn cũng như nồng độ tạp chất. Có hai loại phương pháp đã được sử dụng: các phương pháp điện và các phương pháp quang.

Trong các phương pháp điện thì đáng chú ý các phương pháp sau:

- Phương pháp C-V
- Phương pháp hiệu ứng Hall.

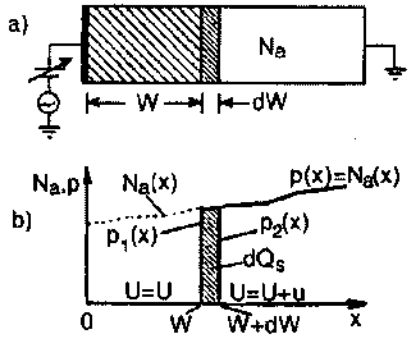
5.3.1. Phương pháp C-V

1. Chúng ta sẽ bắt đầu phương pháp C-V nói chung: phương pháp điện dung vi phân (differential capacitance) trên cấu trúc kiểu diode Schottky. Giả sử chúng ta có một phiến bán dẫn pha một loại tạp acceptor, $N_a(x)$ - nồng độ tạp phụ thuộc vào khoảng cách đến bề mặt x. Trên bề mặt phủ điện cực kim loại với thiên áp một chiều U và một nguồn xoay chiều u.

Với thiên áp U trên bề mặt bán dẫn có lớp nghèo (lớp điện tích địa phương - space-charge) bề dày W của lớp này phụ thuộc vào thiên áp theo (2-154). Với sơ đồ trên hình 5-12a điện dung vi phân (hay điện dung tín hiệu nhỏ) với thiên áp ngược U được định nghĩa là:

$$C = -\frac{dQ_s}{dU} \qquad (5\text{-}14)$$

Ở đây Q_s là điện tích của bán dẫn (trong lớp điện tích địa phương) dấu (-) ở đây nói lên rằng khi điện áp dương ở cực kim loại tăng lên thì điện tích âm của bán dẫn cũng tăng lên). Để xác định điện dung người ta dùng một nguồn xoay chiều u ($u(t) = u_0 \sin\omega t$ chẳng hạn) có tần số từ 10kHz đến



Hình 5-12: a- Diode Schottky với thiên áp ngược; b- Phân bố tạp acceptor và lỗ trống.

1MHz với biên độ $u_o \approx 10 \div 20mV$. Giả sử diode với thiên áp U cộng với u, khi u thay đổi một điện áp dương nào đó làm cho điện tích trên cực kim loại thay đổi một lượng điện tích dương dQ_m. Lượng điện tích dQ_m này phải được cân bằng bởi lượng điện tích trái dấu dQ_s trong bán dẫn, suy từ hình 5-12b ta có:

$$dQ_s = -e.S.N_a(W).dW \tag{5-15}$$

trong đó S là tiết diện ngang của phiến bán dẫn.

Từ (5-14) và (5-15) ta có:

$$C = -\frac{dQ_s}{dU} = eSN_a(W)\frac{dW}{dU} \tag{5-16}$$

ở đây chúng ta đã ngầm giả thiết N_a không đổi trong một khoảng nhỏ dW.

Điện dung của lớp nghèo khi diode có thiên áp ngược là:

$$C = \frac{\varepsilon_s\varepsilon_o S}{W} \tag{5-17}$$

Lấy đạo hàm $\frac{dC}{dU}$ từ (5-17), chú ý $\frac{dW}{dU}$ có thể tính được từ (5-16), ta có:

$$\frac{dC}{dU} = -\frac{\varepsilon_s\varepsilon_o S}{W^2}.\frac{dW}{dU} = -\frac{C^2}{\varepsilon_s\varepsilon_o S}.\frac{dW}{dU} = -\frac{C^3}{e\varepsilon_s\varepsilon_o S^2 N_a}$$

Từ đây ta rút ra được biểu thức tính nồng độ tạp chất N_a:

$$N_a = -\frac{C^3}{e\varepsilon_s\varepsilon_o S^2(dC/dU)} \tag{5-18}$$

hay

$$N_a = \frac{2}{e\varepsilon_s\varepsilon_o S^2 d(1/C^2)/dU} \tag{5-19}$$

chú ý: $d(1/C^2)/dU = -\left(\frac{2}{C^2}\right)dC/dU$.

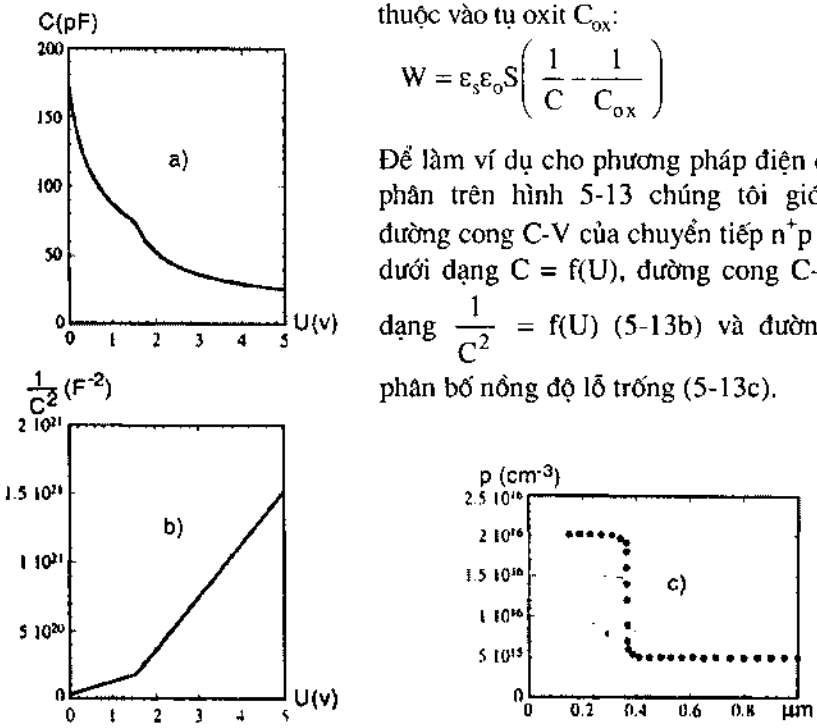
Sử dụng các công thức (5-18) hay (5-19) chúng ta có thể xác định được sự phân bố nồng độ tạp chất N_a. Từ đường cong (C-V) chúng ta tính được độ dốc dC/dU hay là từ đường cong $(\frac{1}{C^2} - U)$ tính độ dốc $d(\frac{1}{C^2})/dU$. Trong các công thức (5-18) và (5-19) diện tích tiết diện ngang S của diode có số mũ bằng 2 vì vậy cần xác định chính xác.

2. Biểu thức xác định sự phân bố nồng độ tạp chất (5-18) tìm được đối với cấu trúc diode Schottky hoàn toàn có thể ứng dụng cho cấu trúc chuyển tiếp P-N không đối xứng (chuyển tiếp P-N một phía) như P^+-N hay P-N^+ nếu phần pha tạp mạnh có nồng độ lớn hơn nồng độ phần pha tạp yếu khoảng 100 lần trở lên.

3. Cấu trúc diode MOS hay là tụ MOS (MOS-capacitor MOS-C) như ở hình 2-14 cũng có thể sử dụng để xác định sự phân bố nồng độ tạp chất. Tuy nhiên việc sử dụng tụ MOS gặp một số khó khăn liên quan đến ảnh hưởng của các trạng thái phân biên giữa lớp oxit và bán dẫn có thể bắt hạt dẫn, ảnh hưởng của quá trình phát sinh hạt dẫn không cơ bản và sự có mặt của một tụ do lớp oxit gây nên mắc nối tiếp với tụ lớp nghèo. Chính vì vậy bề dày lớp điện tích địa phương (lớp nghèo) trong bán dẫn phải được tính theo công thức phụ thuộc vào tụ oxit C_{ox}:

$$W = \varepsilon_s \varepsilon_o S\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_{ox}}\right) \qquad (5\text{-}20)$$

Để làm ví dụ cho phương pháp điện dung vi phân trên hình 5-13 chúng tôi giới thiệu đường cong C-V của chuyển tiếp n^+p (5-13a) dưới dạng C = f(U), đường cong C-V dưới dạng $\frac{1}{C^2}$ = f(U) (5-13b) và đường cong phân bố nồng độ lỗ trống (5-13c).

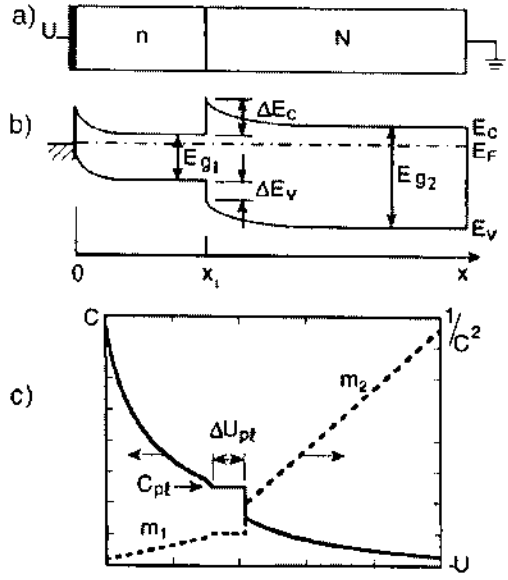


Hình 5-13: *a- Đường cong C-V dạng C = f(U); b- Đường cong C-V dạng $1/C^2$ = f(U); c- Phân bố tạp chất.*

4. Phương pháp điện dung vi phân cũng là một công cụ hiệu quả để nghiên cứu chuyển tiếp dị chất, ví dụ để xác định các bước nhảy bờ vùng ΔE_c và ΔE_v. Các bước nhảy bờ vùng này có thể được xác định bằng phương pháp hấp thụ hồng ngoại hay phương pháp phổ quang phát xạ, tuy nhiên những phương pháp này khá phức tạp và độ chính xác không cao lắm.

Phương pháp C-V cho phép xác định ΔE_c và ΔE_v dễ dàng nhất đối với các chuyển tiếp dị chất n-N hay p-P, ở đây các ký tự n, p dùng để chỉ bán dẫn vùng cấm hẹp hơn; N, P dùng để chỉ các bán dẫn vùng cấm rộng hơn.

Để nghiên cứu một chuyển tiếp, ví dụ loại n-N, người ta tạo nên một diode Schottky như ở hình 5-14a với sơ đồ vùng năng lượng ở hình 5-14b. Trên hình 5-14c là hai đường cong C-V, đường thứ nhất bên trái là C = f(U); đường thứ hai bên phải (đứt nét) là $\frac{1}{C^2}$ = f(U). Phân bố tạp chất trong vật liệu được xác định bằng độ dốc m_1 và m_2.



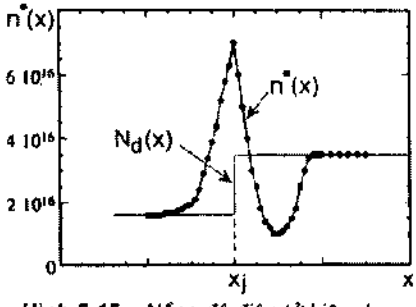
Hình 5-14: a- Cấu trúc diode Schottky chuyển tiếp n-N
b- Sơ đồ vùng năng lượng;
c- Các đường C-V.

Trên hình 5-14c, C_{pl} (plateau capacitance) liên quan đến bề dày phần bán dẫn vùng cấm hẹp và ΔU_{pl} (plateau voltage) liên quan đến bước nhảy bờ vùng (band offset). Đường cong C-V đưa đến một gía trị nồng độ điện tử hiệu dụng n^*, giá trị này thường khác với giá trị thực của nồng độ điện tử hay từ nồng độ tạp. Điều này cũng giống như trong trường hợp dùng phương pháp C-V thông thường. Người ta đã tính toán được biểu thức giá trị bước nhảy ΔE_c:

$$\Delta E_c = \frac{e^2}{\varepsilon_s \varepsilon_o} \int_0^{\infty} \left[N_d(x) - n^*(x) \right](x - x_j)dx - kT\ln\left[\frac{n_2 / N_{c2}}{n_1 / N_{c1}}\right] \quad (5\text{-}21)$$

trong đó n_1, n_2 là nồng độ điện tử tự do trong phần 1 (lớp epitaxy) và phần 2 (đế), N_{c1} và N_{c2} là mật độ trạng thái hiệu dụng của vùng dẫn của phần 1 và phần 2, x_j là vị trí phân biên của chuyển tiếp n-N.

Trên hình 5-15 biểu diễn nồng độ điện tử hiệu dụng n^* trong chuyển tiếp (n-GaAs / N-AlGaAs). Từ những số liệu thực nghiệm người ta tính được $\Delta E_c = 0{,}248eV$. Ở đây người ta giả thiết nồng độ tạp chất N_d thay đổi một cách đột biến như ở hình 5-15, giá trị x_j cũng được giả thiết từ điều kiện thực nghiệm.



Hình 5-15: Nồng độ điện tử hiệu dụng trong chuyển tiếp (n-AaAs / N-AlGaAs).

5.3.2. Phương pháp hiệu ứng Hall

1. Phương pháp hiệu ứng Hall là phương pháp thông dụng để xác định nồng độ hạt dẫn n. Chúng ta biết rằng đối với bán dẫn chứa một loại tạp chất (ví dụ donor) thì:

$$R_H = \frac{A_n}{n.e} \tag{5-22}$$

trong đó A_n là nhân tố Hall phụ thuộc vào cơ chế tán xạ của điện tử. Nếu chúng ta đồng thời xác định được độ dẫn điện của mẫu σ, ta có thể xác định được độ linh động của hạt dẫn:

$$\mu_H = R_H.\sigma \tag{5-23}$$

trong đó μ_H gọi là độ linh động Hall phụ thuộc cơ chế tán xạ hạt dẫn.

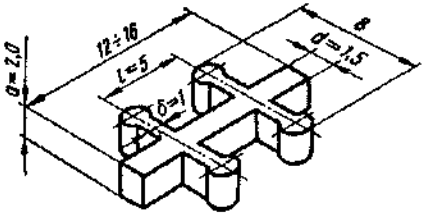
Trong một vùng nhiệt độ khá rộng và nồng độ tạp chất khá rộng giá trị của nhân tố Hall gần bằng 1, vì thế ta có thể viết:

$$R_H = \frac{1}{en} \tag{5-24}$$

Mẫu đo hiệu ứng Hall được gia công có dạng như ở hình 5-16, còn sơ đồ nguyên lý mạch đo được trình bày ở hình 5-17. Ở đây có bố trí nhiều hệ công tắc để: thay đổi nguồn nuôi (S_1), thay đổi điện trở phụ trong mạch cung cấp dòng điện (S_3), đảo chiều phép đo (S_2). Dòng điện có thể đo bằng cách

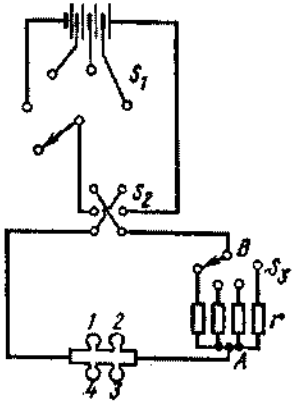
đo hiệu điện thế trên điện trở phụ (giữa hai điểm A và B). Hiệu điện thế trên điện trở phụ cũng như hiệu điện thế Hall có thể đo bằng chế độ điện kế (nhờ electrometer) hoặc chế độ điện thế kế.

Khi điện trở suất của mẫu nhỏ hơn $10^3\Omega$.cm, từ trường dùng trong phép đo có giá trị cảm ứng từ B cỡ 0,5T.



Hình 5-16: Hình dạng mẫu đo hiệu ứng Hall.

Trong phép đo hằng số Hall cần lưu ý tránh những ảnh hưởng của các yếu tố có thể làm sai lệch kết quả, như các hiệu ứng nhiệt điện, hiệu ứng từ nhiệt. Rất nhiều những hiệu ứng này phụ thuộc vào chiều dòng điện và chiều từ trường. Vì vậy người ta tiến hành bốn phép đo với hai chiều dòng điện qua mẫu và chiều từ trường khác nhau, sử dụng bốn công tắc Hall (1, 2, 3, 4 trên hình 5-17).



Hình 5-17: Sơ đồ nguyên lý đo hiệu ứng Hall: 1,4- các tiếp xúc.

Để xác định độ dẫn σ người ta đo hiệu điện thế $U_\sigma^{1,2}$ và $U_\sigma^{3,4}$:

$$U_\sigma^{1,2} = \frac{1}{2}\left[\, U_\sigma^{1,2}(+I) + U_\sigma^{1,2}(-I) \,\right]$$

$$U_\sigma^{3,4} = \frac{1}{2}\left[\, U_\sigma^{3,4}(+I) + U_\sigma^{3,4}(-I) \,\right]$$

rồi lấy trung bình

$$U_\sigma = \frac{1}{2}\left[\, U_\sigma^{1,2} + U_\sigma^{3,4} \,\right]$$

Từ đây tính được ρ theo công thức:

$$\rho = \frac{U_\sigma.a.d}{I.\ell.K} \qquad (5\text{-}25)$$

trong đó, a, d, ℓ là kích thước mẫu, K là hệ số hiệu chính phụ thuộc hình dạng và kích thước mẫu:

$$K = 1 - \frac{2\sqrt{S}}{\pi\ell}\left[\, \mathrm{arctg}\frac{1}{\gamma} + \frac{\gamma^2}{2}\ln\frac{\gamma^2}{\gamma^2+1} \,\right] \qquad (5\text{-}27)$$

với $\gamma = \frac{a}{\sqrt{S}}$ và S tiết diện ngang của mẫu (bằng a.d). Với mẫu như ở hình 5-16 nếu a = 2mm, d = 1,5mm, ℓ = 5mm, K có giá trị cỡ 0,96.

Để xác định hằng số Hall R, người ta cũng xác định giá trị trung bình U_H:

$$U_H = \frac{1}{2}\left(U_H^{1,3} + U_H^{2,4} \right)$$

trong đó các giá trị $U_H^{1,3}$ và $U_H^{2,4}$ cũng là những giá trị trung bình của bốn phép đo, ví dụ:

$$U_H^{1,3} = \frac{1}{4}\left[U_H^{1,3}(+I,+B) + U_H^{1,3}(-I,-B) + U_H^{1,3}(-I,+B) + U_H^{1,3}(+I,-B) \right]$$

Từ đây ta có hằng số Hall-R_H trong trường hợp bán dẫn chứa một loại tạp:

$$R_H = \frac{U_H.d}{I.B} \qquad (5\text{-}27)$$

$$n = \frac{1}{R_H.e}; \qquad \mu_H = \frac{R_H}{\rho}$$

2. Trong trường hợp mẫu đo có hình dạng bất kỳ, như ở hình (5-7b), hằng số Hall có thể xác định bằng phương pháp Van Der Paul. Nếu cho dòng điện chạy qua a, n và đo U_H giữa hai cực b và m thì hằng số Hall có dạng:

$$R_H = \frac{U_H^{b,m}.d}{I.B} f \qquad (5\text{-}28)$$

trong đó f là một hàm hiệu chỉnh phụ thuộc vào bề dày d.

3. Trong trường hợp bán dẫn riêng thì hằng số Hall R_{Hi} có dạng:

$$R_{Hi} = \frac{1}{n_i e}.\frac{1-b}{1+b} \qquad (5\text{-}29)$$

với: $$b = \left| \frac{\mu_n}{\mu_p} \right|$$

Mặt khác ta lại có: $$n_i = (N_c.N_v)^{1/2}.e^{\frac{-\Delta E_g}{2kT}}$$

Từ các số liệu này ta có thể xác định được ΔE_g và b.

4. Bài toán sẽ phức tạp hơn khi trong chất bán dẫn có hai loại tạp chất acceptor với nồng độ N_a và donor với nồng độ N_d. Để xác định được riêng biệt từng giá trị N_d và N_a, chúng ta dùng công thức nồng độ điện tử ở nhiệt độ thấp khi có hai loại tạp (xem 2-45):

$$n = \frac{N_d - N_a}{2N_a}.N_c.e^{\frac{-\Delta E_d}{kT}} = \frac{N_d - N_a}{N_a}.K \qquad (5\text{-}30)$$

trong đó:

$$K = \frac{N_C}{2}.e^{\frac{-\Delta E_d}{kT}}$$

Từ đây chúng ta thấy để xác định riêng biệt N_d và N_a, chúng ta chỉ cần xác định giá trị nồng độ điện tử ở nhiệt độ cao khi mà:

$$n = n_1 = N_d - N_a$$

và ở nhiệt độ thấp khi mà nồng độ điện tử được tính theo công thức (5-30), nghĩa là:

$$n = n_2 = \frac{N_d - N_a}{N_a}.K \qquad (5\text{-}31)$$

Từ hai phương trình trên ta dễ dàng tính được:

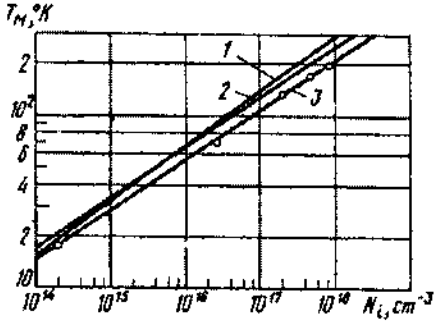
$$N_a = K.\frac{n_1}{n_2} \qquad (5\text{-}32)$$

$$N_d = n_1\left(1 + \frac{K}{n_2}\right) \qquad (5\text{-}33)$$

Nhưng để xác định N_a, N_d ta lại còn phải xác định K vì thế trên thực tế người ta xác định đường cong phụ thuộc vào nhiệt độ của nồng độ điện tử n(T). Theo góc nghiêng của đường thẳng ln(n(T)) = f(1/T) ở vùng nhiệt độ thấp ta có thể xác định được ΔE_d và từ đó tính giá trị K. Ví dụ đối với Ge ta phải nghiên cứu vùng nhiệt độ từ 4,2K đến 300K, đối với Si phải nghiên cứu vùng nhiệt độ từ 20K đến 300K.

Phương pháp trên đây chỉ sử dụng được khi nồng độ tạp chất nhỏ, khoảng cách giữa các nguyên tử tạp chất trong tinh thể lớn và vì thế chúng chưa tương tác với nhau và chúng ta có thể nói đến một giá trị ΔE_d nhất định. Khi nồng độ tạp chất tăng lên cao, các nguyên tử tạp chất tác dụng với nhau, tạo thành một vùng tạp chất tiếp giáp với các vùng cho phép. Trong trường hợp này chúng ta không thể nói đến một giá trị ΔE_d nhất định và phương pháp

xác định riêng biệt N_d và N_a không dùng được. Trong trường hợp này người ta có thể sử dụng sự phụ thuộc của độ linh động hạt dẫn vào nhiệt độ để xác định riêng biệt N_d và N_a một cách gần đúng. Chúng ta biết rằng trong vùng nhiệt độ thấp độ linh động của hạt dẫn do cơ chế tán xạ trên các ion quyết định và giảm xuống khi nhiệt độ giảm; trong vùng nhiệt độ cao độ linh động của hạt dẫn do cơ chế tán xạ trên phonon quyết định, nó giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên nghĩa là đồ thị linh động phụ thuộc vào nhiệt độ có một cực đại.



Hình 5-18: Sự phụ thuộc của nhiệt độ ứng với độ linh động cực đại vào nồng độ ion tạp chất: 1,2- các đường cong tính toán được theo một số lý thuyết; 3- đường cong thực nghiệm đối với Ge loại n.

Độ linh động của hạt dẫn đạt giá trị cực đại ở một nhiệt độ T_M nhất định, nhiệt độ T_M phụ thuộc vào nồng độ ion N_i trong chất bán dẫn. Khi nồng độ N_i tăng lên T_M tăng lên như biểu diễn ở hình 5-18 đối với Ge loại n. Như vậy từ đồ thị tính toán và thực nghiệm trên hình 5-18 chúng ta có thể xác định được giá trị N_i và ta biết:

$$N_i = N_d^+ + N_a^- = (n_o + N_a) + N_a$$

$$\rightarrow N_i = n_o + 2N_a$$

Trong đó n_o là nồng độ hạt dẫn xác định được bằng phương pháp Hall. Khi đo hiệu ứng Hall ở nhiệt độ T = 300K ta lại có:

$$n_o = N_d - N_a$$

Từ hai phương trình này ta xác định được N_d và N_a riêng biệt qua n_o xác định bằng hiệu ứng Hall và N_i xác định từ đồ thị $T_M = f(N_i)$.

Đối với Si và Ge phương pháp này gặp khó khăn trong việc xây dựng đường cong chuẩn $T_M = f(N_i)$.

Đối với GaAs loại n đại lượng ΔE_d rất nhỏ, cỡ 0,001 eV, nên có thể xem như không tồn tại các trạng thái định xứ với ΔE_d phân biệt rõ ràng nên chỉ có một phương pháp duy nhất để xác định riêng biệt N_d và N_a là phương pháp đánh giá độ linh động của hạt dẫn như trình bày trên đây.

5.3.3. Các phương pháp quang

Nồng độ tạp chất cũng như nồng độ hạt dẫn có ảnh hưởng đến đặc trưng và tính chất quang học vì vậy chúng có thể được xác định bằng một số phương pháp quang:

1. Phương pháp cộng hưởng plasma

Trong mục (2-6) chúng ta đã đưa ra biểu thức của hệ số phản xạ:

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \qquad 5\text{-}34$$

trong đó n_1 trong thực tế là chỉ số khúc xạ (chiết suất), $n_2 = \frac{c}{2\omega}\alpha$ tạm gọi là hệ số suy giảm (extinction coefcicient). Hệ số phản xạ của bán dẫn cao trong vùng sóng ngắn, có xu hướng đạt đến một giá trị không đổi sau đó thay đổi một cách bất thường trong vùng sóng dài hơn. Đầu tiên nó giảm đến một cực tiểu rồi đột ngột tăng lên đến 1. R tiến tới giá trị 1 khi tần số của photon ν_{pht} tiến đến giá trị ν_p - tần số cộng hưởng plasma. Tần số cộng hưởng plasma liên quan đến bước sóng cộng hưởng plasma λ_p.

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{2\pi c}{e}\sqrt{\frac{\varepsilon_s \varepsilon_o m^*}{n}} \qquad (5\text{-}35)$$

trong đó n là nồng độ hạt dẫn tự do trong bán dẫn, m^* là khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn.

Về nguyên tắc nếu xác định được λ_p ta có thể xác định được n, nồng độ hạt dẫn. Tuy nhiên bước sóng cộng hưởng plasma λ_p thường khó xác định bởi vì giá trị bước sóng cộng hưởng không rõ rệt. Vì vậy nồng độ hạt dẫn được xác định thông qua bước sóng cực tiểu λ_{min} tại đó hệ số phản xạ cực tiểu, $\lambda_{min} < \lambda_p$. Nồng độ hạt dẫn liên quan đến λ_{min} theo công thức:

$$n = (A\lambda_{min} + C)^B \qquad (5\text{-}36)$$

trong đó A, B và C là các hằng số cho trong "ASTM standart F398-82". Phương pháp này hiệu quả trong trường hợp nồng độ hạt dẫn lớn (cỡ 10^{18}, 10^{19} cm^{-3}).

2. Phương pháp xác định hệ số hấp thụ do hạt dẫn tự do

Trong mục (2-6) chúng ta đã có công thức hệ số hấp thụ do hạt dẫn tự do (xem (2-244)):

$$\alpha_{fc} = \frac{e^3\lambda^2 n}{4\pi^2\varepsilon_o C^3 \tilde{n}.m^{*2}.\mu_n} \qquad (5\text{-}37)$$

Thay giá trị của các hằng số vật lý ta có:

$$\alpha_{fc} = 5{,}27.10^{-17}.\ \frac{\lambda^2 n}{\tilde{n}(m^*/m)^2.\mu_n} \qquad (5\text{-}38)$$

Từ đây ta thấy rằng λ càng lớn thì α_{fc} càng lớn, tuy nhiên khi tiến hành phép đo cần tránh các giá trị λ ứng với sự hấp thụ của tạp chất hay của mạng tinh thể. Ví dụ trong silic hấp thụ của oxy tại $\lambda = 9{,}05\mu m$, của carbon ở $\lambda = 16{,}47\mu m$, hấp thụ do mạng tinh thể ở lân cận $\lambda = 16\mu m$...

Đối với silic người ta dùng các công thức cụ thể:

$$\alpha_{fc,n} = 10^{-18}\lambda^2 n; \quad \alpha_{fc,p} = 2{,}7.10^{-18}\lambda^2 p \qquad (5\text{-}39)$$

trong đó n và p là nồng độ điện tử và lỗ trống (tương ứng) tính bằng (cm^{-3}), λ tính bằng (μm).

Đối với GaAs loại n người ta dùng công thức:

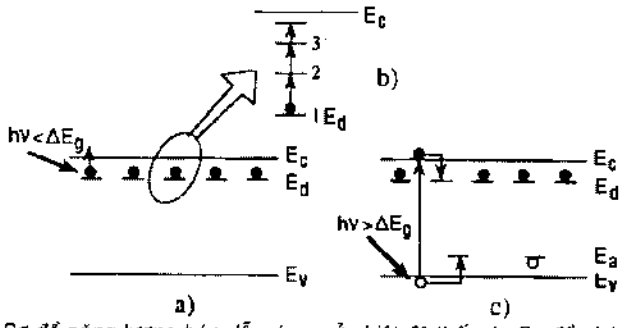
$$\alpha_{fc}\ (\lambda = 1{,}5\mu m) = 0{,}84 + 4.10^{-18}n$$

$$\alpha_{fc}\ (\lambda = 0{,}9\mu m) = 61 - 6{,}5.10^{-18}n \qquad (5\text{-}40)$$

Phương pháp hệ số hấp thụ do hạt dẫn được dùng hiệu quả chỉ cho các trường hợp n lớn hơn 10^{17} cm^{-3}, vì khi n nhỏ hơn thì α_{fc} thường quá nhỏ khó xác định.

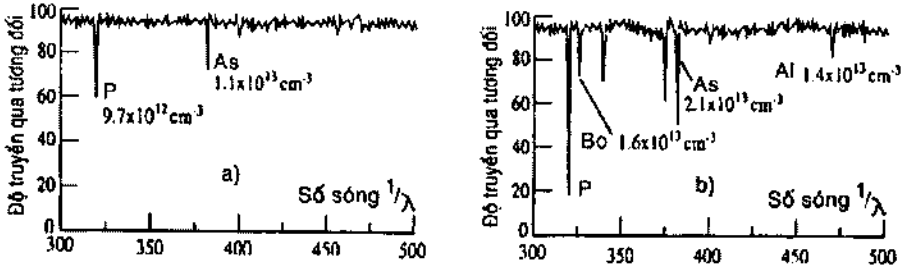
3. Phương pháp phổ hồng ngoại

Khảo sát phổ hồng ngoại của bán dẫn để xác định nồng độ tạp chất là nội dung của phương pháp này. Quang phổ hồng ngoại liên quan đến sự kích thích chuyển mức của điện tử (hay lỗ trống) từ trạng thái cơ bản lên các trạng thái kích thích. Giả sử ta xét bán dẫn loại n biểu diễn ở hình 5-19a. Ở nhiệt độ thấp gần như tất cả điện tử bị "đông cứng" ở trạng thái cơ bản donor (E_d), điện tử trên vùng dẫn gần như không có $n_o \approx 0$. Mức năng lượng cơ bản và các mức kích thích của donor được phóng to và biểu diễn ở hình 5-19b.



Hình 5-19: *a- Sơ đồ năng lượng bán dẫn donor ở nhiệt độ thấp; b- Sơ đồ phóng đại các mức năng lượng kích thích của nguyên tử donor; c- Sơ đồ năng lượng bán dẫn bù trừ $N_d > N_a$.*

Với photon có năng lượng $h\nu \leq (E_c - E_d)$ đọi vào mẫu có thể xảy ra quá trình hấp thụ: điện tử từ mức donor cơ bản chuyển mức lên vùng dẫn gây ra một dải hấp thụ liên tục, điện tử cũng có thể từ mức donor cơ bản chuyển mức lên một mức donor kích thích gây nên một đỉnh hấp thụ nhọn trong phổ truyền qua. Để làm ví dụ, trên hình (5-20a) trình bày phổ truyền qua của silic có chứa photpho, arsen. Bằng các giải pháp tăng cường độ nhạy của phổ hồng ngoại người ta có thể xác định được nồng độ tạp chất rất thấp (cỡ $5.10^{11}cm^{-3}$). Phương pháp hiệu ứng Hall cũng có thể xác định được hàm lượng tạp chất tương đương như vậy nhưng phương pháp quang học đơn giản hơn vì đó là phương pháp không tiếp xúc.



Hình 5-20: *a- Phổ truyền qua của Si khi không có bức xạ nền; b- Phổ truyền qua của Si khi có bức xạ nền với $h\nu > \Delta E_g$.*

Chúng ta biết rằng hầu như tất cả các phương pháp điện chỉ có thể xác định nồng độ hạt dẫn đã bù trừ $n = N_d - N_a$ trong bán dẫn loại n. Phương pháp phổ

hồng ngoại như vừa trình bày cũng chỉ có thể xác định nồng độ hạt dẫn đã bù trừ (N_d - N_a), bởi vì ngay ở nhiệt độ thấp cũng chỉ có n = (N_d - N_a) điện tử bị "đông cứng" ở trạng thái cơ bản donor. Tất cả các trạng thái acceptor đều bị điền đầy bởi điện tử từ trạng thái donor. Tuy nhiên chúng ta cũng có thể xác định được nồng độ tạp chất acceptor N_a. Để có thể xác định được cả N_d và N_a người ta phải dọi vào mẫu bức xạ nền có năng lượng photon $h\nu > \Delta E_g$. Một số cặp điện tử, lỗ trống dư phát sinh bởi bức xạ nền (với $h\nu > \Delta E_g$) đó sẽ bị bắt giữ bởi các ion donor và acceptor, nghĩa là tất cả các nguyên tử donor và acceptor đều trở về trạng thái trung hoà điện như trình bày ở hình 5-19c. Bây giờ nếu dọi bức xạ hồng ngoại bước sóng dài vào mẫu, bức xạ hồng ngoại sẽ kích thích các điện tử lên các trạng thái donor kích thích và các lỗ trống đến các trạng thái acceptor kích thích. Trên hình 5-20 biểu diễn phổ truyền qua của Si trong hai trường hợp: 5-20a khi không có chiếu bức xạ nền (với $h\nu > \Delta E_g$) và 5-20b khi có chiếu bức xạ nền.

Phổ hồng ngoại không những là phương pháp xác định một cách định tính loại tạp chất mà còn là phương pháp định lượng nồng độ tạp chất khá chính xác.

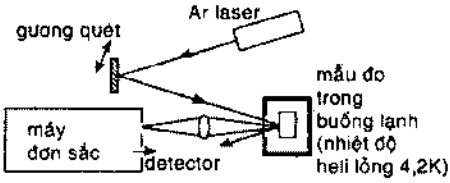
4. Phương pháp huỳnh quang

Quang huỳnh quang photo luminescence (PL) là một phương pháp xác định nồng độ tạp chất khá hiệu quả. Quang huỳnh quang dựa trên sự tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống bằng cách chiếu bức xạ và tiếp theo là quá trình tái hợp bức xạ phát xạ ra các photon. Cường độ bức xạ tái hợp tỷ lệ với nồng độ tạp chất. Chỉ có các quá trình tái hợp bức xạ mới phát xạ photon, còn tái hợp không bức xạ không được ghi nhận và bị loại khỏi tín hiệu huỳnh quang.

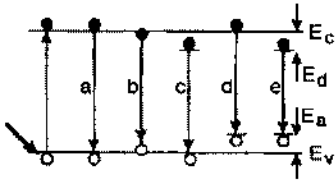
Phương pháp huỳnh quang cho phép nhận biết loại tạp chất rất chính xác vì độ phân giải năng lượng của phổ huỳnh quang rất cao. Tuy nhiên việc xác định nồng độ tạp chất có nhiều khó khăn hơn đó là vì rất khó tìm ra chính xác mối tương quan giữa cường độ vạch phổ ứng với tạp chất và nồng độ tạp chất đó. Sở dĩ như vậy là vì song song với tái hợp bức xạ liên quan đến chuyển mức tạp chất nông còn có tái hợp không bức xạ thông qua các tâm sâu và các trạng thái bề mặt, mà nồng độ các tâm tái hợp này lại thay đổi theo các mẫu khác nhau.

Khó khăn này có thể vượt qua bằng cách xác định các vạch phổ huỳnh quang trong cả hai mẫu: mẫu tinh khiết (intrinsic) và mẫu chứa tạp chất (extrinsic).

Sơ đồ phổ kế huỳnh quang được biểu diễn ở hình 5-21. Ở đây ánh sáng laser có năng lượng photon $h\nu > \Delta E_g$ được dọi vào mẫu làm phát sinh các cặp điện tử - lỗ trống, sau đó chúng tái hợp theo một số cơ chế khác nhau. Tái hợp gây ra bức xạ photon là tái hợp bức xạ. Năng lượng photon phụ thuộc



Hình 5-21: Sơ đồ bố trí phổ kế huỳnh quang.



Hình 5-22: Sơ đồ các chuyển mức huỳnh quang

vào quá trình bức xạ được biểu diễn ở hình 5-22, ở đây biểu diễn 5 quá trình chuyển mức thường gặp trong huỳnh quang của bán dẫn:

(a) Tái hợp vùng - vùng thường xảy ra mạnh ở nhiệt độ phòng, ở nhiệt độ thấp xác suất tái hợp không cao.

(b) Tái hợp exciton tự do (FE), exicton có thể chuyển động tự do trong tinh thể.

(c) Tái hợp exiton liên kết (bound exciton - BE) cấu tạo từ một lỗ trống tự do với một donor trung hoà thành một ion exciton tích điện dương (positively charged excitonic ion, BE-D)

(d) Tái hợp exciton liên kết (BE) cấu tạo từ một điện tử tự do với một lỗ trống trên acceptor trung hoà thành một ion exciton tích điện dương (BE-A).

(e) Tái hợp giữa điện tử của donor trung hoà và lỗ trống của acceptor trung hoà (D-A recombination).

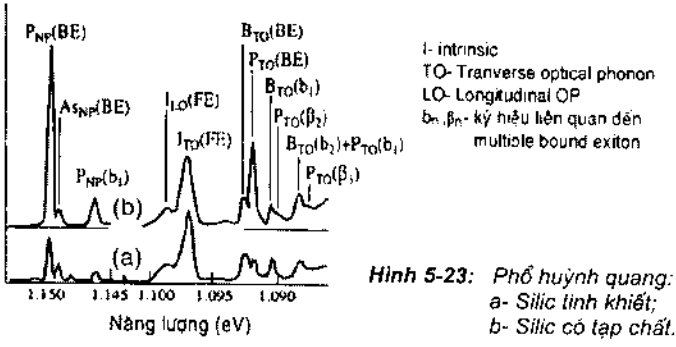
Năng lượng photon trong trường hợp này là:

$$h\nu = \Delta E_g - (\Delta E_d + \Delta E_a) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_s\varepsilon_o r}$$

trong đó r là khoảng cách giữa donor và acceptor.

Trên hình 5-23 biểu diễn phổ huỳnh quang của silic tinh khiết (5-23a) và phổ huỳnh quang silic có chứa tạp chất (5-23b). Tỷ số $X_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$ tỷ lệ với nồng độ tạp chất X, ở đây $X_{TO}(BE)$ là cường độ của vạch phổ tái hợp của exciton liên kết với tạp chất X có sự tham gia của phonon quang học phân cực ngang (transvers optic phonon), $I_{TO}(FE)$ là cường độ của vạch phổ tái

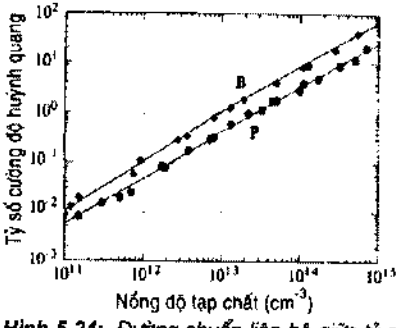
hợp exciton tự do trong bán dẫn intrinsic có sự tham gia của phonon quang học phân cực ngang - TO.



Hình 5-23: Phổ huỳnh quang:
a- Silic tinh khiết;
b- Silic có tạp chất.

Trên hình 5-24 biểu diễn đường cong chuẩn liên hệ giữa tỷ số cường độ huỳnh quang và nồng độ tạp chất đối với B và P trong Si.

Để kết luận phần này cần phải nhấn mạnh rằng để xác định loại tạp chất, nồng độ tạp chất còn có một số phương pháp nữa ví dụ như phương pháp khối phổ kế ion thứ cấp (secondary ion mass spectrometry), phương pháp tán xạ ngược Rutherford (Rutherford backscattering).



Hình 5-24: Đường chuẩn liên hệ giữa tỷ số cường độ huỳnh quang và nồng độ tạp chất.

5.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐỘ LINH ĐỘNG CỦA HẠT DẪN

Độ linh động của hạt dẫn cũng là một thông số quan trọng của bán dẫn, vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến đáp ứng tần số (frequency response) và đáp ứng thời gian (time response). Người ta sử dụng một số khái niệm độ linh động có đôi chút khác nhau, chúng ta có thể kể ra đây các khái niệm khác nhau đó:

- Độ linh động cơ bản là độ linh động vi mô được tính từ những khái niệm cơ bản và mô tả độ linh động của hạt dẫn trong vùng năng lượng tương ứng của nó, điện tử trong vùng dẫn, lỗ trống trong vùng hoá trị.

- Độ linh động theo độ dẫn (conductivity mobility) được suy ra từ biểu thức độ dẫn hay điện trở suất xác định bằng thực nghiệm.

- Độ linh động Hall (Hall mobility) được xác định từ hiệu ứng Hall; nó khác với độ linh động theo độ dẫn bởi nhân tố Hall (Hall factor) A_n, A_p phụ thuộc vào cơ chế tán xạ của hạt dẫn (xem 5-22, 5-23), (A_n, A_p thường lớn hơn 1 một ít, ví dụ khi tán xạ trên ion A = 1,93, khi tán xạ trên phonon A = 1,18).
- Độ linh động cuốn (drift mobility) là độ linh động của hạt dẫn đo được khi hạt dẫn không cơ bản (minority) chuyển động cuốn trong điện trường.

Ngoài ra còn một số khái niệm độ linh động liên quan đến chuyển động của hạt dẫn trong những điều kiện đặc biệt của linh kiện hay trong những hiệu ứng vật lý khác nhau như:

- Độ linh động hiệu dụng trong MOSFET,
- Độ linh động hạt dẫn cơ bản,
- Độ linh động hạt dẫn không cơ bản,
- Độ linh động từ điện trở.

5.4.1. Xác định độ linh động theo độ dẫn

Có thể xác định độ linh động từ công thức tính độ dẫn điện:

$$\sigma = e(n\,\mu_n + p\mu_p) \qquad (5\text{-}41)$$

Đối với bán dẫn loại p ta có p >> n và độ linh động của lỗ trống μ_p được tính bằng:

$$\mu_p = \frac{\sigma}{ep} = \frac{1}{e\rho p} \qquad (5\text{-}42)$$

Đo độ dẫn điện và nồng độ lỗ trống ta dễ dàng xác định độ linh động của lỗ trống. Như vậy để xác định độ linh động theo độ dẫn ta chỉ cần xác định nồng độ hạt dẫn cơ bản và độ dẫn hoặc điện trở suất.

5.4.2. Độ linh động Hall

Độ linh động Hall được định nghĩa theo công thức (5-23):

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} = R_H.\sigma \qquad (5\text{-}43)$$

Để hiểu rõ định nghĩa này chúng ta xét thí nghiệm hiệu ứng Hall như ở hình (2-4). Nội dung của hiệu ứng Hall là: khi cho dòng điện I chạy qua mẫu theo trục x, cho từ trường B tác dụng theo trục y, người ta đo được U_H theo trục z.

Nghĩa là theo trục z ta có điện trường ε_z:

$$\varepsilon_z = \frac{U_H}{c} = R_H\left[\vec{B}.\vec{J}\right] \quad \rightarrow \quad R_H = \frac{\varepsilon_z}{B.J} = \frac{U_H b}{I.B}$$

Hiệu ứng Hall được giải thích như sau: khi không có từ trường, hạt dẫn về trung bình chuyển động song song với trục x, theo trục z điện trường bằng 0; Khi có từ trường B theo trục y, do từ trường tác dụng nên hạt dẫn bị lệch theo trục z, làm cho một mặt giới hạn theo trục z thừa điện tích của hạt dẫn, mặt kia thiếu loại điện tích đó dẫn đến phát sinh điện trường ε_z. Điện trường ε_z tác dụng vào hạt dẫn, khi đó hạt dẫn lại chuyển động song song với trục x, điều kiện này đạt được khi

$$e\varepsilon_z + e[\vec{v}_d \times \vec{B}] = 0 \rightarrow \varepsilon_z = -[\vec{v}_d \times \vec{B}]$$

trong đó $\vec{v}_d$ là vận tốc cuốn của hạt dẫn. Thay giá trị $\vec{v}_d = \mu\vec{\varepsilon}$ ta có:

$$\varepsilon_z = -\mu[\vec{\varepsilon} \times \vec{B}]$$

Theo định nghĩa $\varepsilon_z = R_H[\vec{B} \times \vec{J}] = -R_H\sigma[\vec{\varepsilon} \times \vec{B}]$

So sánh hai biểu thức ta có:

$$\mu_H = R_H\sigma = \frac{R_H}{\rho}$$

Ở đây độ linh động xác định thông qua hằng số Hall nên được gọi là độ linh động Hall μ_H.

Vậy để xác định độ linh động Hall người ta xác định hằng số Hall R_H và độ dẫn (hay điện trở suất của mẫu). Trong mục (5.3.2) phương pháp hiệu ứng Hall được dùng để xác định nồng độ hạt dẫn thông qua việc xác định hằng số Hall (ví dụ đối với bán dẫn donor):

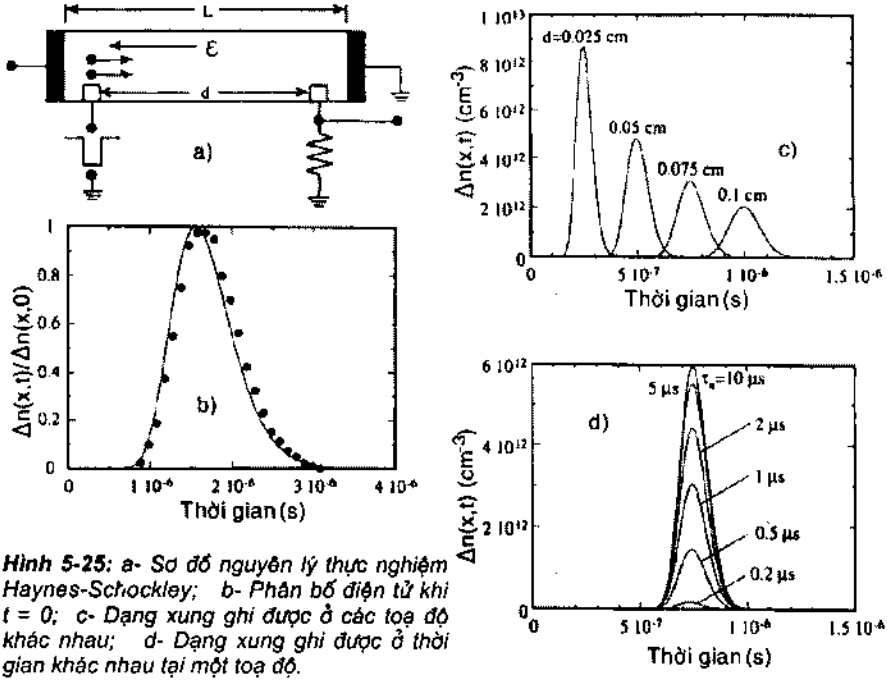
$$R_H = \frac{A_n}{n.e} \quad \rightarrow \quad \mu_{Hn} = A_n\mu_n.$$

Ở đây mẫu đo được bố trí thêm các công tắc Hall để có thể xác định độ dẫn (hay điện trở suất của mẫu). Cũng có thể tiến hành đo điện trở suất bằng những phép đo khác chính xác hơn.

5.4.3. Phương pháp thời gian bay đo độ linh động cuốn

Phương pháp thời gian bay để đo độ linh động cuốn (time-of-flight drift mobility) của hạt dẫn không cơ bản lần đầu tiên được tiến hành trong thí nghiệm của Haynes-Schockley. Sơ đồ nguyên lý của thí nghiệm được biểu diễn ở hình 5-25a đối với mẫu bán dẫn loại p.

Điện áp đặt vào thanh bán dẫn là U gây điện trường trong mẫu là $\varepsilon = \frac{U}{L}$.



Hình 5-25: *a- Sơ đồ nguyên lý thực nghiệm Haynes-Schockley; b- Phân bố điện tử khi t = 0; c- Dạng xung ghi được ở các toạ độ khác nhau; d- Dạng xung ghi được ở thời gian khác nhau tại một toạ độ.*

Giả sử điện tử được phun vào từ một n-emitter và được thu ở collector. Một xung điện tử (hạt dẫn không cơ bản) được phun vào chuyển động cuốn dưới tác dụng của điện trường từ emitter đến collector. Giả sử tại t = 0 điện tử được phun vào, khi t > 0 chúng khuếch tán, tái hợp với lỗ trống (hạt dẫn cơ bản) đồng thời chuyển động cuốn dọc thanh bán dẫn. Vì vậy xung điện tử bị dàn trải ra do khuếch tán và suy giảm do tái hợp. Hình dạng xung điện tử như là một hàm thời gian t và tọa độ x được biểu diễn bởi công thức:

$$\Delta n(x,t) = \Delta n(x,0)\exp\left(-\frac{(x - v_d t)^2}{4D_n t} - \frac{t}{\tau_n}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi D_n t}}\exp\left(-\frac{(x - v_d t)^2}{4D_n t} - \frac{t}{\tau_n}\right) \qquad (5\text{-}44)$$

trong đó $\Delta n(x,0)$ là mật độ điện tử (điện tử/cm^2) trong xung điện tử khi $t = 0$. Số hạng thứ nhất trong số mũ liên quan đến chuyển động khuếch tán và chuyển động cuốn của điện tử, số hạng thứ hai liên quan đến quá trình tái hợp.

Thời gian để cho xung điện tử xuất phát từ emitter chuyển động cuốn đến được collector là $t_d = d/v_d$, trong đó d là khoảng cách emitter - collector, ký hiệu trên hình 5-25a $v_d = \mu_n\varepsilon$. Dựa vào sự phân bố điện tử trong xung điện tử ở thời điểm $t = 0$ trình bày trên hình 5-25b có thể tính được dạng xung đó theo toạ độ và thời gian như trình bày ở hình 5-25c và 5-25d.

Thời gian t_d được xác định bằng cách đo xung ở lối ra theo thời gian với biên độ xung thay đổi và nội suy đến giá trị không của biên độ xung. Biên độ xung có thể giảm đến khi vị trí cực đại của xung không di chuyển dài hơn theo thời gian. Điều này đảm bảo rằng nồng độ hạt dẫn không cơ bản không gây sự nhiễu loạn điện trường trong mẫu.

Độ linh động được xác định bằng công thức:

$$\mu_n = \frac{d}{t_d.\varepsilon} \qquad (5\text{-}45)$$

Từ kết quả thực nghiệm này người ta cũng có thể xác định được hệ số khuếch tán của hạt dẫn D_n qua bán độ rộng của xung ra Δt (khoảng thời gian giữa hai điểm mà tại đó xung ra có độ lớn bằng $\frac{1}{2}$ giá trị cực đại xung) tính toán đã dẫn đến công thức:

$$D_n = \frac{(d.\Delta t)^2}{16.\ln 2.t_d^3} \qquad (5\text{-}46)$$

Thời gian sống của hạt dẫn cũng có thể xác định được bằng cách xác định hai thời gian bay t_{d1} và t_{d2} ứng với hai giá trị điện áp cuốn U_1 và U_2. Nếu giả

thiết hạt dẫn không cơ bản không bị bắt, xung lối ra có dạng Gaussian thì thời gian sống có thể nhận được bằng cách so sánh biên độ xung ra U_{01} và U_{02} và thời gian sống của hạt dẫn được tính như sau:

$$\tau_n = \frac{t_{d1} - t_{d2}}{\ln(U_{01}/U_{02}) - 0,5\ln(td_2/td_1)} \qquad (5\text{-}47)$$

Dựa trên nguyên lý của phương pháp thời gian bay để đo độ linh động có khá nhiều phương án kỹ thuật khác nhau được nghiên cứu sử dụng.

5.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐO THỜI GIAN SỐNG CỦA HẠT DẪN

5.5.1. Khái niệm thời gian sống của hạt dẫn

Thời gian sống là khái niệm đã được đề cập đến từ rất sớm, có thể nói là từ khi bắt đầu nghiên cứu bán dẫn. Thời gian sống là một thông số đặc trưng quan trọng của bán dẫn, nó là một trong rất ít các thông số cho biết những thông tin về nồng độ sai hỏng rất nhỏ, trên thực tế ít có một kỹ thuật nào ghi nhận được nồng độ sai hỏng nhỏ đến $10^{10} \div 10^{11}$ cm^{-3} như phương pháp đo thời gian sống.

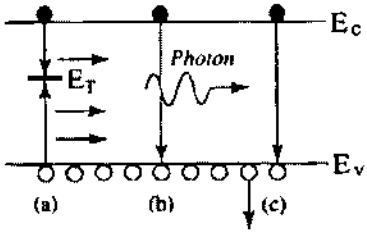
Tuy nhiên những phương pháp đo khác nhau thường cho những giá trị khác nhau đáng kể đối với cùng một mẫu hay cùng một cấu trúc. Trong đa số trường hợp thì nguyên nhân của sự khác nhau đó không phải là do độ chính xác của phép đo mà là một vấn đề rất cơ bản về khái niệm thời gian sống. Khó khăn trong việc xác định thời gian sống là ở chỗ chúng ta dùng thời gian sống để mô tả tính chất của hạt dẫn nằm trong chất bán dẫn chứ không phải để mo tả tính chất của bản thân bán dẫn. Mặc dầu chúng ta thường công bố một con số duy nhất làm kết quả phép đo nhưng thực sự chúng ta đã đo một kết quả trung bình nào đó của sự vận động của hạt dẫn dưới ảnh hưởng của bề mặt, của mặt phân biên, của nồng độ tạp chất, nồng độ hạt dẫn bên cạnh những tính chất của vật liệu bán dẫn và của nhiệt độ.

Thời gian sống chia thành hai khái niệm sơ đẳng: thời gian sống tái hợp (recombination lifetime) và thời gian sống phát sinh (generation lifetime). Khái niệm thời gian sống tái hợp τ_R được dùng khi mô tả quá trình suy giảm nồng độ hạt dẫn dư do tái hợp. Thời gian sống phát sinh τ_G được sử dụng khi có sự thiếu hụt hạt dẫn (ví dụ trong vùng nghèo, vùng điện tích địa phương trong diode mắc ngược) và quá trình phát sinh xảy ra để hướng đến sự cân bằng.

Trong quá trình tái hợp một cặp điện tử lỗ trống biến mất trung bình sau thời gian τ_R. Thời gian sống phát sinh cũng được định nghĩa tương tự, đó là thời gian cần thiết trung bình để sinh ra một cặp điện tử lỗ trống.

Khi quá trình tái hợp và phát sinh xảy ra trong khối chất bán dẫn thì chúng được đặc trưng bởi τ_R và τ_G, còn khi chúng xảy ra trên bề mặt thì chúng được đặc trưng bởi vận tốc tái hợp bề mặt S và vận tốc phát sinh bề mặt S_g.

Cơ chế tái hợp được minh hoạ ở hình 5-26.



Hình 5-26: Các cơ chế tái hợp.

(a)- Tái hợp qua tâm, đã được Shockley-Read-Hall nghiên cứu, vì vậy thời gian sống do tái hợp qua tâm là τ_{SRH}, tái hợp này chỉ có sự tham gia của phonon mà không bức xạ ra photon nên gọi là tái hợp không bức xạ hay tái hợp phonon.

Lý thuyết SRH đã đưa đến công thức τ_{SRH}:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{cp}(n_o + n_1 + \Delta n) + \tau_{cn}(p_o + p_1 + \Delta p)}{p_o + n_o + \Delta n} \qquad (5\text{-}48)$$

trong đó $\quad n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right); \qquad p_1 = n_i \exp\left(\frac{-(E_t - E_i}{kT}\right)$

$$\tau_{cp} \equiv \text{thời gian bắt lỗ trống} = \frac{1}{\sigma_p . v_{th} . N_t}$$

với $\sigma_p \equiv$ tiết diện bắt lỗ trống.

$$\tau_{cn} \equiv \text{thời gian bắt điện tử} = \frac{1}{\sigma_p . v_{th} . N_t}$$

với $\sigma_n \equiv$ tiết diện bắt điện tử.

(b) - Tái hợp bức xạ hay tái hợp trực tiếp vùng - vùng phát xạ ra photon nên còn gọi là tái hợp photon. Tốc độ tái hợp bức xạ có thể suy ra từ (2-248) và (2-251):

$$\tau_r = \frac{1}{B(p_o + n_o + \Delta n)} \qquad (5\text{-}49)$$

trong đó B là hệ số tái hợp bức xạ (radiative recombination coefficient). giá trị B trong một số chất được cho ở bảng (2-5).

(c)- Tái hợp bức xạ Auger là tái hợp trực tiếp vùng - vùng nhưng năng lượng tái hợp được chuyền cho một hạt thứ 3, vì vậy đây là tái hợp không bức xạ. Người ta tính được thời gian sống theo cơ chế Auger τ_{Auger} là:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p(p_o^2 + 2p_o\Delta n + \Delta n^2) + C_n(n_o^2 + 2n_o\Delta n + \Delta n^2)}$$

$$\approx \frac{1}{C_p(p_o^2 + 2p_o\Delta n + \Delta n^2)} \qquad (5\text{-}50)$$

trong đó C_p và C_n là hệ số tái hợp Auger của lỗ trống và điện tử tương ứng.

Trong Si $C_n = 2{,}8.10^{-31}$ (cm^6/s), $C_p = 1.10^{-31}$ (cm^6/s).

Trong GaAs: $C_n = 1{,}6.10^{-29}$ (cm^6/s); $C_P = 4{,}6.10^{-31}$ (cm^6/s).

Tốc độ tái hợp qua tâm ở trong khối dẫn đến công thức thời gian sống τ_{SRH} ở (5-48) là:

$$R = \frac{\left(pn - n_i^2\right)}{\tau_{cp}(n + n_1) + \tau_{cn}(p + p_1)} \qquad (5\text{-}51)$$

Cùng với tái hợp qua tâm trong khối có thể đồng thời xảy ra tái hợp qua tâm trên bề mặt hoặc trên phân biên.

Tốc độ tái hợp bề mặt qua tâm là:

$$R_S = \frac{S_n S_p(p_s n_s - n_i^2)}{S_n(n_s + n_{1s}) + S_p(p_s + p_{1s})} \qquad (5\text{-}52)$$

Chỉ số s ở các đại lượng như (n_s, p_s, n_{1s}, p_{1s}) là giá trị ở bề mặt, đo bằng (cm^{-3}).

Các đại lượng S_n, S_p biểu diễn bằng các công thức:

$$S_n = \sigma_{ns}.v_{th}.N_t \qquad S_p = \sigma_{ps}.v_{th}.N_t \qquad (5\text{-}53)$$

trong đó σ_{ns}, σ_{ps} - tiết diện bắt điện tử, lỗ trống trên bề mặt, N_t - mật độ tâm bắt trên bề mặt tính theo (cm^{-2}). S_n, S_P có thứ nguyên (cm/s) nên được gọi là vận tốc tái hợp bề mặt của điện tử, lỗ trống (surface recombination velocity, phân biệt với tốc độ tái hợp bề mặt surface recombination rate).

Đối với tái hợp bề mặt người ta dùng khái niệm vận tốc tái hợp bề mặt S_r, tính toán dẫn đến công thức:

$$S_r = \frac{R_s}{\Delta n_s} = \frac{S_n S_p (p_{os} + n_{os} + \Delta n_s)}{S_n (n_{os} + n_{1s} + \Delta n_s) + S_p (p_{os} + p_{1s} + \Delta p_s)} \quad (5\text{-}53)$$

Quá trình phát sinh có thể nói là quá trình ngược lại quá trình tái hợp: ứng với tái hợp đa phonon (multi-phonon recombination) là quá trình nhiệt phát sinh, ứng với tái hợp bức xạ là quá trình hấp thụ quang học quang phát sinh, ứng với tái hợp Auger là quá trình phát sinh do ion hoá va chạm (impact ionization). Nếu không có tác dụng bên ngoài (không chiếu sáng, không có điện trường ngoài) thì quá trình quang phát sinh và phát sinh do ion hoá va chạm có thể bỏ qua.

Từ công thức (5-51) có thể gọi là tốc độ tái hợp - phát sinh SRH, ta thấy nếu $n.p > n_i^2$ quá trình tái hợp sẽ là chủ đạo, nếu $n.p < n_i^2$ quá trình phát sinh sẽ là chủ đạo. Tích n.p càng nhỏ thì tốc độ phát sinh càng lớn, khi $n.p \to 0$, $R < 0$, và nếu gọi G là tốc độ phát sinh thì:

$$G = -R = \frac{n_i^2}{\tau_{cp} n_1 + \tau_{cn} p_1} = \frac{n_i}{\tau_{cp} \frac{n_1}{n_i} + \tau_{cn} \frac{p_1}{n_i}} = \frac{n_i}{\tau_G} \quad (5\text{-}54)$$

trong đó:

$$\tau_G = \tau_{cp}.\frac{n_1}{n_i} + \tau_{cn} \frac{p_1}{n_i} = \tau_{cp} e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} + \tau_{cn}.e^{\frac{-(E_t - E_i)}{kT}} \quad (5\text{-}55)$$

là thời gian sống phát sinh (generation lifetime). Thời gian sống phát sinh phụ thuộc vào thời gian bắt điện tử và thời gian bắt lỗ trống, nghĩa là phụ thuộc vào nồng độ tâm bắt và tiết diện bắt. Đối với silic τ_G lớn hơn τ_R ($\tau_G = (50 \div 100)\tau_R$).

Với các quá trình xảy ra trên bề mặt, khi $p_s n_s < n_i^2$ từ (5-52) ta có thể đưa ra tốc độ phát sinh bề mặt:

$$G_s = -R_s = \frac{S_n.S_p.n_i^2}{S_n n_{1s} + S_p p_{1s}} = S_g n_i \quad (5\text{-}56)$$

trong đó S_g gọi là vận tốc phát sinh bề mặt:

$$S_g = \frac{S_n S_p}{S_n e^{(E_t - E_i)/kT} + S_p e^{-(E_t - E_i)/kT}} \quad (5\text{-}57)$$

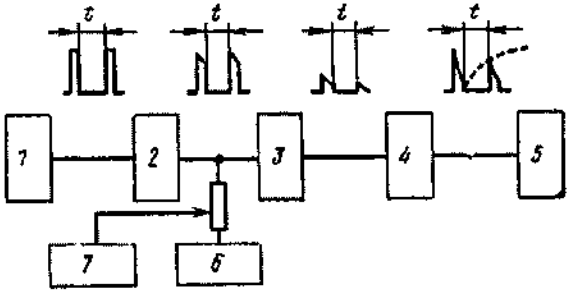
Khi $E_t \neq E_i$ ta thấy $S_g < S_r$.

Trong thực tế khi đo thời gian sống của hạt dẫn chúng ta thường xác định một giá trị hiệu dụng, trong đó có sự tham gia của các cơ chế khác nhau, thường là có sự đóng góp của quá trình trong khối thông qua τ_B và quá trình trên bề mặt thông qua τ_s. Thời gian sống hiệu dụng được xác định bằng công thức:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_s} \qquad (5\text{-}58)$$

5.5.2. Phương pháp biến điệu độ dẫn bằng tiếp xúc điểm

Chúng ta đặt một mũi dò kim loại lên bề mặt tinh thể bán dẫn, đầu mũi dò này tạo với bề mặt một tiếp xúc điểm. Tiếp xúc thứ hai với mẫu không phải tiếp xúc điểm và có tính ômic. Đặt giữa hai tiếp xúc một máy phát xung kép, như ở hình 5-27. Qua tiếp xúc điểm, theo chiều thuận, ở chế độ nguồn dòng, chúng ta liên tục phun vào mẫu hai xung dòng có dạng vuông cách nhau một khoảng thời gian t.



Hình 5-27: Sơ đồ đo thời gian sống của hạt dẫn theo phương pháp biến điệu độ dẫn bằng tiếp xúc điểm: 1- máy phát xung kép; 2- bộ chỉnh dòng; 3- bộ giới hạn; 4- bộ khuếch đại; 5- dao động ký; 6- mẫu đo; 7- bộ tạo xung.

Khi bắt đầu xung thứ nhất trong vùng gần tiếp xúc điểm nồng độ hạt dẫn không cân bằng tăng lên và độ dẫn tăng lên do hiện tượng phun hạt dẫn. Khi xung thứ nhất kết thúc nồng độ hạt dẫn dư giảm xuống theo quy luật hàm mũ $\exp(-t/\tau_{eff})$ công thức (2-150) trong mục (2-4) đồng thời độ dẫn của chất bán dẫn gần tiếp xúc điểm cũng thay đổi theo quy luật đó.

Trong chế độ nguồn dòng, hiệu điện thế rơi trên điện trở mắc nối tiếp với tiếp xúc điểm sẽ thay đổi, phụ thuộc vào độ dẫn ở gần vùng tiếp xúc điểm, như biểu diễn ở trên hình 5-27. Xung thứ hai sẽ gây nên một hiệu thế trên điện trở, độ cao của xung thế này phụ thuộc vào độ dẫn do xung thứ nhất gây nên ở tiếp xúc điểm, nghĩa là phụ thuộc vào khoảng cách thời gian giữa hai xung.

Như vậy hai xung phát càng gần nhau thì độ cao của hai xung thế càng khác nhau. Hiệu độ cao của hai xung sẽ giảm dần theo quy luật $\exp(-t/\tau_{eff})$. Vậy

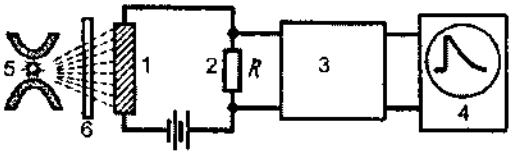
phép đo thời gian sống được quy về phép đo khoảng cách giữa hai xung khi mà hiệu độ cao của hai xung giảm xuống e lần. Phép đo này có sai số tối đa cỡ 30%, có thể dùng để đo thời gian sống của hạt dẫn trong Si, Ge, cỡ 3 μs ÷ 500 μs. Kết quả của phép đo ít phụ thuộc vào kích thước, hình dạng và phương pháp gia công bề mặt mẫu. Tuy nhiên cần phải tìm độ dài xung và biên độ xung thích hợp, các giá trị này phải tìm bằng thực nghiệm và tuỳ thuộc vào vật liệu bán dẫn, thông thường khoảng cách giữa hai xung được chọn cỡ 1,5 lần thời gian sống, để hạt dẫn đủ thời gian khuếch tán sâu vào mẫu.

5.5.3. Phương pháp đo thời gian sống theo sự suy giảm của quang dẫn

Sơ đồ phép đo được trình bày trên hình 5-28. Sau khi tắt nguồn sáng độ quang dẫn của mẫu sẽ thay đổi theo công thức:

$$\Delta\sigma_l(t) = \Delta\sigma_l(0).\exp(-t/\tau_{eff})$$

Sự thay đổi độ dẫn của mẫu gây nên sự thay đổi hiệu điện thế rơi trên điện trở R. Từ tín hiệu nhận được $\Delta U(t)$ đo bằng dao động ký điện tử ta có thể tính được thời gian sống hiệu dụng τ_{eff}. Tuỳ thuộc vào bề dày của mẫu và hệ số hấp thụ ánh sáng mà τ_{eff} có thể do một trong hai cơ chế tái hợp quyết định: tái hợp bề mặt và tái hợp trong khối quyết định hoặc do cả hai cơ chế đó quyết định.



Hình 5-28: Sơ đồ đo thời gian sống theo sự suy giảm của quang dẫn theo thời gian.

Thông thường trong trường hợp bề dày của mẫu nhỏ so với độ dài khuếch tán hạt dẫn thì cơ chế tái hợp chủ yếu là tái hợp bề mặt. Trong trường hợp ngược lại, khi bề dày mẫu rất lớn so với độ dài khuếch tán thì cơ chế tái hợp bên trong là chủ yếu.

Trong phép đo này cần lưu ý một số điều sau:

- Điện trường trong mẫu không quá lớn (thông thường nhỏ hơn 5V/cm) để tránh ảnh hưởng của chuyển động cuốn đến quá trình suy giảm quang dẫn.

- Ánh sáng kích thích không được rơi vào vùng gần hai tiếp xúc kim loại - bán dẫn để tránh ảnh hưởng của các hiện tượng tiếp xúc.

- Để loại bỏ ảnh hưởng của các tâm bắt trong mẫu người ta thường dùng phương pháp chiếu phụ bằng ánh sáng có bước sóng dài hơn bước sóng ánh sáng kích thích (năng lượng photon nhỏ hơn bề rộng vùng cấm).

5.5.4. Đo thời gian sống bằng phương pháp so pha

Khác với phương pháp trên đây, phương pháp so pha (với sơ đồ ở hình 5-29) dùng nguồn sáng thay đổi liên tục, nghĩa là cường độ ánh sáng thay đổi theo quy luật hình sin:

$$J = J_0 \sin \omega t$$

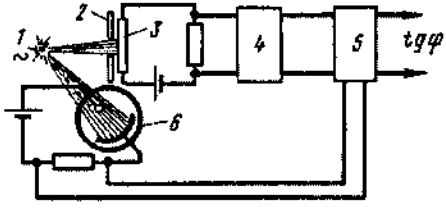
Trong trường hợp này hiệu điện thế thu được trên điện trở R sẽ là:

$$U_R = U_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

trong đó φ là pha dịch chuyển so với tín hiệu ánh sáng kích thích. Nguyên nhân của sự dịch chuyển pha này là do quán tính của nồng độ hạt dẫn có liên quan đến quá trình tái hợp hạt dẫn.

Tính toán lý thuyết chỉ ra rằng φ phụ thuộc vào thời gian sống của hạt dẫn theo công thức $tg\varphi = \omega\tau$.

Chúng ta có thể nhận thấy trên sơ đồ được bố trí một mạch so pha, từ đó ta có thể xác định được φ. Phương pháp này cho phép đo thời gian sống trong khoảng 50 μs đến 3000 μs trong silic với điện trở suất lớn hơn 100Ωcm.



Hình 5-29: Sơ đồ phép đo thời gian sống bằng phương pháp so pha: 1- nguồn sáng; 2- điapham; 3- mẫu đo; 4- bộ khuếch đại; 5- bộ so pha; 6- tế bào quang điện.

5.5.5. Phương pháp mũi dò sáng di động

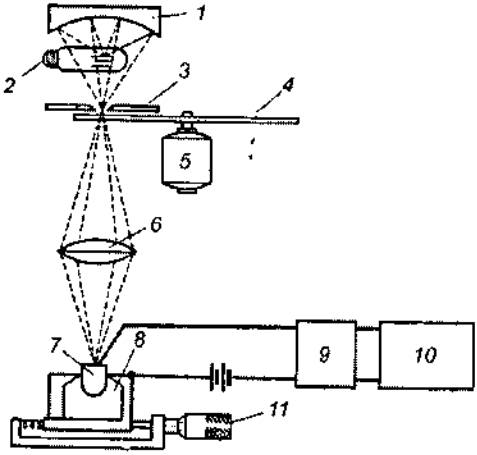
Phương pháp mũi dò sáng di động cho phép xác định độ dài khuếch tán L. Nếu biết hệ số khuếch tán hay độ linh động của hạt dẫn chúng ta có thể xác định được thời gian sống từ các công thức:

$$L = \sqrt{D\tau}$$

$$D = \mu \frac{KT}{e}$$

Sơ đồ phương pháp mũi dò sáng di động được biểu diễn trên hình 5-30.

Qua một khe hẹp, chiếu vào mẫu một chùm sáng dẹt, mỏng, được biến điệu bằng một đĩa quay. Cách vệt sáng một khoảng nào đó đặt một mũi dò kim loại tạo thành với mẫu bán dẫn một tiếp xúc điểm để thu hạt dẫn do "mũi dò sáng" phun vào.



Hình 5-30: Sơ đồ phương pháp mũi dò sáng di động: 1- gương cầu lõm; 2- đèn; 3- khe sáng; 4- đĩa quay để biến điệu ánh sáng; 5- mô tơ; 6- thấu kính; 7- mẫu đo; 8- bộ tạo tiếp xúc; 9- bộ thay đổi điện áp; 10- vôn kế điện tử; 11- vít vi chỉnh.

Nồng độ hạt dẫn dư được mũi dò sáng phun vào sẽ giảm dần theo khoảng cách tính từ vệt sáng do hiện tượng khuếch tán hạt dẫn. Quy luật thay đổi nồng độ hạt dẫn dư đó gần như exponent khi x/L > 1, nghĩa là:

$$\Delta p(x) = \Delta p(0).e^{-\frac{x}{L}}$$

trong đó L là độ dài khuếch tán.

Nếu ta dịch chuyển mẫu cùng với tiếp xúc điểm trong sơ đồ thực nghiệm được biểu diễn ở hình 5-30 thì có thể xác định được sự phụ thuộc Δp(x) vào khoảng cách x từ vệt sáng đến tiếp xúc điểm. Dựa vào kết quả đo có thể xác định được độ dài khuếch tán. Trong thí nghiệm này bề rộng và bề dài vệt sáng ảnh hưởng mạnh đến kết quả đo. Khoảng cách x thường chỉ được thay đổi trong khoảng từ ℓ/4 và w/5, trong đó ℓ - bề rộng vệt sáng, w - bề dài vệt sáng. Phương pháp này thường được ứng dụng để đo độ dài khuếch tán hạt dẫn trong Ge, vì với Ge dễ tạo tiếp xúc điểm có đặc tuyến V-A tuyến tính. Giới hạn sử dụng thường nằm trong khoảng L = 0,1 - 5mm, sai số tương đối cỡ 20%.

Ngoài những phương pháp xác định thời gian sống trên đây có thể kể thêm hai phương pháp nữa, đó là:

- Phương pháp suy giảm huỳnh quang cho phép xác định sự thay đổi nồng độ hạt dẫn dư theo thời gian bằng cách xác định sự thay đổi cường độ huỳnh quang theo thời gian.

- Phương pháp quang thế bề mặt (surface photovoltage) dựa trên việc xác định độ dài khuếch tán của hạt dẫn không cơ bản được kích thích bằng phương pháp quang.

BÀI TẬP CHƯƠNG 5

(5-1) Tìm biểu thức tính điện trở suất đối với mẫu bán dẫn kích thước lớn (cả chiều sâu cả bề mặt) với hệ 4 mũi dò ở 4 góc hình vuông như ở hình 5-31. Dòng điện đi vào (1) đi ra ở (4), hiệu điện thế U đo giữa (2) và (3).

(5-2) Một mẫu bán dẫn có bề dày t=500μm hình dạng bất kỳ được dùng để đo điện trở suất trong phương pháp Van Der Paul như ở hình 5-32. Điện trở $R_{23,41} = 6\Omega$, $R_{12,34} = 74\Omega$, xác định điện trở suất và điện trở lớp của mẫu.

(5-3) Đối với một tụ MOS từ Si loại P có $\frac{C_{inv}}{C_{ox}} = 0{,}22$ và t_{ox} = 15nm (C_{inv} là điện dung lớp đảo, điện dung cực tiểu, t_{ox} - bề dày lớp oxit):

a. Xác định nồng độ nguyên tử tạp chất, biết $\varepsilon_{ox}=3{,}9$, $\varepsilon_{si}=11{,}7$; $n_i=1.10^{10}cm^{-3}$, $A=5.10^{-4}cm^2$, T=300K.

b. Xác định C_{inv}/C_{ox} khi $N_a=5.10^{15}cm^{-3}$ dùng công thức gần đúng

$$N_a = \frac{4\psi_B}{e\varepsilon_{Si}\varepsilon_o A^2}\frac{C_{inv}^2}{(1-C_{inv}/C_{ox})^2}$$

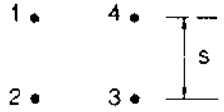
(5-4) Đường cong C - U_g của tụ MOS (chỉ cho trường hợp $U_g > 0$) với đế pha tạp đồng đều được trình bày ở hình 5-33. Xác định nồng độ tạp chất N_a (như ở bài 5-3) cho biết: $A=5.10^{-4}cm^2$, $\varepsilon_{si}=11{,}7$, $\varepsilon_{ox}=3{,}9$, $n_i=10^{10}cm^{-3}$, thế băng phẳng $U_{FB} = 0$.

(5-5) Tính và vẽ đường cong (C - U_g) và ($1/C^2$ - U_g) của diode hàng rào Schottky (Schottky barrier diode) ở hình 5-34 từ 0 - 50V với $N_{a1}=10^{15}cm^{-3}$ và:

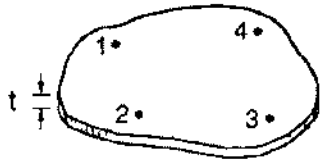
a. $N_{a2} = 10^{15}cm^{-3}$

b. $N_{a2} = 10^{16}cm^{-3}$

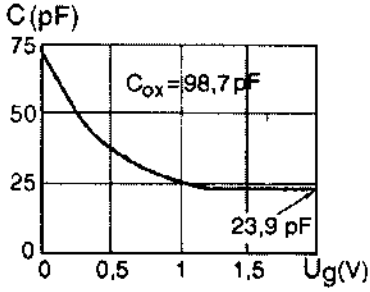
cho biết: $A = 10^{-3}cm^2$, $\varepsilon_{Si} = 11{,}7$, $V_{bi} = 0{,}4V$.



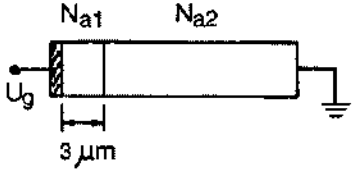
Hình 5-31



Hình 5-32



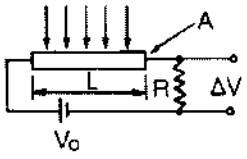
Hình 5-33



Hình 5-34

(5-6) Tính và vẽ đường cong suy giảm độ quang dẫn theo công thức:

$$\Delta V = \frac{r_{dK}^2 R.V_o \Delta g}{(R + r_{dK})(R + r_{dK} + Rr_{dK}\Delta g)}$$ phù hợp với sơ đồ trên hình 5-35 trong đó: r_{dK} - điện trở tối, $\Delta g = \Delta\sigma.A/L$. Cho: Si loại p có $N_a = 10^{15}cm^{-3}$; $R = 10\Omega$, chiều dài của mẫu bằng 0,3cm, tiết diện ngang $0{,}01cm^2$, $\tau = 5\mu s$, T=300K. Độ linh động được tính theo công thức:



Hình 5-35

$$\mu = \mu_{min} + \frac{\mu_o}{1 + (N/N_{ref})^{\alpha}}$$

trong đó

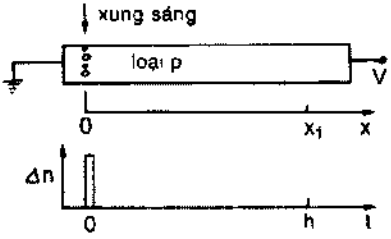
	Điện tử	*Lỗ trống*
μ_o (cm^2/v.s)	1268	407
μ_{min} (cm^2/v.s)	92	54
N_{ref}	$1{,}3.10^{17}$	$2{,}35.10^{17}$
α	0,91	0,88

Vẽ các đường cong $\ln(\Delta V/V_o) = f(t)$ với $0 \le t \le 10^{-4}s$ đối với:

a. $\Delta n(0) = 10^{14}cm^{-3}$

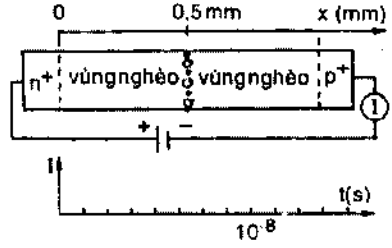
b. $\Delta n(0) = 10^{16}cm^{-3}$

(5-7) Một xung sáng rất ngắn tạo nên những cặp điện tử - lỗ trống dư, $\Delta n = \Delta p$, tại x = 0 và t = 0 như biểu diễn ở hình 5-36. Hạt dẫn không cơ bản chuyển động trong điện trường. Hãy tính Δn tại thời điểm $t = t_1$ tương ứng với $x = x_1$. Những thông số nào của vật liệu có thể xác định được trong thí nghiệm này, hãy giải thích.



Hình 5-36

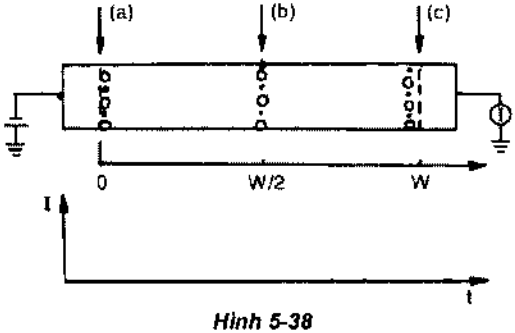
(5-8) Một dải điện tử và lỗ trống được phát sinh do chiếu sáng tại x = 0,5mm vào thời điểm t = 0 như ở hình 5-37. Những hạt dẫn này chuyển động trong điện trường. Vận tốc của điện tử là 10^7cm/s và của lỗ trống là 5.10^6cm/s.



Hình 5-37

Tìm dòng điện tử, dòng lỗ trống và dòng tổng cộng (trong một đơn vị chung tuỳ ý), vẽ đồ thị.

(5-9) Trong sơ đồ đo thời gian bay, điện tử và lỗ trống phát sinh trong vùng nghèo do chiếu sáng, bề rộng vùng nghèo là W với thiên áp ngược như biểu diễn ở hình 5-38. Tại thời điểm t = 0 một xung sáng ngắn tạo nên các cặp điện tử lỗ trống, độ dài xung sáng có thể bỏ qua, số cặp điện tử - lỗ trống được tạo ra là $6{,}25.10^6$ cặp.



Hình 5-38

a. Xác định sự vận chuyển điện tử hay lỗ trống đối với xung sáng tại vị trí (a) và (c)

b. Xác định dòng tại vị trí (a) và (c).

c. Vẽ đường cong (I - t) đối với trường hợp xung sáng (a) tại x = 0, (b) tại $x = \frac{W}{2}$, và (c) tại x = W. Cho $v_n = 2v_p = 10^7$cm/s, W = 100μm.

Ở đây không có tụ điện ở mạch ra của sơ đồ cho nên hằng số thời gian RC bằng 0. Ghi lên các trục của sơ đồ các giá trị số.

CHƯƠNG 6
CÁC BÁN DẪN NGUYÊN TỐ

Các bán dẫn nguyên tố (elemental semiconductors) chủ yếu là các nguyên tố nhóm IV như: silic (Si), germani (Ge), kim cương (C), thiếc xám (Sn), các nguyên tố nhóm III như: Bo (B), nhóm V như: photpho (P), nhóm VI như: lưu huỳnh (S), selen (Se), telua (Te), nhóm VII như: iot (I).

Trong các bán dẫn nguyên tố chỉ có Si, Ge là được dùng như một vật liệu bán dẫn thực sự, Se, Te với mức độ kém hơn nhiều, còn các nguyên tố khác như α - Sn (thiếc xám), lưu huỳnh, bo, photpho, iot tuy có tính bán dẫn song ít khi được dùng như một vật liệu bán dẫn, các chất này có thể dùng làm tạp chất pha vào các chất bán dẫn như: bo, phốt pho. Chính vì vậy trong phần này chúng ta chỉ xét bốn bán dẫn nguyên tố, đó là Si, Ge, Se, Te.

6.1. SILIC (Si)

6.1.1. Nguyên tố silic

Silic là nguyên tố nhóm IV của bảng tuần hoàn Mendeleev (được phát hiện năm 1824). Nó được xem là nguyên tố phổ biến thứ hai sau oxy trong tự nhiên, silic chiếm khoảng 1/4 khối lượng vỏ trái đất. Có rất nhiều hợp chất của silic trong đất đá và các loại quặng. Cát sỏi và đất sét, các thành phần chủ yếu của đất, cũng là những hợp chất chứa Si.

Hợp chất phổ biến nhất của Si là SiO_2. SiO_2 nguyên chất thường gặp trong thạch anh. Si tự do không gặp trong tự nhiên.

Silic là nguyên tố với nguyên tử số z = 14, có cấu hình điện tử: $1s^22s^22p^63s^23p^2$, có nguyên tử lượng 28,09.

6.1.2. Công nghệ chế tạo silic đơn tinh thể

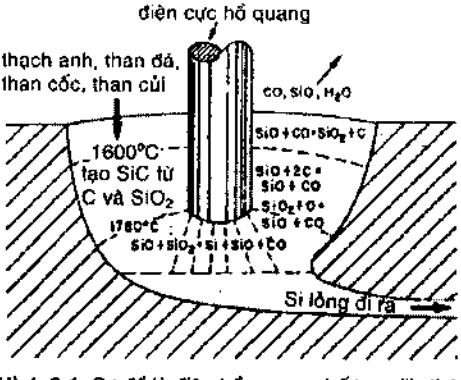
Quy trình công nghệ chế tạo silic đơn tinh thể bao gồm các công đoạn sau:

- Chế tạo silic thô cấp độ luyện kim từ thạch anh;
- Chuyển silic cấp độ luyện kim thành $SiHCl_3$;

- Tinh chế $SiHCl_3$ bằng phương pháp chưng cất;
- Lắng đọng hoá học pha hơi (CVD) silic từ $SiHCl_3$ sạch;
- Nuôi đơn tinh thể.

1. Chế tạo silic thô

Nguyên liệu để chế tạo silic là thạch anh. Thạch anh là một dạng SiO_2 tương đối sạch tồn tại trong tự nhiên. Hỗn hợp thạch anh, than đá (coal), than cốc (coke) và than củi (wood chips) được đưa vào một lò hồ quang ngầm như ở hình 6-1. Nhiệt độ trong hồ quang giữa hai điện cực có thể đạt đến 2000°C và trong vùng đó sẽ hình thành SiC (cacbua silic). SiC tác dụng với SiO_2 tạo ra Si, SiO và CO:



Hình 6-1: Sơ đồ lò điện hồ quang chế tạo silic thô.

$$SiC\ (rắn) + SiO_2\ (rắn) \rightarrow Si\ (rắn) + SiO\ (khí) + CO\ (khí)$$

Trong sơ đồ này Si dưới dạng lỏng được lấy ra ngoài, còn SiO và CO thoát ra ngoài qua lớp than củi tương đối xốp. Si thu được ở đây có độ sạch không cao, được gọi là silic thô cấp độ luyện kim, có độ sạch cỡ 98%. Sở dĩ silic được gọi là silic cấp độ luyện kim (metalugical grade silicon - MGS) là vì loại silic thô này thường được dùng để chế tạo các hợp kim và polymer silicon. Phần lớn silic thô, MGS, sản xuất hàng năm là dùng vào các mục đích đó, một phần rất nhỏ được dùng để chế tạo silic cấp độ điện tử (EGS) dùng trong công nghiệp điện tử. Để chế tạo silic thô phải tiêu tốn một năng lượng điện khá lớn (12 ÷ 14 kW.h/kg). Si cấp độ luyện kim thường chứa tạp chất chủ yếu là Al và Fe.

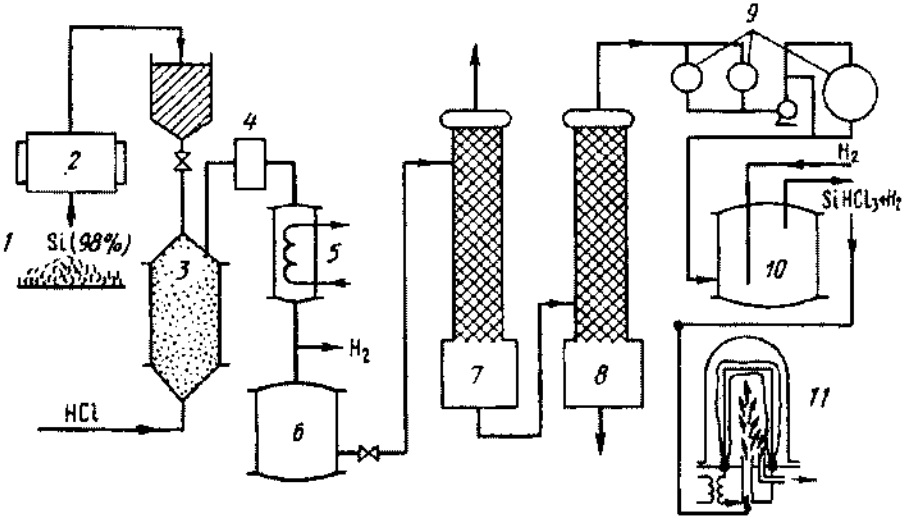
2. Chuyển silic cấp độ luyện kim thành $SiHCl_3$

Tricloruasilan ($SiHCl_3$) được tạo thành từ phản ứng HCl tác dụng Si:

$$Si\ (rắn) + 3HCl\ (khí) \xrightarrow{300^{o}\ C} SiHCl_3\ (khí) + H_2C\ (khí)$$

Trước tiên Si được tán thành bột mịn. Bột Si được thổi vào buồng phản ứng

từ trên xuống, HCl được thổi vào từ dưới lên như trình bày ở hình 6-2. Sản phẩm hơi thu được đi qua bộ phận lọc bụi silic, qua buồng làm lạnh để ngưng tụ $SiHCl_3$ và tách H_2 ra. Kết quả của công đoạn này ta thu được $SiHCl_3$, đó là một chất lỏng ở nhiệt độ phòng (sôi ở 31,8°C) có chứa các muối tạp chất (như $AlCl_3$, BCl_3...) có thể làm sạch bằng chưng cất.



Hình 6-2: *Sơ đồ các công đoạn trong quy trình chế tạo silic đơn tinh thể: 1- Si kỹ thuật; 2- máy nghiền, 3- buồng phản ứng với HCl; 4- buồng lọc bụi silic; 5- buồng ngưng tụ; 6- bộ phận thu $SiHCl_3$ chưa sạch; 7,8 - các cột chưng cất; 9- bộ phận thu $SiHCl_3$ sạch; 10- bình sục khí H_2 + $SiHCl_3$; 11- buồng phản ứng hoàn nguyên $SiHCl_3$ bằng hydro để nhận các thanh Si.*

3. Tinh chế $SiHCl_3$

$SiHCl_3$ thu được trong công đoạn trước còn chứa các tạp chất như $AlCl_3$, BCl_3... được làm sạch bằng phương pháp chưng phân đoạn trong các cột chưng cất (7, 8 trong sơ đồ ở hình 6-2). Kết thúc công đoạn này, $SiHCl_3$ thu được có độ sạch rất cao đến mức ta không thể xác định được mức độ nhiễm bẩn một cách trực tiếp. Muốn thực hiện được điều đó người ta dùng $SiHCl_3$ để chế tạo silic đa tinh thể bằng phương pháp lắng đọng hoá học pha hơi CVD, rồi từ đa tinh thể silic nuôi thành đơn tinh thể và xác định nồng độ tạp chất trong tinh thể bằng phương pháp đo điện trở suất. Như chúng ta đã biết,

một số tạp chất, ví dụ như bo, có hệ số phân tách gần bằng 1, không thể làm sạch bằng phương pháp nóng chảy vùng, chỉ có thể làm sạch bằng công đoạn tinh chế $SiHCl_3$ mà thôi. Vì vậy để đánh giá hiệu quả của công đoạn làm sạch $SiHCl_3$, người ta dùng nhiều hành trình nóng chảy vùng làm sạch các tạp chất trừ bo, sau đó đo điện trở suất của silic để xác định nồng độ tạp chất bo. Thông thường điện trở suất đạt cỡ 1000 Ωcm, ứng với nồng độ bo còn lại là $1,5.10^{13}cm^{-3}$.

4. Lắng đọng hoá học pha hơi silic từ $SiHCl_3$

Trong công đoạn này $SiHCl_3$ với độ tinh khiết cao được hoàn nguyên bằng hydro trở thành silic đa tinh thể cấp độ điện tử (EGS) theo phương pháp lắng đọng hoá học CVD. Quá trình này được thực hiện trong lò phản ứng (11 - trong hình 6-2) do hãng Siemens đầu tiên khởi xướng năm 1950, vì vậy được gọi là quy trình Siemens (Siemens process).

Phản ứng hoàn nguyên

$$2SiHCl_3 \text{ (khí)} + 2H_2 \text{ (khí)} \rightarrow 2Si \text{ (rắn)} + 6HCl \text{ (khí)}$$

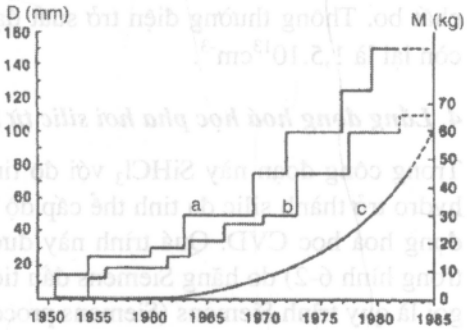
xảy ra trên bề mặt một thanh silic mảnh đóng vai trò bề mặt mầm ngưng đọng silic. Để có được một thỏi silic đường kính khoảng 200mm chiều dài vài ba mét phải tiến hành ngưng đọng trong hàng trăm giờ. Sản phẩm thu được của công đoạn này có ba dạng: dạng một cục trong lò nung, dạng nhiều cục rời tự do, dạng thỏi đa tinh thể. Hai dạng đầu tiên được nạp vào nồi nung kéo đơn tinh thể Czochralski, dạng thỏi đa tinh thể được nuôi thành đơn tinh thể bằng phương pháp nóng chảy vùng. Năm 1985 thế giới đã sản xuất và sử dụng gần 3 triệu kg silic đa tinh thể.

Để đánh giá độ sạch của silic đa tinh thể người ta phải nuôi thành đơn tinh thể bằng phương pháp nóng chảy vùng. Sở dĩ phải dùng phương pháp nóng chảy vùng vì phương pháp này hầu như không làm nhiễm bẩn thêm silic. Để xác định các tạp chất loại n chỉ cần tiến hành một hành trình nóng chảy vùng (để ít ảnh hưởng đến nồng độ tạp chất cần xác định); trong khi đó để xác định nồng độ bo (B), tạp chất loại p, như trên đã nói ta đo điện trở suất của mẫu sau nhiều hành trình nóng chảy vùng vì hệ số phân tách của B bằng 0,8, hàm lượng bo giảm không đáng kể sau những hành trình đó (thông thường còn lại 90% hàm lượng B).

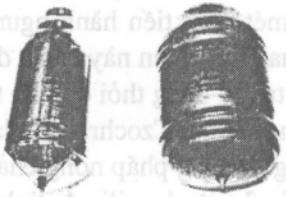
5. Nuôi đơn tinh thể silic

Phương pháp nuôi đơn tinh thể Czochralski (Cz) đơn giản và cho ra những tinh thể tương đối sạch, ít khuyết tật, nên đó là phương pháp chủ yếu để nuôi đơn tinh thể silic. Được Teal sử dụng đầu tiên năm 1950, phương pháp Cz về nguyên lý không có gì thay đổi.

Những cải tiến chủ yếu để nuôi được đơn tinh thể không lệch mạng, tự động kiểm soát kích thước tinh thể trong những năm 60 của thế kỷ trước, đã không ngừng nâng cao được kích thước và khối lượng thỏi tinh thể. Sơ đồ tăng kích thước và khối lượng thỏi tinh thể theo thời gian được trình bày ở hình 6-3 (theo tài liệu năm 1983). Theo sơ đồ này thì năm 1985 kích thước thỏi tinh thể đạt được là 150mm, khối lượng đạt được là 60kg. Đầu thế kỷ 21 người ta đã nuôi được những đơn tinh thể có kích thước 400mm. Hình 6-4 trình bày ảnh chụp hai đơn tinh thể với đường kính 300mm và 400mm. Chiều dài các thỏi tinh thể thường nằm trong khoảng từ 0,5m đến 2,5m. Trên hình 6-5 trình bày hình ảnh một thiết bị nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp Czochralski hiện đại điều khiển bằng máy tính và bên cạnh là sơ đồ của nó.



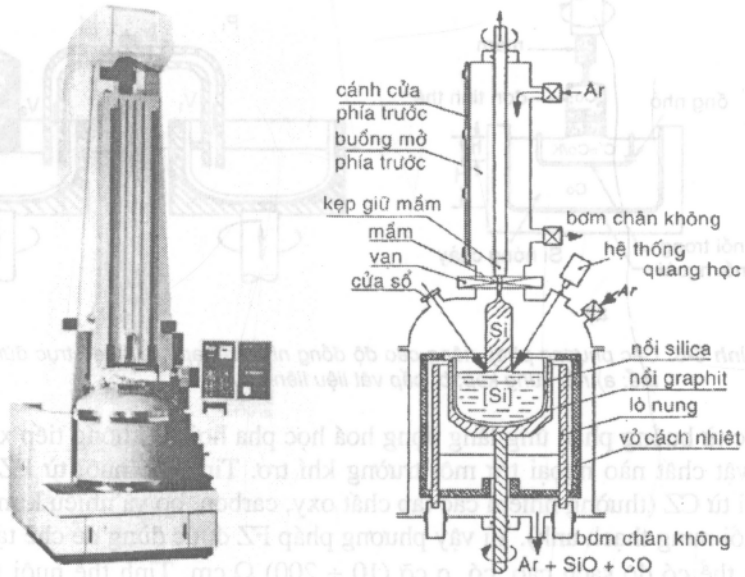
Hình 6-3: Sơ đồ tăng trưởng kích thước D và khối lượng M của thỏi đơn tinh thể:
a) nuôi bằng phương pháp Cz; b) nuôi bằng Fz; c) khối lượng của thỏi.



Hình 6-4: Ảnh chụp hai đơn tinh thể đường kính 300mm và 400mm.

Xu hướng sử dụng những phiến silic đường kính lớn cũng đặt ra những thách thức đối với các nhà sản xuất bán dẫn ví dụ như:

- Đầu tư vốn để thay đổi thiết bị;
- Phải thay đổi kỹ thuật in mẫu (pattering techniques) để in những "hoạ tiết" nhỏ trên một diện tích lớn;
- Đòi hỏi duy trì độ phẳng ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao;



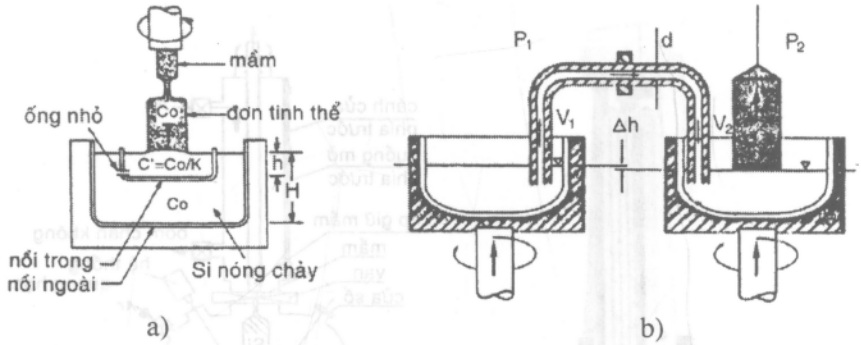
Hình 6-5: *Thiết bị nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp Czochralski điều khiển bằng máy tính (a) và sơ đồ của nó (b).*

- Tăng độ rộng của phiến kéo theo yêu cầu tăng bề dày của phiến, để tránh bị cong vênh phải thay đổi bộ phận giữ phiến bằng chân không;
- Tăng kích thước kéo theo sự tăng trọng lượng của nó và đòi hỏi thay đổi cơ cấu vận chuyển phiến.

Vấn đề nâng cao độ đồng nhất về tạp chất theo trục đứng của tinh thể (axial impurity uniformity) được giải quyết bằng một số giải pháp kỹ thuật:

- Giải pháp nồi nung kép (double crucible) trình bày ở hình 6-6a.
- Giải pháp cấp vật liệu nóng chảy liên tục (continuous liquid - feed - CLF) trình bày ở hình 6-6b.
- Giải pháp dùng từ trường bao quanh nồi nung để ngăn chặn sự đối lưu nhiệt (thermal convection) trong dung dịch nóng chảy.
- Giải pháp kiểm soát sự bay hơi tạp chất ra khỏi dung dịch nóng chảy.

Phương pháp nóng chảy vùng (float zone - FZ) là phương pháp quan trọng thứ hai để nuôi đơn tinh thể silic. Trong phương pháp FZ vùng nóng chảy sẽ dịch chuyển dọc theo thỏi đa tinh thể có kích thước giống như mới nhận



Hình 6-6: Các phương pháp nâng cao độ đồng nhất về tạp chất theo trục đứng của tinh thể: a) nồi nung kép; b) cấp vật liệu liên tục.

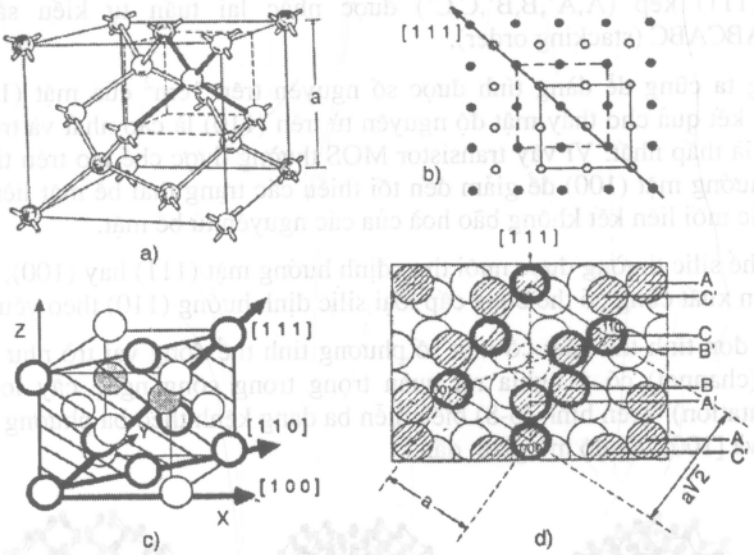
được từ buồng phản ứng lắng đọng hoá học pha hơi. Si không tiếp xúc với bất kỳ vật chất nào ngoại trừ môi trường khí trơ. Tinh thể nuôi từ FZ sạch hơn nuôi từ CZ (thường nhiễm các tạp chất oxy, carbon, bo và nhiều kim loại khác từ nồi nung thạch anh). Vì vậy phương pháp FZ được dùng để chế tạo các đơn tinh thể có độ sạch cao, có ρ cỡ (10 ÷ 200) Ω.cm. Tinh thể nuôi từ phương pháp FZ thường được dùng để chế tạo các loại thyristor, diode chỉnh lưu công suất cao, các detector hồng ngoại cần độ sạch siêu cao.

Nhược điểm của phương pháp nóng chảy vùng là giá thành cao và không chế tạo được tinh thể có đường kính lớn như phương pháp CZ, phương pháp FZ chỉ chế tạo được tinh thể có đường kính cỡ 100mm.

6.1.3. Cấu trúc tinh thể của silic

Đơn tinh thể silic thuộc mạng lập phương tâm mặt, với gốc gồm hai nguyên tử, nếu một nguyên tử ở nút mạng (0,0,0) thì nguyên tử thứ hai có toạ độ $\left(\frac{a}{4},\frac{a}{4},\frac{a}{4}\right)$. Đó chính là mạng kim cương (D) với nhóm không gian có ký hiệu quốc tế là (Fd3m). Trên hình 6-7a trình bày ô cơ bản của silic với hằng số mạng a. Chúng ta thấy rằng mỗi nguyên tử silic có 4 nguyên tử gần nhất, bốn nguyên tử này tạo thành một tứ diện đều. Hằng số mạng của silic a = 5,43Å, khoảng cách giữa hai nguyên tử gần nhất là $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 2{,}43$ Å. Trên hình 6-7b biểu diễn hình ảnh sự sắp xếp nguyên tử trong mạng kim cương nhìn theo phương [100], mạng tinh thể kim cương có thể xem như

gồm hai mạng lập phương tâm mặt, mạng này xê dịch so với mạng kia một đoạn bằng $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ theo đường chéo của ô cơ bản. Trên hình 6-7b ta thấy hình ảnh hai mạng (mạng các chấm đen và mạng các chấm trắng) dịch chuyển so với nhau theo phương [111].



Hình 6-7: *a- Sơ đồ ô cơ bản của tinh thể kim cương; b- Hình ảnh nhìn theo phương [100]; c- Mặt mạng (110) của tinh thể kim cương; d- Sự sắp xếp nguyên tử trên mặt (110) và những nguyên tử lân cận trong mặt đó nhưng nằm ngoài ô cơ bản (hình tròn gạch gạch) và những nguyên tử nằm phía dưới trắng.*

Trên hình 6-7c biểu diễn mặt (110) của tinh thể kim cương các hình tròn nét đậm là các nguyên tử nằm trên mặt (110) của ô cơ bản. Trên hình 6-7d biểu diễn sự sắp xếp các nguyên tử trên mặt (110), những ô nét đậm là nguyên tử nằm trên mặt (110) thuộc ô cơ bản, những ô gạch gạch là các nguyên tử lân cận nằm trong mặt (110) nhưng ở ngoài ô cơ bản, những ô trắng là các nguyên tử nằm trên mặt (110) nhưng phía dưới. Nếu xem mặt (110) là một mạng tinh thể hai chiều thì ô nguyên thuỷ của nó là một ô chữ nhật một cạnh là a và một cạnh là $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, mỗi nút mạng có một gốc gồm hai nguyên tử. Từ đây ta có thể tính được số nguyên tử trên một cm^2 trên mặt (110):

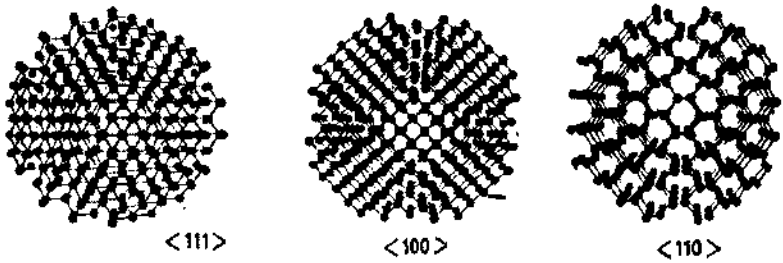
$$N(110) = 2\Big/\left(a.\frac{a\sqrt{2}}{2}\right) = \left(2\sqrt{2}\right)\Big/a^2 = 9{,}6.10^{14}cm^{-2}.$$

Trên hình 6-7d chúng ta còn xác định được phương [111] của tinh thể, mặt phẳng vuông góc với phương này là mặt (111) và từ đây ta thấy rằng có ba mặt (111) kép (A,A',B,B',C,C') được nhắc lại tuần tự kiểu sắp xếp ABCABCABC (stacking order).

Chúng ta cũng dễ dàng tính được số nguyên trên $1cm^2$ của mặt (111) và (100), kết quả cho thấy mật độ nguyên tử trên (110) là cao nhất và trên mặt (100) là thấp nhất. Vì vậy transistor MOS thường được chế tạo trên tinh thể định hướng mặt (100) để giảm đến tối thiểu các trạng thái bề mặt liên quan đến các mối liên kết không bão hoà của các nguyên tử bề mặt.

Tinh thể silic thường được nuôi theo định hướng mặt (111) hay (100), nhưng nhà sản xuất cũng có thể cung cấp loại silic định hướng (110) theo yêu cầu.

Trong đơn tinh thể silic có một số phương tinh thể đóng vai trò như những kênh (channel) có ý nghĩa rất quan trọng trong công nghệ cấy ion (ion implantation). Trên hình (6-8) biểu diễn ba dạng kênh theo ba phương [110], [111] và [100] với độ mở giảm dần.



Hình 6-8: Ba phương tinh thể silic là các kênh quan trọng trong công nghệ cấy ion.

Trong đơn tinh thể silic có thể tồn tại những loại khuyết tật sau đây:

- Khuyết tật điểm: nút khuyết, nguyên tử xen kẽ, khuyết tật Frenkel. Ở đây có thể là khuyết tật điểm nội tại (intrinsic) nghĩa là tạo nên bởi nguyên tử silic: nút khuyết, nguyên tử xen kẽ; có thể khuyết tật điểm ngoại lai (extrinsic) như: tạp chất pha vào (dopants), oxy, carbon, các kim loại. Những tạp chất có ảnh hưởng tích cực về tính chất điện của vật liệu nguyên

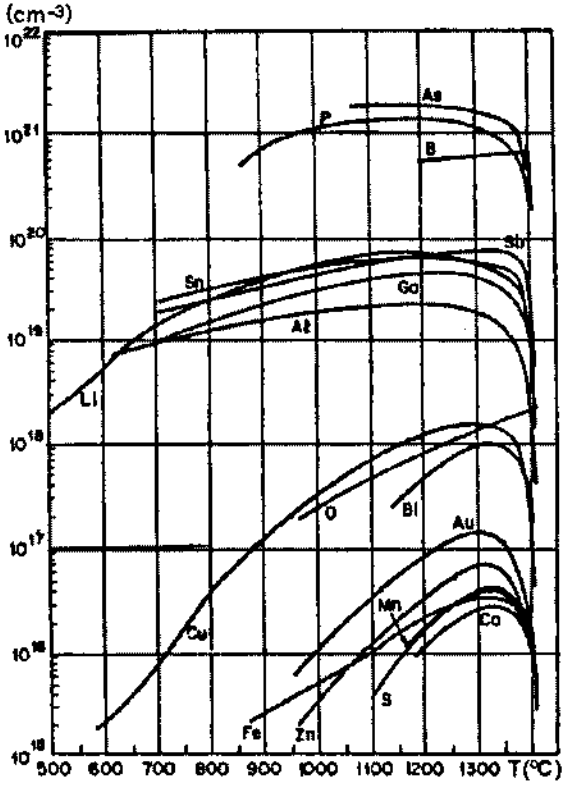
tử của chúng thường ở dạng thế chỗ trong mạng. Ở đây tồn tại một giới hạn hoà tan, đó là giá trị nồng độ tạp chất cực đại mà mạng tinh thể Si chấp nhận ở nhiệt độ T. Trên hình 6-9 biểu diễn giới hạn hoà tan của tạp chất trong Si.

- Khuyết tật đường bao gồm: lệch mạng bờ (edge dislocation), lệch mạng xoắn (screw dislocation), lệch mạng vòng (disclocation loops).

- Khuyết tật mặt bao gồm: sai hỏng sắp xếp (stacking faults), biên giới hạt, biên song tinh.

- Khuyết tật khối bao gồm: lỗ hổng (voids), hạt kết tụ (precipitates), oxy, kim loại.

Để hoàn thiện hơn cấu trúc tinh thể các phiến silic sau khi chế tạo ra thường được trải qua hai quá trình: xử lý nhiệt (thermalprocessing), xử lý nhiệt nhanh (rapidthermal processing - RPT) và quá trình khử tạp (gettering).



Hình 6-9: Giới hạn hoà tan tạp chất trong Si theo nhiệt độ.

6.1.4. Cấu trúc vùng năng lượng của silic

Chúng ta biết rằng nguyên tử Si có 14 điện tử, với cấu hình vỏ điện tử $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^2)$. Như vậy nguyên tử Si có hai lớp điện tử đầy hoàn toàn, lớp thứ 3 chưa điền đầy.

Nếu như khi kết tinh thành tinh thể, các vùng năng lượng cho phép hình thành đúng như từ các mức năng lượng nguyên tử cô lập thì chúng ta thấy rằng các nguyên tố như Si, Ge sẽ là kim loại. Bởi vì vùng năng lượng giá như

được tạo nên từ mức np^2 sẽ chứa được 6 *N* điện tử (*N* số nguyên tử trong tinh thể) nhưng trong tinh thể chỉ có 2N điện tử, vùng này chỉ điền đầy một phần sẽ làm cho tinh thể có tính dẫn điện của kim loại. Trong thực tế Si, Ge là các chất bán dẫn điển hình, C là chất điện môi khi kết tinh dưới dạng kim cương. Nguyên nhân của điều mâu thuẫn này là do khi hình thành tinh thể, mức p và mức *s* trong nguyên tử tự do kết hợp với nhau và tách ra thành hai vùng cho phép ngăn cách nhau bởi một vùng cấm. Vùng phía dưới chứa được 4*N* điện tử và điền đầy hoàn toàn, tạo nên vùng hóa trị của tinh thể. Vùng phía trên cũng chứa được 4N điện tử nhưng trống hoàn toàn và trở thành vùng dẫn. Sự kết hợp các trạng thái s và p trong các nguyên tố nhóm IV thực tế đã gặp trong một số hợp chất như CH_4 và được gọi là sự lai hóa các trạng thái. Chính sự lai hóa giữa các trạng thái s và p đã giải thích tính định hướng các hóa trị của carbon, silic cũng như sự giống nhau tuyệt đối giữa các điện tử hóa trị, cũng như tính đối xứng tứ diện đều trong kim cương, trong tinh thể Si.

Theo lý thuyết về lai hóa các trạng thái, người ta giả thiết rằng từ hàm sóng trạng thái s, ký hiệu là Ψ_s với $|\psi_s|^2$ có đối xứng cầu và các hàm sóng trạng thái p, Ψ_{px}, Ψ_{py}, Ψ_{pz} với $|\psi_{pi}|^2$ có hình số 8 cân, do sự lai hóa tạo nên 4 hàm sóng lai (sp) biểu diễn bằng các tổ hợp sau:

$$\Psi_1 = a_1\Psi_s + b_1\Psi_{px} + c_1\Psi_{py} + d_1\Psi_{pz}$$

$$\Psi_2 = a_2\Psi_s + b_2\Psi_{px} + c_2\Psi_{py} + d_2\Psi_{pz}$$

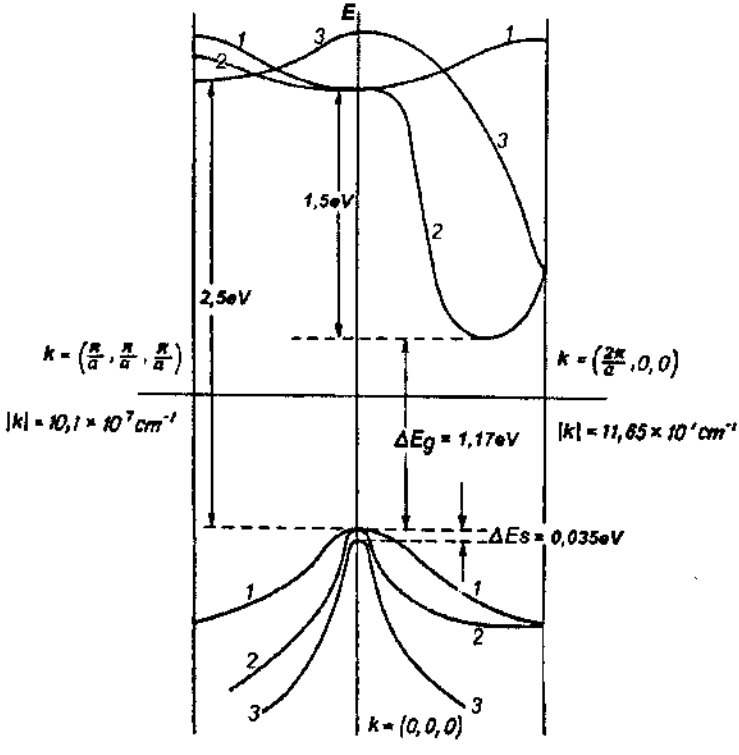
$$\Psi_3 = a_3\Psi_s + b_3\Psi_{px} + c_3\Psi_{py} + d_3\Psi_{pz}$$

$$\Psi_4 = a_4\Psi_s + b_4\Psi_{px} + c_4\Psi_{py} + d_4\Psi_{pz}.$$

trong đó $a^2_i = 1/4$; $b^2_i + c^2_i + d^2_i = 3/4$, các hàm sóng này mô tả 4 điện tử hóa trị của nguyên tử Si, với góc giữa hai hướng hóa trị bất kỳ là 109^o5. Trong tinh thể các trạng thái trên tương tác với các trạng thái của các nguyên tử khác tạo nên vùng hóa trị và vùng dẫn. Trong vùng hóa trị của Si có các vùng con chồng lên nhau, các vùng con hay là phân vùng đó còn gọi là các nhánh năng lượng. Hình 6-10 vẽ các nhánh đó theo hai phương [111] và [100], cực đại của nhánh thứ 1 và nhánh thứ 2 trùng nhau và nằm ở tâm vùng Brillouin, cực đại của nhánh thứ 3 cũng ở tâm vùng Brillouin nhưng hạ thấp xuống một khoảng ΔE_s = 0,035eV do tương tác spin-quỹ đạo. Mặt đẳng năng gần cực đại của nhánh thứ 1 có dạng:

$$E_1(K)= E(0) - \frac{\hbar^2}{2m}\left[AK^2 - \sqrt{B^2K^4 + C^2(K_x^2.K_y^2 + K_y^2.K_z^2 + K_z^2.K_x^2)} \right] \quad (6\text{-}1)$$

trong đó: A = 4,1; B = 1,6; C = 3,3



Hình 6-10: Sơ đồ vùng năng lượng của Si.

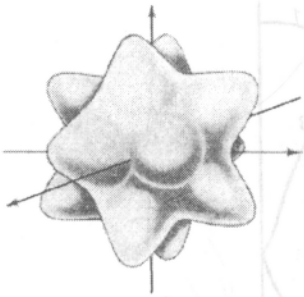
Trong tọa độ cầu ta có:

$$E_1(K) = E(0) - \frac{\hbar^2K^2}{2m}\left[A - \sqrt{B^2 + C^2\sin^2\theta(\sin^2\varphi.\cos^2\varphi.\sin^2\theta + \cos^2\theta)}\right] \quad (6\text{-}2)$$

Mặt đẳng năng ở đây là một mặt cầu biến dạng, trên hình 6-11 biểu diễn một mặt đẳng năng gần cực đại của Si.

Nếu lấy trung bình theo góc nghĩa là thay thế hình cầu biến dạng trong thực tế bằng một hình cầu tương đương thì có thể viết:

$$E_1(K) = E(0) - \frac{\hbar^2 K^2}{2m}\left[A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}\right] \quad (6\text{-}3)$$



Hình 6-11: Mặt đẳng năng của lỗ trống nặng của Si.

Lấy đạo hàm bậc 2 của E theo K tại điểm $\vec{K} = 0$ ta có thể tìm được $\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dK^2}$, và từ đây tính được khối lượng hiệu dụng của lỗ trống m^*_{pl}:

$$m^*_{p1} = \frac{m}{A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}} = 0{,}52m$$

Đối với nhánh thứ 2, sự phụ thuộc giữa năng lượng và vectơ sóng có dạng tương tự:

$$E_2(K) = E(0) - \frac{\hbar^2 K^2}{2m}\left[A + \sqrt{B^2 + C^2\sin^2\theta(\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\theta + \cos^2\theta)}\right] \quad (6\text{-}4)$$

Ta cũng tính được:

$$m^*_{p2} = \frac{m}{A + \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}} = 0{,}16m$$

Nhánh thứ 1 có $m^*_{p1} = 0{,}52m$ được gọi là nhánh lỗ trống nặng: $m^*_{p1} = m^*_{p.h}$ (heavy hole).

Nhánh thứ 2 có $m^*_{p2} = 0{,}16m$ được gọi là nhánh lỗ trống nhẹ: $m^*_{p2} = m^*_{p.l}$ (light hole).

Đối với nhánh thứ 3, mặt đẳng năng gần cực đại là mặt cầu, cực đại nằm thấp hơn một khoảng $\Delta E_S = 0{,}035$ eV do tương tác spin-quỹ đạo, vì vậy sự phụ thuộc năng lượng vào vectơ sóng có dạng:

$$E_3(K) = E(0) - \Delta E_s - \frac{\hbar^2 K^2}{2m}A \quad (6\text{-}5)$$

Ta tính được khối lượng hiệu dụng: $m^*_{p3} = \frac{m}{A} = 0,24m$

Nhánh thứ 3 có $m^*_{p3} = 0,24m$ được gọi là nhánh lỗ trống trung bình, tuy nhiên các lỗ trống này chưa tìm được bằng thực nghiệm, bởi vì ở nhiệt độ thường gặp, lỗ trống thường tồn tại ở lân cận cực đại của hai nhánh trên (nhánh lỗ trống nặng và nhánh lỗ trống nhẹ).

Vùng dẫn của silic do hai trạng thái ψ_p và ψ_s tạo nên kể cả spin thì suy biến bậc 6 vì thế có thể nói khi vào tinh thể vùng dẫn gồm 6 nhánh chồng lên nhau, tuy nhiên có một số nhánh theo một số phương trùng nhau. Trên hình (6-10) vẽ cấu trúc vùng năng lượng của Si, các nhánh được vẽ tách ra cho dễ thấy, ở đây không giữ đúng tỉ lệ kích thước và không vẽ hết các nhánh.

Một đặc điểm quan trọng của vùng dẫn là theo hướng tinh thể [100] nhánh năng lượng đánh số 2 có một cực tiểu tuyệt đối nằm gọn trong vùng Brillouin. Do tính đối xứng của tinh thể, chúng ta dễ dàng nhận ra rằng có tất cả 6 cực tiểu như thế trong vùng Brillouin thứ I. Nếu chúng ta vẽ mặt đẳng năng trong không gian $\vec{K}$ có năng lượng lớn hơn năng lượng cực tiểu một ít ta sẽ thấy rằng mặt đẳng năng lân cận cực tiểu vùng dẫn của silic là những elip tròn xoay trong đó trục xoay nằm theo hướng [100] và các hướng tương đương. Sự phụ thuộc vào vectơ sóng của năng lượng có dạng:

$$E(\vec{K}) = E(\vec{K}_0) + \frac{\hbar^2\left[(K_1 - K_{01})^2 + (K_2 - K_{02})^2\right]}{2m_t} + \frac{\hbar^2(K_3 - K_{03})^2}{2m_3} \quad (6\text{-}6)$$

Nghĩa là ở đây hai thành phần m_1, m_2 của khối lượng hiệu dụng bằng nhau $m_1 = m_2 = m_t \neq m_3 = m_\ell$.

Đối với silic ta có:

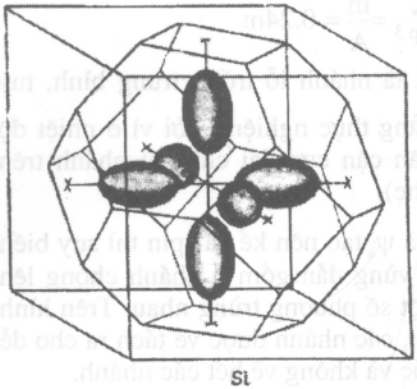
$$m_t = 0,19m,\ m_\ell = 0,98m$$

Tỉ số : $\frac{m_\ell}{m_t} = 5,16$

Tỉ số giữa hai bán trục của elip tròn xoay là:

$$\frac{a_\ell}{a_t} = \sqrt{\frac{m_\ell}{m_t}} = 2,27$$

Tiết diện của mặt đẳng năng có chứa trục quay với năng lượng lân cận cực tiểu có dạng:



Hình 6-12: Các túi điện tử trong vùng dẫn của Si.

$$E = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{K_x^2}{m_\ell} + \frac{K_y^2}{m_t}\right) \quad (6\text{-}7)$$

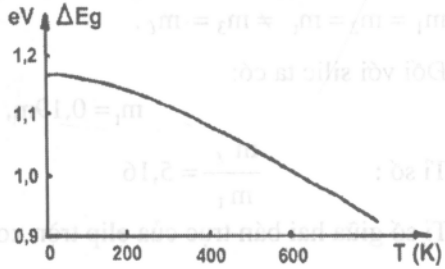
Trong vùng dẫn, điện tử với nồng độ nhỏ thường tập trung ở 6 cực tiểu năng lượng, vì thế các cực tiểu năng lượng đó được gọi là 6 túi điện tử (hình 6-12). Khoảng cách năng lượng giữa cực đại của vùng hóa trị và cực tiểu của vùng dẫn chính là bề rộng vùng cấm, đối với Si bề rộng vùng cấm $\Delta E_g(Si) = 1{,}17eV$ ở 0K.

Chúng ta thấy rằng cực đại vùng hóa trị (đỉnh vùng hóa trị) nằm ở tâm vùng Brillouin, trong khi đó cực tiểu vùng dẫn (đáy vùng dẫn) nằm ở một điểm trên hướng ΓΔX của vùng Brillouin, nghĩa là đỉnh vùng hóa trị và đáy vùng dẫn không cùng nằm trên một điểm của vùng Brillouin, trong trường hợp này người ta gọi vùng cấm là vùng cấm xiên.

Bề rộng vùng cấm của silic phụ thuộc vào nhiệt độ như ở hình (6-13) và theo công thức:

$$\Delta E_g = \left(1{,}17 - \frac{4{,}73.10^{-4}T^2}{T+636}\right) eV \approx (1{,}17 - 4{,}1.10^{-4}T)\ eV \quad (6\text{-}8)$$

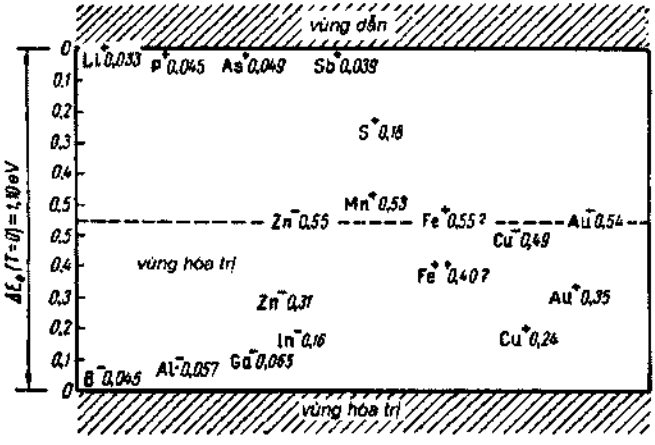
Ở 300K bề rộng vùng cấm của Si: $\Delta E_g(Si) = 1{,}12eV$.



Hình 6-13: Sự phụ thuộc $\Delta E_g(Si)$ vào nhiệt độ.

Các trạng thái ứng với mức năng lượng nằm trong vùng cho phép của vùng dẫn và vùng hoá trị là các trạng thái trải dài. Khi trong chất bán dẫn có các khuyết tật, ví dụ các nguyên tử tạp chất, thì xuất hiện các trạng thái định xứ ứng với các mức năng lượng nằm trong vùng cấm. Người ta phân biệt: Các tâm nông là các trạng thái donor hoặc acceptor có mức năng lượng nằm gần bờ vùng: gần E_c là các trạng

thái donor, gần E_V là các trạng thái acceptor. Các tâm sâu là các trạng thái ứng với mức năng lượng xa bờ và gần giữa vùng cấm trong đó có những tạp chất gây nên vài ba trạng thái định xứ ứng với các mức năng lượng khác nhau, các trạng thái này có thể là donor hoặc acceptor. Trên hình 6-14 trình bày sơ đồ năng lượng các trạng thái tạp chất trong Si, dấu cộng ứng với các trạng thái donor, dấu trừ ứng với các trạng thái acceptor.



Hình 6-14: Sơ đồ các mức năng lượng của các trạng thái tạp chất trong silic.

6.1.5. Những thông số chính của silic

Nguyên tử số: 14

Nguyên tử lượng: 28,08

Cấu hình điện tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Cấu trúc tinh thể: Lập phương tâm mặt dạng kim cương (D)

Nhóm không gian: O_h^5 (Fd3m)

Hằng số mạng ở (298K): (5,43072 ± 0,00001) Å.

Hằng số điện môi: 11,8

Khối lượng riêng: 2,3283 g/cm^3.

Mật độ nguyên tử trên mặt (100): $6,78.10^{14}.cm^{-3}$

Mật độ nguyên tử trên mặt (110): $9,59.10^{14}.cm^{-3}$

Mật độ nguyên tử trên mặt (111): $7,83.10^{14}.cm^{-3}$

Hệ số nở dài: cỡ $(2,4 \div 4,2).10^{-6}$ trong vùng T° (10 ÷ 150 °C).

Độ dẫn nhiệt ở 25 °C (0,2 ÷ 0,26) calo / cm.s.K

Nhiệt dung trong khoảng (20 ÷ 100 °C): 0,181 calo/g.K.

Nhiệt độ nóng chảy: 1412 °C

Nhiệt độ sôi: 2500 °C

Áp suất hơi (lgP) tính bằng mmHg từ 1200K đến nhiệt độ nóng chảy là: $\lg P = -\frac{1800}{T} - 1,022\lg T + 12,83$

Hệ số bức xạ ở 1000K : 0,64

ở 1688K : 0,46

Hệ số khuếch tán của điện tử ở 300K: 35 cm^2/s.

Hệ số khuếch tán của lỗ trống ở 300K: 13,1 cm^2/s.

Hệ số khúc xạ ở bước sóng 1,05 μm: 3,565

2,6 μm: 3,443

2 ÷ 10 μm: 3,5

Hệ số phản xạ ở bước sóng 1,5 μm: 0,3

Nồng độ hạt dẫn riêng n_i (cm^{-3}): $n_i^2 = 1,5.10^{33}\, T^3 . e^{-\Delta E_g/kT}$

với T = 300K $n_i = 1,5.10^{10}\ cm^{-3}$.

Độ linh động ở 300K

của điện tử $\mu_n = (1350 \pm 100)\ cm^2/V.s$

của lỗ trống $\mu_p = (480 \pm 15)\ cm^2/V.s$

Các thành phần khối lượng hiệu dụng của điện tử:

$m_\ell = 0,91m$; $m_t = 0,191m$

Hệ số bất đẳng hướng: $K_m = \frac{m_\ell}{m_t} = 4,76$

Khối lượng hiệu dụng độ dẫn: $\tilde{m}^* = \frac{3m_\ell}{2K_m + 1} = 0,26m$

Khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái của điện tử:

$$m_d^* = M^{2/3}\left(m_\ell . m_t^2\right)^{1/3} = 1,06m; \quad M = 6$$

Khối lượng hiệu dụng của lỗ trống:

$$m_{ph}^* = 0,5m \quad m_{p\ell}^* = 0,16m$$

Năng lượng phân tách do tương tác S-L: $\Delta E_s = 0,035eV$.

Khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái của lỗ trống:

$$m_{pd}^{*} = \left[m_{p\ell}^{3/2} + m_{ph}^{3/2} \right]^{2/3} = 0,56m$$

Bề rộng vùng cấm ở 0K: 1,21 eV

ở 300K: 1,09 eV

$$\frac{d\,\Delta E_g}{dT} = -4,1.10^{-4}\,\frac{eV}{K}$$

6.1.6. Những đặc điểm, ứng dụng silic

Silic là vật liệu quan trọng được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp điện tử. Những ưu điểm chính của silic:

- Dễ dàng thụ động hoá bề mặt bằng cách oxy hoá nó, lớp oxit tự nhiên có tác dụng giảm đáng kể trạng thái bề mặt và từ đó giảm tốc độ tái hợp bề mặt. Oxit silic rất bền vững có tác dụng như một lớp mặt nạ trong công nghệ planar.

- Silic có độ cứng cao cho phép sử dụng các phiến silic có diện tích lớn. Độ đàn hồi cao làm cho silic là vật liệu rất thích hợp để chế tạo các sensor vi cơ.

- Có độ ổn định nhiệt cao đến tận 1100°C cho phép tiến hành nhiều quá trình công nghệ ở nhiệt độ cao như: khuếch tán, oxy hoá và xử lý nhiệt.

- Giá thành rẻ, nguồn nguyên liệu phong phú và công nghệ ổn định.

Những nhược điểm chính của silic:

- Bề rộng vùng cấm của silic ΔE_g ở 300K là 1,09 eV và silic là bán dẫn vùng cấm xiên không thích hợp cho mục đích sử dụng như một vật liệu quang điện tử.

- Độ linh động của hạt dẫn tương đối thấp (so với GaAs chẳng hạn).

Với những đặc điểm trên đây chúng ta thấy rằng silic là vật liệu chủ yếu, quan trọng để chế tạo các linh kiện điện tử, mạch vi điện tử. Silic là vật liệu thích hợp nhất với công nghệ planar là công nghệ chính trong công nghệ chế tạo linh kiện và mạch vi điện tử. Silic không phải là vật liệu quang điện tử nhưng người ta đang nghiên cứu silic có cấu trúc nano và những lớp Si_xGe_{1-x} nuôi trên đế silic để ứng dụng vào quang điện tử và những lĩnh vực khác.

Silic có cấu trúc nano bao gồm: Si nano - tinh thể, dây lượng tử, chấm lượng tử và silic xốp (porous silic). Trong các cấu trúc nano, hiệu ứng nhốt lượng

tử (quantum confinement) thường đưa đến hiện tượng tăng cường hiệu suất phát xạ (emission efficiency) và sự dịch chuyển về phía năng lượng cao (blue shift) của pic phát xạ, sự dịch chuyển này phụ thuộc vào kích thước cấu trúc nano. Phương hướng thứ hai là sử dụng chuyển tiếp dị chất với các thành phần khác nhau, các siêu mạng để "thiết kế" các vật liệu, các cấu trúc có những tính chất mong muốn. Ví dụ cấu trúc chuyển tiếp dị chất (GeSi/Si) đưa đến vật liệu có thể dùng để chế tạo các linh kiện tác động nhanh, công suất lớn (vì độ linh động của hạt dẫn trong GeSi lớn hơn trong Si nhiều). Bề rộng vùng cấm của GeSi nhỏ hơn, phù hợp với ứng dụng chế tạo detector vùng hồng ngoại (với $\lambda = (1,3 \div 1,6)\mu m$). Ví dụ thứ hai là epitaxy dị chất với lớp co giãn. Người ta thấy rằng bề dày tới hạn của lớp co giãn trong chuyển tiếp dị chất Si và Ge tinh khiết là 1nm (độ không tương thích Si-Ge là 4%), trong khi đó bề dày tới hạn trong chuyển tiếp Si - $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ là 100nm (độ không tương thích là 1%). Vậy chế tạo các cấu trúc epitaxy dị chất với lớp co giãn hay siêu mạng các lớp co giãn cũng cho phép chúng ta "thiết kế" bề rộng vùng cấm và thậm chí là cấu trúc năng lượng của vật liệu.

6.2. GERMANI (Ge)

6.2.1. Nguyên tố germani

Germani, Ge là nguyên tố thuộc nhóm IV của bảng tuần hoàn Mendeleev. Những tính chất lý hóa của Ge đã được Mendeleev tiên đoán từ năm 1771, rất lâu trước khi Ge được Vincler phát hiện vào năm 1866. Ge chiếm khoảng 7.10^{-4} % khối lượng của vỏ trái đất, cỡ tương tự như các nguyên tố kẽm, chì.

Germani hầu như không có quặng riêng. Một loại quặng duy nhất chứa germani là germanhit chứa các chất đồng, sắt, kẽm nhiều hơn Ge rất nhiều. Khai thác germani là một công nghệ phức tạp.

Germani là một nguyên tố tản mạn trong các sa khoáng silicat, sulfat. Trong 1 tấn quặng chì - kẽm chứa 10 g germani. Germani chứa nhiều nhất trong một loại than cám 100 g/tấn.

6.2.2. Chế tạo germani đơn tinh thể

Để điều chế germani người ta xử lý quặng nguyên liệu bằng hóa học và thu được tetraclorua germani. Về sau tetraclorua oxy hóa tạo thành GeO_2, đó là một chất bột màu trắng. Để nhận được Ge người ta hoàn nguyên GeO_2 bằng hydro, sản phẩm thu được là bột Ge màu xám.

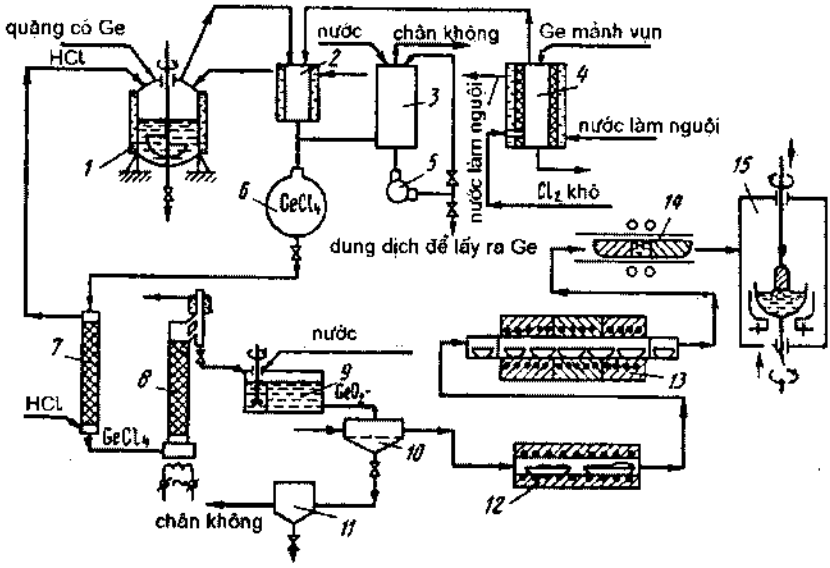
Kết quả xử lý nhiệt ta được các thỏi đơn tinh thể. Làm sạch và nuôi đơn tinh thể Ge bằng phương pháp nóng chảy vùng.

Quy trình công nghệ chế tạo đơn tinh thể germani gồm các bước sau:

- Điều chế tetraclorua germani, $GeCl_4$;
- Làm sạch $GeCl_4$;
- Thủy phân $GeCl_4$ để nhận GeO_2;
- Hoàn nguyên GeO_2 bằng H_2;
- Chế tạo các thỏi Ge đa tinh thể từ bột Ge;
- Làm sạch và nuôi đơn tinh thể các thỏi Ge bằng nóng chảy vùng;
- Pha tạp nếu cần trong quá trình nóng chảy vùng;

Đơn tinh thể Ge cũng có thể được chế tạo bằng phương pháp Zchochralski.

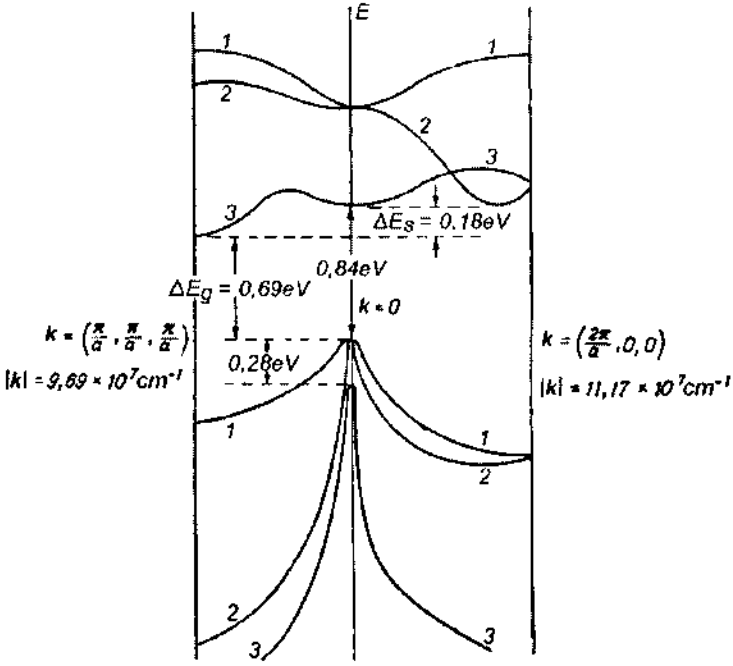
Trên hình 6-15 trình bày sơ đồ các công đoạn trong quy trình chế tạo đơn tinh thể germani.



Hình 6-15: *Sơ đồ các công đoạn trong quy trình chế tạo đơn tinh thể germani: 1- buồng phản ứng xử lý quặng Ge; 2- buồng làm lạnh; 3- buồng hấp thụ; 4- buồng phản ứng clo hóa; 5- bơm luân chuyển; 6- bình thu $GeCl_4$ chưa sạch; 7,8- các cột chưng cất; 9- buồng thủy phân; 10- bộ lọc; 11- bộ phận thu lại dung dịch; 12- lò sấy GeO_2; 13- lò hoàn nguyên GeO_2 bằng H_2; 14- buồng làm sạch bằng nóng chảy vùng; 15- kéo đơn tinh thể bằng phương pháp Czochralski.*

6.2.3. Cấu trúc vùng năng lượng của germani

Cấu trúc vùng năng lượng của germani về cơ bản giống như cấu trúc vùng năng lượng của silic. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của germani được biểu diễn ở hình 6-16.



Hình 6-16: Sơ đồ vùng năng lượng của Ge.

Vùng hóa trị của germani có cấu trúc hoàn toàn tương tự như silic, nghĩa là sự phụ thuộc giữa năng lượng và vectơ sóng của ba nhánh như các biểu thức (6-1), (6-4), (6-5) với các thông số sau:

$$A = 13{,}0;\ B = 8{,}9;\ C = 10{,}3$$

$$m^*_{pl} = 0{,}04m;\ m^*_{ph} = 0{,}34m;\ \Delta E_s = 0{,}28\ eV$$

Cấu trúc vùng dẫn germani khác vùng dẫn của silic nhiều hơn so với giữa vùng hóa trị của chúng. Sự khác nhau cơ bản nhất là cực tiểu của vùng dẫn của germani nằm trên bờ vùng Brillouin theo hướng [111] của tinh thể, nói cách khác là ở trên điểm L, tâm của các mặt 6 cạnh của vùng

Brillouin. Do tính đối xứng, ta nhận thấy có 8 điểm cực tiểu tương tự với tọa độ là: $\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$.

Tuy nhiên do điểm cực tiểu nằm trên bờ vùng Brillouin cho nên khi ta dựng mặt đẳng năng thì một nửa elip nằm ngoài vùng Brillouin thứ I. Biểu thức năng lượng có dạng:

$$E(K) = E(K_o) + \frac{\hbar^2\left[(K_1 - K_{01})^2 + (K_2 - K_{02})^2\right]}{2m_1} + \frac{\hbar^2(K_3 - K_{03})^2}{2m_3} \quad (6\text{-}8)$$

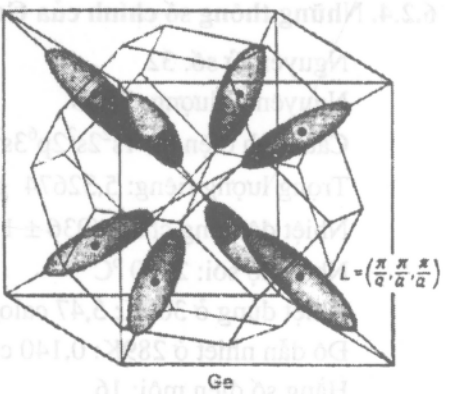
Mặt đẳng năng là các elip tròn xoay với trục xoay là phương [111] và các hướng tương đương của tinh thể hay là hướng $\overline{\Gamma L}$ trong vùng Brillouin (nghĩa là theo các vectơ từ tâm vùng Brillouin đến tâm của mặt lục giác (điểm L).

Cũng như đối với silic hai thành phần khối lượng hiệu dụng của Ge $m_1 = m_2 = m_t$, thành phần thứ III $m_3 = m_\ell$; đối với Ge: $m_t = 0{,}082m$, $m_\ell = 1{,}58m$ trong đó m là khối lượng của điện tử tự do.

Từ đây ta cũng tính được tỷ số $\frac{m_\ell}{m_t}$ cũng như tỷ số giữa hai bán trục elip tròn xoay $\frac{a_\ell}{a_t}$:

$$\frac{m_\ell}{m_t} = 19{,}3; \quad \frac{a_\ell}{m_t} = \sqrt{\frac{m_\ell}{m_t}} = 4{,}4$$

Hình 6-17 biểu diễn các túi điện tử trong vùng dẫn của Ge. Ở đây chúng ta cần chú ý rằng tại mỗi điểm trên bờ vùng Brillouin nếu ta dùng một mặt đẳng năng có năng lượng lớn hơn cực tiểu một ít thì chỉ có 1/2 elip nằm trong vùng Brillouin thứ nhất. Như vậy với 8 cực tiểu đối xứng chúng ta chỉ có 8 nửa elip nằm trong vùng Brillouin, nói cách khác chúng ta chỉ có 4 elip nằm trọn vẹn trong vùng Brillouin thứ I. Điều này cần lưu ý khi tính mật độ trạng thái trong vùng dẫn sau này.

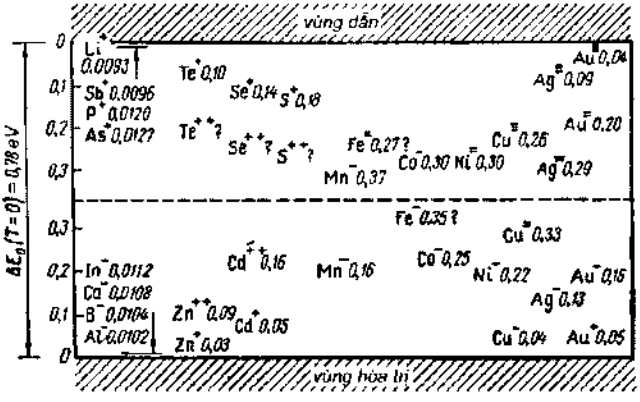


Hình 6-17: Các túi điện tử trong vùng dẫn của Ge.

Vùng cấm của germani cũng thuộc loại vùng cấm xiên như silic, bề rộng vùng cấm cũng có thể biểu diễn gần đúng bằng công thức:

$$\Delta E_g = (0,69 - 0,9.10^{-4}T)\ eV$$

Ở 300K ta có $\Delta E_g(Ge) = 0,66$ eV.



Hình 6-18: *Sơ đồ các mức năng lượng của các trạng thái tạp chất trong germani.*

Trên hình 6-18 biểu diễn sơ đồ năng lượng của các trạng thái tạp chất trong tinh thể germani.

6.2.4. Những thông số chính của Ge

Nguyên tử số: 32

Nguyên tử lượng: 72,59

Cấu hình điện tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Trọng lượng riêng: 5,32674 g/cm^3

Nhiệt độ nóng chảy: (936 ± 1) °C

Nhiệt độ sôi: 2700 °C

Nhiệt dung ở 300K: 5,47 calo/mol.K

Độ dẫn nhiệt ở 289K: 0,140 calo/cm.s.K

Hằng số điện môi: 16

Khối lượng hiệu dụng điện tử:

$m_\ell = (1,58 \pm 0,04)m.$

$m_t = (0,082 \pm 0,001)\ m.$

Hệ số bất đẳng hướng $K_m = (m_\ell / m_t) = 19,268$

Khối lượng hiệu dụng của lỗ trống:

$$m^*_{ph} = 0,379\,m$$

$$m^*_{p\ell} = 0,042\,m$$

Khối lượng hiệu dụng độ dẫn điện tử: $\tilde{m}^* = \dfrac{3m_\ell}{2K_m + 1} = 0,12m$

Khối lượng hiệu dụng mật độ trạng thái:

của điện tử: $m^*_d = \left(m_\ell . m_t^2\right)^{1/3} M^{2/3} = 0,55m; \quad M = 4$

của lỗ trống: $m^*_{pd} = \left[m_{p\ell}^{3/2} + m_{ph}^{3/2}\right]^{2/3} = 0,39m$

Khoảng năng lượng phân tách do tương tác S-L: $\Delta E_s = 0,28$ eV.

Bề rộng vùng cấm ở $T^o = 0K$: 0,69 eV.

Bề rộng vùng cấm phụ thuộc nhiệt độ gần đúng theo công thức:

$$\Delta E_g = (0,69 - 0,9.10^{-4}T)\ \text{eV}.$$

Bề rộng vùng cấm ở $T^o = 300K$: 0,66 eV

Nồng độ hạt dẫn riêng: $n_i = 1,76.10^{16}.T^{3/2}.\exp\left[-\dfrac{0,785}{2kT}\right]\ cm^{-3}$

Độ linh động (tán xạ trên dao động mạng):

điện tử: $\mu_n = 3800\left(\dfrac{T}{300}\right)^{-1,66}\ cm^2/V.s.$

lỗ trống: $\mu_p = 1800\left(\dfrac{T}{300}\right)^{-2,33}\ cm^2/V.s.$

Độ linh động cuốn ở 300K

điện tử: $\mu_n = 3800\ cm^2/V.s$

lỗ trống: $\mu_p = 1800\ cm^2/V.s.$

Hệ số khuếch tán ở 300K

điện tử: $D_n = 93\ cm^2/s$

lỗ trống: $D_p = 44\ cm^2/s$

Hằng số mạng: 5,65748 Å.

Số nguyên tử trong $1cm^3$: $4,42.10^{22}\ cm^{-3}$.

6.2.5. Những đặc điểm ứng dụng germani

Germani là một bán dẫn được nghiên cứu ứng dụng rất sớm cùng với silic để chế tạo các linh kiện điện tử như diode, transistor.

Germani có những ưu điểm sau:

- Germani có nhiều tính chất cơ, lý tốt, ổn định, đặc biệt là tính chất áp điện trở (điện trở tenxơ) thường được ứng dụng làm cảm biến đo biến dạng.
- Có độ ổn định nhiệt tương đối cao (mặc dầu thấp hơn silic).
- Độ linh động hạt dẫn lớn hơn của silic nhiều lần.

Germani có nhiều nhược điểm hơn silic:

- Lớp oxit trên bề mặt germani không bền như oxit silic nên không thể dùng làm mặt nạ trong công nghệ planar.
- Bề rộng vùng cấm của germani bằng cỡ 0,66 eV, nhỏ hơn của silic, vùng cấm cũng thuộc loại vùng cấm xiên, vì vậy linh kiện điện tử (diode, transistor) chế tạo từ germani không thể làm việc ở nhiệt độ cao hơn 100^oC (giới hạn này đối với silic là 150^oC).

Chính những nhược điểm này đã hạn chế ứng dụng germani. Khi công nghệ planar ra đời (1960) thì vai trò của silic trong công nghệ điện tử bắt đầu tăng trưởng rất nhanh còn vai trò của germani giảm dần. Ngày nay germani thường được sử dụng trong các mục đích sau:

- Làm đế trong công nghệ epitaxy chế tạo các cấu trúc dị chất với một số hợp chất $A^{III}B^{V}$.
- Chế tạo các dung dịch rắn dạng Ge_xSi_{1-x} với x có thể thay đổi liên tục.
- Germani có độ linh động hạt dẫn tương đối cao có thể sử dụng để chế tạo các detector trong vùng hồng ngoại.

Là một vật liệu được nghiên cứu ứng dụng từ rất sớm, ngày nay germani đã nhường chỗ cho silic trong lĩnh vực các linh kiện điện tử (diode, transistor, vi mạch...) và nhường chỗ cho GaAs và các bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$ khác trong quang điện tử.

6.3. SELEN (Se)

6.3.1. Nguyên tố selen

Selen được Berselus phát hiện năm 1817 là nguyên tố thuộc nhóm VI bảng tuần hoàn Mendeleev (với nguyên tử số 34, nguyên tử lượng 78,96). Các tính

chất của selen do 6 điện tử hóa trị $4s^24p^4$, trong đó 2 điện tử với spin ngược chiều nhau ở trạng thái *s*, 2 điện tử với spin ngược chiều nhau ở một trạng thái p, còn 2 trạng thái p khác mỗi trạng thái có một điện tử với spin song song. Selen có thể có hóa trị 2, 4 và 6. Liên kết hóa học trong selen được thực hiện do hai điện tử không cặp đôi ở trạng thái p. Năng lượng tạo thành mối liên kết đơn và mối liên kết kép gần bằng nhau cho nên khả năng tạo nên các phân tử vòng hay phân tử dạng chuỗi là rất lớn. Ở nhiệt độ dưới 900°C trong trạng thái hơi, selen có thể thiết lập sự cân bằng sau:

$$Se_8 \leftrightarrow Se_6 \leftrightarrow Se_4 \leftrightarrow Se_2$$

6.3.2. Cấu trúc tinh thể selen

Selen kết tinh dưới một số dạng thù hình:

- Selen đơn tà,
- Selen lập phương,
- Selen lục giác,

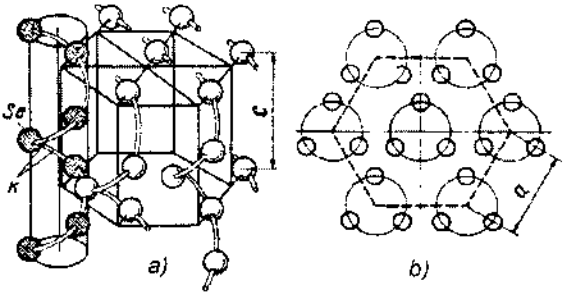
trong đó selen lục giác là dạng tinh thể bền nhất và là quan trọng nhất. Từ lâu selen lục giác đa tinh thể đã được dùng để chế tạo tế bào quang điện, các chỉnh lưu công suất khá lớn.

Các tinh thể selen lục giác cấu tạo từ những chuỗi nguyên tử dạng lò xo dọc theo trục C của tinh thể. Ba nguyên tử selen tạo thành một bước của lò xo. Hình chiếu của chuỗi lò xo lên một mặt phẳng vuông góc trục C tạo thành một tam giác đều. Có thể nói selen lục giác là một polyme cấu tạo từ những chuỗi lò xo rất dài sắp xếp song song với nhau như các nguyên tử, được đánh dấu gạch gạch ở hình 6-19a.

Các nguyên tử selen sắp xếp trong những nút của chuỗi lò xo sao cho tạo được những mối liên kết đồng hóa trị với hai nguyên tử của chuỗi. Các chuỗi lò xo trong tinh thể được sắp xếp song song với nhau ở các đỉnh và tâm của hình lục giác như ở hình 6-19b. Nhóm không gian của selen lục giác là ($P3_121$).

Selen dưới dạng không tinh thể cũng được sử dụng nhiều, đặc biệt quan trọng là selen dưới dạng thủy tinh. Selen dưới dạng thủy tinh có thể nhận được bằng phương pháp làm nguội nhanh selen nóng chảy. Độ dẫn nhiệt thấp của selen ở đây làm cho quá trình cấu trúc lại phân tử bị chậm lại và kết quả là tạo nên một trạng thái lỏng quá nhiệt, đó là selen thủy tinh. Selen thủy tinh cũng có thể nhận được bằng phương pháp làm bay hơi trong chân không selen nóng chảy, trong trường hợp này selen là hỗn hợp các phân tử selen dạng vòng Se_4, Se_6, Se_8 và các phân tử selen dạng chuỗi

loại: $(-Se-)_n$, trong đó $n = 10 \div 10^6$. Selen thủy tinh có điện trở suất lớn, có tính quang dẫn khá tốt và đã được dùng để chế tạo các photorexeptơ trong kỹ thuật chụp ảnh tĩnh điện (electrophotography).

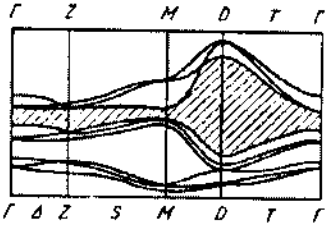


Hình 6-19: Cấu trúc của tinh thể selen lục giác (a) và hình chiếu các nguyên tử selen lên mặt phẳng vuông góc với trục c (b).

Selen chiếm 8.10^{-5} % khối lượng vỏ trái đất, thường được chế tạo từ bã thải của công nghiệp chế tạo axit sulfuric. Selen tách từ bã thải công nghiệp bằng phương pháp hóa học được làm sạch bằng phương pháp chưng cất trong chân không.

6.3.3. Cấu trúc vùng năng lượng

Trên hình 6-20 trình bày các nhánh năng lượng trong vùng dẫn và vùng hoá trị của selen lục giáctheo một số hướng trong vùng Brillouin theo các ký hiệu trên hình 6-21. Cấu trúc năng lượng của selen và của telua tương tự nhau và sẽ được bàn đến chi tiết hơn ở mục sau. Bề rộng vùng cấm của selen ở 300K vào khoảng 1,4 eV.



Hình 6-20: Sơ đồ vùng năng lượng của Se.

6.3.4. Các thông số chính của selen

Nguyên tử số: 34
Nguyên tử lượng: 78,96
Cấu hình điện tử: $1s^2 2s^2 sp^6 3s^6 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Hóa trị 6, 4, 2.
Trang thái cơ bản: $4s^2 4p^4$.

Năng lượng ion hóa	Thứ I:	9,7 eV
	Thứ II:	21,3 eV
	Thứ III:	33,9 eV
	Thứ IV:	42,7 eV
	Thứ V:	72,8 eV

Hiệu công thoát so với vàng: 5,13 eV

Hằng số điện môi: 6,6 ± 0,4.

Hằng số mạng: a = b = 4,36 Å, c = 4,96 Å

Khoảng cách ngắn nhất giữa hai nguyên tử selen
trong một chuỗi: 2,36 Å
với chuỗi bên cạnh: 3,45 Å

Nhiệt độ nóng chảy: 219 ±1 ^{o}C

Nhiệt độ sôi: 685 ^{o}C

Khối lượng riêng: selen thủy tinh 4,28 g/cm^3
selen lục giác 4,80 g/cm^3

Hệ số khúc xạ trong vùng hồng ngoại: 2,5

Bề rộng vùng cấm đo bằng phương pháp quang: 1,79 eV

Nồng độ lỗ trống ở nhiệt độ phòng: 10^{14} cm^{-3}

Độ linh động của lỗ trống: 1 cm^2/V.s

6.4. TELUA (Te)

6.4.1. Nguyên tố và cấu trúc tinh thể telua

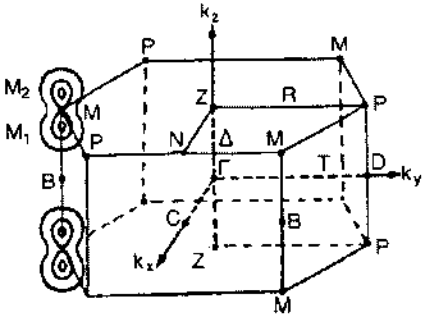
Telua là nguyên tố thuộc nhóm VI phân nhóm VIb bảng tuần hoàn Mendeleev (với nguyên tử số 52, nguyên tử lượng 127,61), cấu hình điện tử của Te: $5s^25p^4$. Cũng như selen, telua có 6 điện tử hoá trị, trong đó 2 điện tử ở trạng thái 5s, 4 điện tử ở trạng thái 5p, vì vậy telua có tính chất hoá học và các hợp chất hoá học gần giống như selen. Khác với selen có nhiều dạng thù hình, telua chỉ kết tinh dưới dạng lục giác với nhóm không gian ($p3_121$). Đơn tinh thể lục giác của telua có trục c vuông góc với mặt lục giác có cạnh a, b và tỷ số c/a = 1,35, trên các đỉnh có nguyên tử Te, khoảng cách giữa các nguyên tử bằng 2,86 Å. Sự sắp xếp các nguyên tử trong tinh thể Te rất đặc biệt làm cho nó có tính bất đẳng hướng về tính chất cơ, cũng như về cấu trúc năng lượng rất rõ rệt.

Khác với selen là vật liệu được sử dụng dưới dạng những lớp đa tinh thể lục giác, telua có thể chế tạo và làm sạch bằng phương pháp nóng chảy vùng những đơn tinh thể có độ sạch kiểm soát được.

6.4.2. Cấu trúc năng lượng của telua

Sơ đồ vùng Brillouin thứ nhất của tinh thể telua được trình bày ở hình 6-21. Nó là một hình lục lăng, trong đó K_z là trục đối xứng bậc 3, nghĩa là các đỉnh M và các đỉnh P là không tương đương, trên hình (6-21) cùng biểu diễn một số điểm đặc biệt và trục toạ độ K_x, K_y, K_z theo quy ước.

Xác định cấu trúc năng lượng của telua là một bài toán khá phức tạp. Để làm việc đó người ta đã tiến hành nghiên cứu cả lý thuyết và thực nghiệm. Những nghiên cứu lý thuyết cho thấy cấu trúc vùng năng lượng của telua có tính bất đẳng hướng rất mạnh.



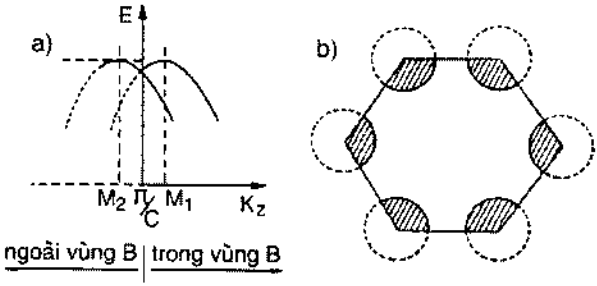
Hình 6-21: Vùng Brillouin của tinh thể lục giác telua (và selen).

Những nghiên cứu điện trở suất của Te cho thấy: điện trở suất dọc theo trục C (ký hiệu là $\rho_{//}$) và điện trở suất theo phương vuông góc với trục C (ký hiệu là $\rho_{\perp}$) là khác nhau, tỷ số $\rho_{\perp}/\rho_{//} = 1,7$.

Tính dẫn loại p là đặc trưng của Te, bằng cách pha tạp người ta không nhận được telua có tính dẫn loại n. Tính dẫn loại p của telua được xem là liên quan đến sự không bão hoà hoá trị ở các đầu cuối của cấu trúc chuỗi trong tinh thể telua. Tuy thế những nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng cyclotron chứng tỏ rằng trong tinh thể telua vẫn quan sát được các điện tử nhiệt phát sinh trong vùng dẫn và các lỗ trống trong vùng hoá trị. Các thí nghiệm này còn cho phép xác định khối tượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn.

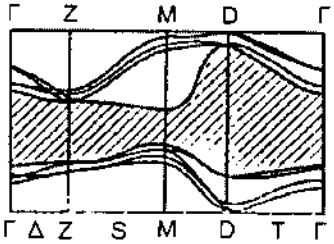
Phổ cộng hưởng cyclotron của lỗ trống cho thấy phổ năng lượng của lỗ trống rất phức tạp, nó gồm có một số nhánh năng lượng có cực đại khác nhau. Điều đó liên quan đến tương tác spin - quỹ đạo mà ta đã biết đối với phổ năng lượng của Si, Ge. Những nghiên cứu các hiệu ứng điện - từ trong tinh thể Te với nồng độ lỗ trống nhỏ hơn $10^{14} \div 10^{15}$ cm^{-3} cho phép kết luận rằng: mặt đẳng năng lân cận cực đại vùng hoá trị có dạng elip tròn xoay với trục quay song song với trục c của tinh thể. Thực nghiệm về cộng hưởng từ cũng chứng tỏ điều đó và còn cho thấy bán trục của elip theo phương trục quay (phương trục c) lớn hơn bán trục theo phương vuông góc, điều đó có nghĩa là $m_{\parallel} > m_{\perp}$. Những nghiên cứu tính chất quang của Te đưa đến kết luận

rằng: cực đại của năng lượng vùng hoá trị nằm trên cạnh bên của hình lục lăng trong không gian $\vec{K}$ là vùng Brillouin thứ nhất của Te. Hai cực đại ký hiệu là M_1 và M_2 nằm hai bên điểm M (1 đỉnh của hình lục lăng vùng Brillouin I) đối xứng qua điểm M theo phương K_z. Những nghiên cứu thực nghiệm còn cho thấy rằng mặt đẳng năng lân cận mỗi cực đại M_1 và M_2 có dạng elip tròn xoay khi nồng độ hạt dẫn cỡ $2.10^{16} \div 1.10^{17} cm^{-3}$ (mặt đẳng năng ở đây là mặt Fermi ứng với nồng độ đã cho). Khi nồng độ hạt dẫn cỡ $10^{17} \div 10^{18}$ cm^{-3} mặt đẳng năng của hai cực đại tạo thành một hình số 8 hay hình quả tạ kép. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng E vào $\vec{K}$ theo hướng K_z lân cận điểm M có toạ độ theo trục K_z là (π/c) ta có hai nhánh M_1 và M_2 như ở hình 6-22a.



Hình 6-22: a) Sơ đồ năng lượng theo trục K_z lân cận điểm M; b) Hình chiếu các elip đẳng năng trên mặt đáy của lục lăng vùng Brillouin I.

Như vậy tại 6 điểm M và 6 điểm P sẽ có những cặp cực đại dạng tương tự M_1, M_2, chỉ có lân cận các điểm P vị trí M_1 và M_2 đổi chỗ cho nhau, 12 cặp mặt đẳng năng dạng elip tròn xoay (hay hình quả tạ kép) ở 12 đỉnh của khối lục lăng vùng Brillouin thứ nhất. Trên hình 6-21 biểu diễn 2 cặp mặt đẳng năng ở hai điểm M. Tuy nhiên trong 24 mặt đẳng năng elip lân cận 12 đỉnh đó, có 12 mặt đẳng năng hoàn toàn nằm ngoài vùng Brillouin thứ nhất. Mỗi elip còn lại chỉ có 1/3 thể tích nằm trong vùng Brillouin thứ nhất như vẽ ở hình 6-21b. Như vậy chỉ có 4 elip tròn xoay (1/3 của 12 elip) nằm hoàn toàn trong vùng Brillouin thứ nhất.



Hình 6-23: Sơ đồ vùng năng lượng của Te.

Trên hình 6-23 biểu diễn sơ đồ các nhánh năng lượng trong vùng dẫn và vùng hoá trị của Te. Chúng ta thấy sự tương tự giữa vùng năng lượng của Te và của Se. Chúng là những bán dẫn vùng cấm thẳng nhưng cực đại vùng hoá trị và cực tiểu vùng dẫn không nằm ở điểm Γ tâm vùng Brillouin.

6.4.3. Những thông số chính của Te

- Nguyên tử số: 52; Nguyên tử lượng: 127,61.
- Cấu hình điện tử $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$.
- Khối lượng riêng: 6,25 g/cm^3; số nguyên tử trong 1cm^3: $2,95.10^{20}$.
- Nhiệt độ nóng chảy: 452°C; nhiệt độ sôi 1390°C.
- Hằng số điện môi: 23.
- Hằng số mạng a = 4,495Å, b = 3,74Å, c = 5,912Å.
- Góc hoá trị 102°6.
- Dị hướng về điện trở suất:

  Song song với trục c : 0,307 Ωcm.

  Vuông góc trục c : 0,525 Ωcm.
- Độ linh động hạt dẫn ở 294K.

  của điện tử μ_n = 1890 cm^2/v.s.

  của lỗ trống μ_p = 790 cm^2/v.s.
- Suất nhiệt điện động ở 300K cỡ (300 ÷ 500) mv/K.
- Khối lượng hiệu dụng của lỗ trống m_{pt} = 0,11m; m_{pl} = 0,25m.
- Bề rộng vùng cấm của Te khoảng 0,3 eV.

CHƯƠNG 7

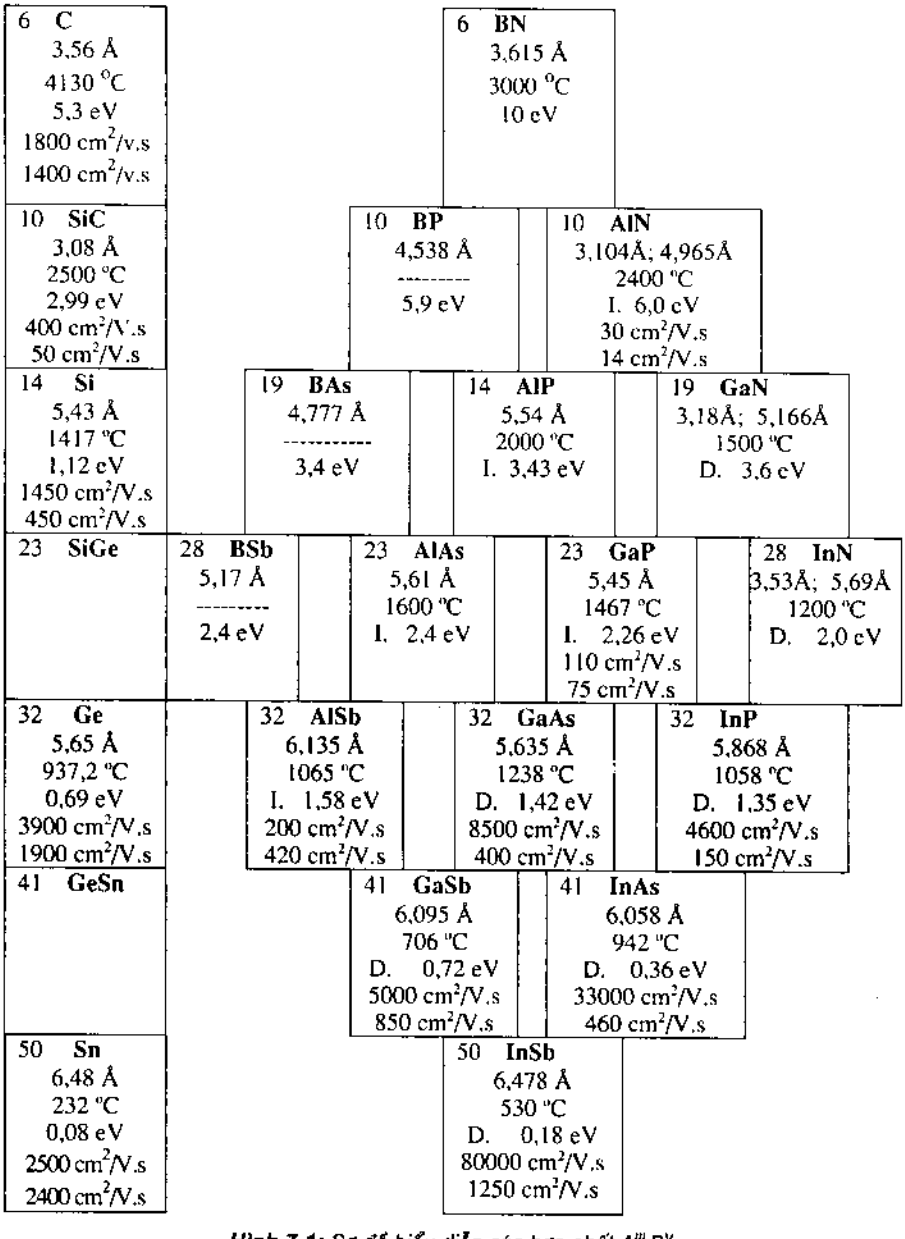
BÁN DẪN HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Năm 1952, Welker nhận xét rằng gali-arsen (GaAs) và những hợp chất $A^{III}B^{V}$ tương tự là các chất bán dẫn. Ông đã tiên đoán được những đặc trưng của chúng và chứng minh điều đó bằng thực nghiệm. Phát kiến này được xếp vào danh mục các công nghệ bán dẫn bản lề (Key semiconductor technology). Vật lý, công nghệ và linh kiện trên cơ sở loại bán dẫn này bắt đầu được chú ý nghiên cứu ứng dụng từ đấy.

Các hợp chất $A^{III}B^{V}$ là những hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố nhóm III và các nguyên tố nhóm V. Tuy nhiên chúng ta sẽ chỉ xét các hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố phân nhóm IIIa (B, Al, Ga, In, Tl) và các nguyên tố phân nhóm Vb (N, P, As, Sb, Bi). Mặc dù có tồn tại một số hợp chất dạng $A^{IIIa}B^{Vb}$ và $A^{IIIb}B^{Va}$ nhưng các hợp chất này thường kết tinh dưới dạng NaCl và ít được nghiên cứu ứng dụng. Trên thực tế số các hợp chất được nghiên cứu còn ít hơn, có thể nói chúng gồm 16 hợp chất hóa hợp từ 4 nguyên tố nhóm IIIa (B, Al, Ga, In) và 4 nguyên tố nhóm Va (N,P, As, Sb). Các hợp chất này được sắp xếp trên sơ đồ hình 7-1. Mỗi ô trong sơ đồ ghi công thức hóa học của hợp chất và phía dưới ghi các số liệu theo thứ tự sau:

- Hằng số mạng a (Å) nếu là cấu trúc Z; a (Å), c (Å) nếu là cấu trúc W.
- Nhiệt độ nóng chảy T_n (^oC)
- Bề rộng vùng cấm ΔE_g (eV), phía trái có ghi chữ D hoặc I để chỉ rõ bán dẫn vùng cấm thẳng (D) hoặc bán dẫn vùng cấm xiên (I).
- Độ linh động của điện tử μ_n ($cm^2/V.s$).
- Độ linh động của lỗ trống μ_p ($cm^2/V.s$).

Phía trái sơ đồ ở hình 7-1 là một cột ghi công thức và số liệu của các bán dẫn nguyên tố nhóm IV và hợp chất hoặc dung dịch rắn của chúng. Trong sơ đồ này, theo chiều từ trên xuống trong các cột, điện tích hạt nhân trung bình trong hợp chất tăng lên (con số phía trái công thức hóa học của hợp chất là điện tích hạt nhân trung bình của hợp chất).



Hình 7-1: *Sơ đồ biểu diễn các hợp chất $A^{III}B^{V}$.*

Trong 16 hợp chất biểu diễn trong sơ đồ (hình 7-1) có 12 hợp chất, đó là các hợp chất của P, As, Sb với 4 nguyên tố B, Al, Ga, In, kết tinh dưới dạng zinc blend (giả kẽm) và ba hợp chất của N với Al, Ga, In là các hợp chất AlN, GaN, InN có thể kết tinh dưới hai dạng zinc blend và wurtzite (lục giác xếp chặt), Chỉ có BN kết tinh dưới dạng lục giác nhưng không phải cấu trúc wurtzite, mà bị biến dạng thành cấu trúc gần giống graphit.

Các phương pháp chế tạo các đơn tinh thể $A^{III}B^{V}$ thường gồm các công đoạn sau đây:

- Chế tạo và làm sạch các đơn chất.
- Chế tạo các hợp chất.
- Nuôi đơn tinh thể và làm sạch.

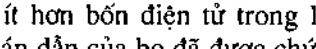
Trong những mục dưới đây sẽ giới thiệu phương pháp chế tạo các đơn chất và hợp chất.

7.1. CHẾ TẠO VÀ LÀM SẠCH CÁC ĐƠN CHẤT

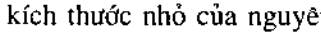
Chúng ta bắt đầu bằng công nghệ chế tạo và làm sạch các đơn chất và chỉ giới thiệu các đơn chất sau: B, Al, Ga, In, P, As, Sb.

7.1.1. Chế tạo và làm sạch B

Bo là nguyên tố duy nhất có ít hơn bốn điện tử trong lớp ngoài cùng mà không có tính kim loại. Tính bán dẫn của bo đã được chứng minh bằng thực nghiệm và được giải thích bởi kích thước nhỏ của nguyên tử bo. Bo có ba dạng tinh thể khác nhau: mạng bốn phương, mạng thoi β (nhiệt độ cao) và mạng thoi α (nhiệt độ thấp). Bo nhận được từ phản ứng hoàn nguyên bằng hydro hoặc natri hợp chất bo halogenua như: BBr_3, BF_3, BCl_3, BI_3, hay từ những phản ứng nhiệt phân ly của điboran B_2H_6. Các phản ứng hoàn nguyên hay nhiệt phân ly đều xảy ra trong môi trường chứa hỗn hợp khí và có một dây đốt nóng làm từ W, sắt, platin, tantan, graphit, molipđen hay titan:



$$BBr_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 2BrH_3$$



$$B_2H_6 \rightarrow 2B + 3H_2$$

Để nhận được bo tinh khiết, các khí nguyên liệu như bo-halogenua, điboran được làm sạch bằng phương pháp chưng cất. Bo nhận được bằng phản ứng hoàn nguyên hay nhiệt phân ly được làm sạch bằng phương pháp nóng chảy vùng và trong quá trình nuôi đơn tinh thể Czochralski.

7.1.2. Làm sạch Al

Bằng phương pháp điện phân dung dịch nóng chảy người ta đã có thể đạt được nhôm với độ sạch 99,999%. Để đạt được độ sạch cao hơn người ta dùng phương pháp nóng chảy vùng trong chân không hoặc trong môi trường khí trơ.

Phương pháp nóng chảy vùng ở đây được tiến hành hai cách: Cách thứ nhất là dùng thuyền đựng bằng graphit hay bằng oxit nhôm, cách này dù sao vẫn gây nhiễm bẩn từ vật liệu làm thuyền đựng. Cách thứ hai là nóng chảyvùng không dùng thuyền đựng. Nóng chảy vùng nhôm có thể thực hiện theo hai phương án:

Phương án thứ nhất dùng cho những thanh nhôm có tiết diện tròn với đường kính nhỏ hơn 10 mm. Vùng nóng chảy được tạo nên bằng dòng cao tần và được giữ bằng sức căng mặt ngoài (như đối với Si), thanh nhôm nằm theo chiều thẳng đứng.

Phương án thứ hai thực hiện nóng chảy vùng nhôm là dùng từ trường để giữ vùng nóng chảy. Thanh nhôm nằm ở trạng thái nằm ngang và người ta cho một dòng điện một chiều chạy qua thanh. Cuộn cảm ứng hay là cuộn dây đốt bằng điện trở cùng với nam châm chuyển động dọc theo thanh nhôm (hay thanh nhôm chuyển động mà cuộn dây và nam châm đứng yên) tạo nên một từ trường nằm ngang vuông góc với thanh nhôm. Từ đó xuất hiện một lực tác dụng từ dưới lên trên, với một cường độ từ trường và cường độ dòng một chiều thích hợp sẽ giữ được vùng nhôm nóng chảy.

7.1.3. Làm sạch Ga

Ga thường gặp với nồng độ rất nhỏ trong quặng của các kim loại khác như Al, Zn, Ge. Quá trình làm sạch Ga thường đi qua hai bước. Bước thứ nhất là làm sạch sơ bộ đạt độ sạch khoảng 99,9% đến 99,99%. Bước thứ hai nhằm tạo ra Ga siêu sạch chỉ chứa cỡ 10^{-4} % tạp chất. Tạp chất trong Ga thường là Na, Mg, Ca, Al, Si, Sn, Pb, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Fe, Cr, Mo, V.

Trong công nghiệp (ví dụ trong công nghệ tinh chế Zn, Ge) Ga thường nhận được dưới dạng dung dịch trong một công đoạn trung gian, để kết tủa các tạp chất trong dung dịch đó như Sn, Cd, Cu... người ta phải dùng H_2S. Còn trong công nghiệp tinh chế Al, Ga nhận được dưới dạng dung dịch natri galatat (Na_3GaO_3). Để làm sạch dung dịch này người ta dùng $FeSO_4$ (hoàn nguyên và kết tủa các tạp chất).

Để nhận được Ga sạch người ta thường tổ hợp các phương pháp làm sạch với nhau, có thể phân biệt hai nhóm phương pháp sau đây:

- Các phương pháp tác dụng trực tiếp vào kim loại Ga: Tác dụng bằng axit và lọc, tác dụng bằng oxi và các khí khác, đốt nóng trong chân không, kết tinh, tác dụng bởi các kim loại lỏng khác (Hg).

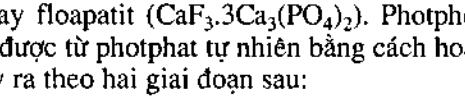
- Các phương pháp xử lý các hợp chất của Ga: điện phân, tách chọn lọc $GaCl_3$, chưng cất các hợp chất halogenua của Ga, làm sạch bằng nóng chảy vùng $GaCl_3$, nhận các hợp chất hữu cơ chứa Ga rồi phân ly chúng.

7.1.4. Làm sạch In

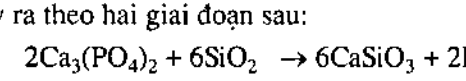
In tìm thấy với nồng độ nhỏ trong các quặng Fe, Pb và Cu. In thu được dưới dạng dung dịch trong axit. Dung dịch này được làm sạch, làm giàu rồi cho tác dụng với NH_4 để nhận In. Để nhận được In siêu sạch, người ta kết hợp nhiều phương pháp làm sạch với nhau như: phương pháp điện phân (với chất điện phân floborat In, Zn, Cd, S, Se, Te), phương pháp kết tinh, phương pháp chưng cất trong chân không, phương pháp tạo hợp chất làm sạch rồi sau đó phân ly (ví dụ tạo In halogenua) bằng tổ hợp các phương pháp trên có thể nhận được In với nồng độ tạp nhỏ hơn 10^{-5} %.

7.1.5. Làm sạch P

Trong tự nhiên photpho thường gặp dưới dạng photphat, như canxi photphat ($Ca_3(PO_4)_2$ hay floapatit ($CaF_3.3Ca_3(PO_4)_2$). Photpho nguyên tố trong công nghiệp nhận được từ photphat tự nhiên bằng cách hoàn nguyên trong lò điện, phản ứng xảy ra theo hai giai đoạn sau:



$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + 2P_2O_5$$



$$2P_2O_5 + 10C \rightarrow 10CO + P_4\uparrow$$

Hơi photpho bay ra được làm sạch cho ngưng tụ thành dạng lỏng và được lọc để loại tạp. Từ đây thu được P với độ sạch cỡ 99,5%.

Photpho thô này được làm sạch bằng tổ hợp các phương pháp sau: Xử lý bằng dung dịch axit, chưng cất trong chân không, chuyển photpho trắng thành photpho đỏ. Bằng các phương pháp trên đây có thể thu được photpho với độ sạch cỡ 10^{-4} %.

7.1.6. Làm sạch As

Trong tự nhiên cũng có thể gặp As dưới dạng nguyên tố nhưng chủ yếu As nằm dưới dạng các hợp chất như As_2S_3, As_2S_4, FeAsS hay As_2O_3.

As nguyên tố có thể nhận được bằng cách hoàn nguyên As_2O_3 bằng carbon. Các sulfua arsen được nung nóng để biến thành As_2O_3 và sau đó hoàn nguyên As_2O_3 bằng carbon. Để nhận được As siêu sạch người ta dùng tổ hợp những phương pháp làm sạch sau đây:

- Chưng cất trong chân không.
- Chưng cất trong hydro ở nhiệt độ cao.
- Tách từ dung dịch trong chì.
- Nuôi đơn tinh thể As bằng phương pháp kết tinh định hướng Bridgman.
- Hoàn nguyên oxit ba của As.
- Hoàn nguyên clorua ba của As.
- Nhiệt phân hủy arsin trong hydro.
- Điện phân.
- Nóng chảy vùng các arsenua.

7.1.7. Làm sạch Sb

Antimon trong tự nhiên chủ yếu nằm dưới dạng sulfua và oxit. Có nhiều phương pháp để chế tạo Sb nhưng trong công nghiệp người ta thường dùng hai phương pháp: phương pháp hỏa luyện và phương pháp điện luyện. Bằng các phương pháp này người ta nhận được Sb sạch cỡ 99,9%.

Để nhận được Sb siêu sạch người ta có thể sử dụng các phương pháp làm sạch sau:

- Phương pháp hóa học: từ Sb thô điều chế thành các hợp chất (ví dụ, sufua, clorua, oxit...) làm sạch các hợp chất này rồi hoàn nguyên chúng để nhận được Sb sạch.
- Phương pháp điện hóa: là phương pháp điện phân các hợp chất của Sb như sulfua, clorua...
- Phương pháp chưng cất trong chân không.
- Phương pháp nóng chảy vùng.

7.2. CHẾ TẠO CÁC HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Để chế tạo các hợp chất $A^{III}B^{V}$ người ta phải nghiên cứu giản đồ pha của hệ hai nguyên, áp suất bão hòa của các nguyên tố, đặc biệt là của nguyên tố nhóm V vì nó ảnh hưởng rất mạnh đến tính chất của tinh thể hợp chất. Vấn

để đảm bảo thành phần hợp thức trong hợp chất cũng là vấn đề quan trọng trong công nghệ chế tạo các bán dẫn $A^{III}B^{V}$. Dưới đây chúng tôi giới thiệu vắn tắt công nghệ chế tạo các hợp chất đó.

7.2.1. Công nghệ chế tạo BP

Các phương pháp chế tạo BP (bo photphua) có thể kể vắn tắt như sau:

1. $BCl_3 + PH_3$ (hay $P_4 + H_2$) $\xrightarrow{1000^oC}$ $BP + 3HCl$
2. $BCl_3 + PCl_3 + 3H_2 \xrightarrow{1000^oC} BP + 6HCl$
3. $BCl_3 + PCl_5 \xrightarrow{3000^oC} BP + 4Cl_2$
4. $5(BO)_{khí} + 7P \longrightarrow 5BP + P_2O_5$
5. $MeP + BCl \longrightarrow BP + MeCl_3$
6. Kết tinh từ vật liệu nóng chảy.

BP nóng chảy ở nhiệt độ rất cao (3000 °C) nhưng bị phân ly ở nhiệt độ thấp hơn, ở nhiệt độ 1550 °C áp suất hơi P đạt đến 1atm, vì vậy không thể ứng dụng phương pháp nóng chảy vùng và Czochralski. Tuy nhiên vẫn có thể nhận được BP bằng phương pháp kết tinh từ vật liệu nóng chảy. B và P có độ hòa tan khá cao trong một số kim loại. Người ta có thể dùng hiện tượng này để kết tinh BP. Ví dụ người ta dùng Ni như một kim loại dung môi (NiP có T_n = 1110 °C). Đặt vào một đầu của một ống thủy tinh hàn kín hợp kim nóng chảy NiB, giữ đầu này ở nhiệt độ khoảng 1200 °C. Đầu kia của ống thủy tinh chứa photpho và được giữ ở nhiệt độ thích hợp để tạo nên áp suất bão hòa hơi photpho cần thiết. Khi dung dịch nóng chảy đã bão hòa bởi hơi phốt pho thì hạ nhiệt độ dung dịch xuống nhiệt độ kết tinh, trong vật liệu sẽ tạo nên các tinh thể BP. Các tinh thể này có thể tách ra được bằng cách hòa tan kim loại đóng vai trò dung môi (Ni). Bằng phương pháp này thường thu được BP loại *p* với nồng độ hạt dẫn cỡ 10^{18} cm^{-3}, và độ linh động ở nhiệt độ phòng cỡ 300 - 500 $cm^2/V.s$.

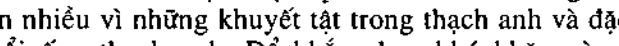
7.2.2. Công nghệ chế tạo AlP

AlP có thể được chế tạo bằng một số phương pháp sau:

- Đốt hỗn hợp bột photpho đỏ và nhôm trong chén nung bằng thép.
- Nung bột nhôm trong hơi photpho, khi nhôm nóng đỏ sẽ đốt cháy.
- Đốt hỗn hợp bột nhôm và photpho trong dòng hơi photpho.

Các phương pháp này thường cho AlP còn chứa kim loại Al chưa phản ứng hết.

- Phương pháp tác dụng Al và photpho đỏ trong ống kín có thể cho AlP không còn chứa kim loại nhôm. Quá trình này có kèm theo nung nóng vài ngày ở nhiệt độ 1000 ^oC với áp suất hơi P vượt quá 1 atm. Để tránh tác dụng làm chậm phản ứng của thạch anh, phần ống đựng Al được thay bằng ống oxit nhôm và dán với phần ống thạch anh bằng keo chịu nhiệt.
- Phương pháp phản ứng thế:



$$2Al + Zn_3P_2 \rightarrow 2AlP + 3Zn$$

Phản ứng thực hiện bằng cách đốt bột nhôm và Zn_3P_2 trong thuyền thạch anh hoặc graphit.

7.2.3. Công nghệ chế tạo GaP

Để chế tạo GaP người ta đã nghiên cứu các phương pháp sau:

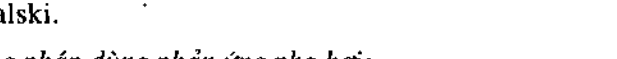
- Phương pháp trực tiếp từ hai nguyên tố Ga và P:

Người ta có thể kết tinh GaP từ dung dịch nóng chảy Ga-P đúng hợp thức, gần đúng hợp thức, hoặc giàu Ga. Phương pháp này có những khó khăn do nhiệt độ nóng chảy cao (1500 ^oC) và áp suất phân ly hợp chất cao (30 atm). Vì vậy, quá trình tổng hợp phải thực hiện trong ống kín, theo lý thuyết ống thạch anh có thể chịu được áp suất 40 atm, nhưng thực tế áp suất đó thấp hơn nhiều vì những khuyết tật trong thạch anh và đặc biệt là khi gia công thổi ống thạch anh. Để khắc phục khó khăn này người ta đã có những giải pháp kỹ thuật đặc biệt để lò phản ứng chịu được áp suất cao từ 6 -35 atm. Trong các thiết bị này người ta có thể tiến hành các phương pháp nuôi tinh thể và làm sạch như: nóng chảy vùng nằm ngang, nóng chảy vùng không thuyền đựng, phương pháp Bridgman, phương pháp Czochralski.

- Phương pháp dùng phản ứng pha hơi:

Các tinh thể GaP có thể nhận được ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy rất nhiều bằng các phản ứng xảy ra trong pha hơi.

Ví dụ 1: Các phản ứng có dạng sau đây có thể đưa đến GaP:



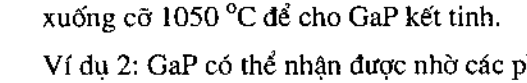
$$2Ga + GaX_3 \rightarrow 3GaX$$

$$2GaX + \frac{1}{2}.P_4 \rightarrow GaX_3 + 2GaP$$

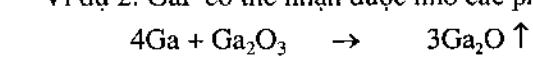
trong đó X là ký hiệu các halogen như clo, brom, iot. Phản ứng giữa GaX và

P được thực hiện trong ống kín được đốt nóng đều và sau đó hạ nhiệt độ xuống cỡ 1050 °C để cho GaP kết tinh.

Ví dụ 2: GaP có thể nhận được nhờ các phản ứng:



$$4Ga + Ga_2O_3 \rightarrow 3Ga_2O\uparrow$$

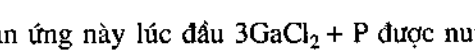


$$Ga_2O + P_4 \rightarrow 2GaP + P_2O_5$$

Trong một ống kín một đầu để (Ga + Ga_2O_3) một đầu khác để P. Nhiệt độ Ga + Ga_2O_3 nâng lên khoảng 975 - 1060 °C gây ra phản ứng tạo nên Ga_2O, sau đó nhiệt độ đầu ống đựng P tăng lên tạo nên áp suất P cỡ 0,1 ÷ 1 atm. GaP được tạo ra ở đoạn giữa ống.

- GaP cũng có thể tạo nên từ các phản ứng loại khác:

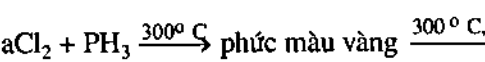
Ví dụ 1:



$$3GaCl_2 + P \xrightarrow{300^oC} \text{phức có màu} \xrightarrow{500^oC} 2GaCl_3 + GaP$$

Trong phản ứng này lúc đầu $3GaCl_2$ + P được nung nóng ở 300 °C trong 1 giờ tạo nên một phức có màu, sau đó từ từ nâng nhiệt độ lên 500 °C, phức đó bị phân ly tạo ra GaP.

Ví dụ 2:

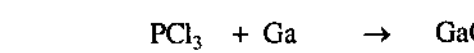


$$GaCl_2 + PH_3 \xrightarrow{300^oC} \text{phức màu vàng} \xrightarrow{300^oC,\ \text{chân không}} GaP + ...$$

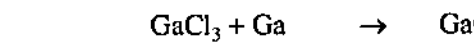
Trong phản ứng này người ta cho khí nitơ mang hơi PH_3 đi qua $GaCl_2$ và cuối cùng có thể nhận GaP cùng các sản phẩm khác như HCl, P_4, và hỗn hợp clorua.

Ví dụ 3:

$$PCl_3 + Ga \rightarrow GaCl_3 + P$$



$$GaCl_3 + Ga \rightarrow GaCl_2$$



$$GaCl_2 + P \xrightarrow{300^oC} \text{phức có màu} \longrightarrow 2GaCl_3 + GaP$$

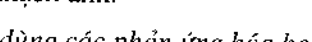
7.2.4. Công nghệ chế tạo InP

Cũng như đối với nhiều hợp chất $A^{III}B^{V}$, công nghệ chế tạo InP gặp hai khó khăn chính: áp suất phân ly tại điểm nóng chảy của InP cao (cỡ 20-30 atm), hoạt tính của các nguyên tố ở nhiệt độ cao thường rất cao. Để chế tạo InP,

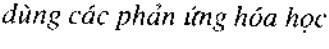
người ta dùng các phương pháp công nghệ khác nhau được tiến hành trong ống kín bằng thạch anh.

Phương pháp dùng các phản ứng hóa học:

Ví dụ 1: Nung chảy clorua In với photpho trắng:



$$2InCl + P \rightarrow InCl_2 + InP$$



$$3InCl_2 + P \rightarrow 2InCl_3 + InP$$

Ví dụ 2:

$$PCl_3 + 2In \text{ (thừa ra)} \rightarrow InP + InCl_3$$

Phương pháp kết tinh dung dịch lỏng:

Phương pháp này thường được sử dụng đối với các hợp chất mà tổng hợp chúng từ dung dịch nóng chảy đúng hợp thức xảy ra ở áp suất rất cao.

Ví dụ 1: Nung nóng dung dịch chứa 10 - 20% photpho trong In đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ kết tinh InP, sau đó cho dung dịch nguội từ từ với tốc độ không đổi. InP nhận được dưới dạng những tấm mỏng tinh thể nằm lẫn trong In thừa, In thừa được hòa tan trong axit clohydric ở 180 °C.

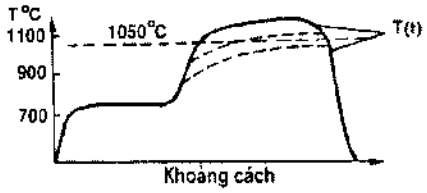
Ví dụ 2: In nóng chảy được dựng trong thuyền, đặt trong một ống kín ở vùng nhiệt độ cao có gradien nhiệt độ dọc theo ống (1000 °C - 1060 °C). Trong vùng nhiệt độ khác của ống kín đặt photpho, tăng dần nhiệt độ vùng này, áp suất hơi photpho tăng lên, photpho bị In hấp thụ tạo ra InP kết tinh ở phần nguội hơn của thuyền.

Ví dụ 3: Kéo đơn tinh thể InP bằng phương pháp Czochralski, phương pháp và thiết bị giống như trong trường hợp kéo đơn tinh thể Ge, GaAs..., nhưng với áp suất nhỏ hơn thành phần hợp thức và vì thế tốc độ kéo phải rất nhỏ.

Phương pháp kết tinh trong điều kiện có gradien nhiệt độ:

Phương pháp này dùng để nuôi tinh thể từ dung dịch nóng chảy, dung dịch loãng hoặc đúng thành phần hợp thức. Quá trình được thực hiện trong ống kín có hai vùng nhiệt độ, trong vùng nhiệt độ thấp nhiệt độ đồng đều và không đổi, trong vùng nhiệt độ cao nhiệt độ thay đổi, có một gradien nhiệt độ dọc theo ống và nhiệt độ có thể thay đổi theo thời gian như biểu diễn trên hình 7-2.

Trong vùng nhiệt độ thấp đặt P, áp suất của nó có thể kiểm soát bằng nhiệt độ để không vượt quá mức cần thiết. Trong vùng nhiệt độ cao để In nóng chảy. Quá trình kết tinh InP được thực hiện bằng cách hạ nhiệt độ trong vùng cao một cách từ từ nhờ kéo lò với một tốc độ 10 mm/h.



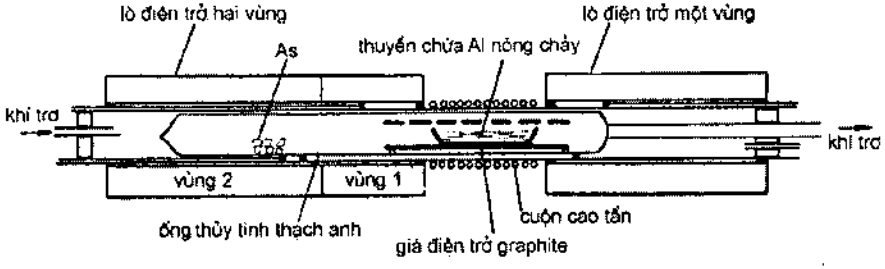
Hình 7-2: Sơ đồ biểu diễn gradien nhiệt độ trong quá trình kết tinh InP.

7.2.5. Công nghệ chế tạo AlAs

AlAs được chế tạo bằng các phương pháp sau:

a- Kết tinh định hướng từ dung dịch nóng chảy không đúng thành phần hợp thức. Thiết bị nuôi tinh thể AlAs được trình bày trên hình 7-3.

- Trong ống kín thạch anh có một thuyền đốt chứa dung dịch nóng chảy (nhôm), một đầu khác của ống có đặt As. Ống kín này được đặt trong một hệ lò gồm một lò nung một vùng và một lò nung hai vùng, sao cho thuyền đựng Al nằm trong vùng làm việc của cuộn cảm ứng cao tần, còn As nằm trong một vùng của lò hai vùng và có thể điều chỉnh để thay đổi áp suất hơi As trong ống.



Hình 7-3: Sơ đồ thiết bị chế tạo AlAs bằng phương pháp kết tinh định hướng.

- Nâng nhiệt độ dung dịch nóng chảy lên 1700 °C. Điều chỉnh nhiệt độ vùng I (gần với lò một vùng) đến 1000 °C và nhiệt độ vùng II để đạt áp suất hơi As 2 atm.

- Duy trì chế độ này từ (1/2) h đến 1 h để phản ứng hóa hợp AlAs xẩy ra xong.

- Dịch chuyển ống kín từ vùng nhiệt độ cao lò một vùng đến lò hai vùng để cho AlAs kết tinh, tốc độ dịch chuyển thích hợp là 3,5 cm/h.

b- Kết tinh dung dịch nóng chảy không đúng thành phần hợp thức bằng phương pháp bão hòa. Nội dung phương pháp này giống như phương pháp kết tinh dung dịch loãng đối với InP.

7.2.6. Công nghệ chế tạo GaAs

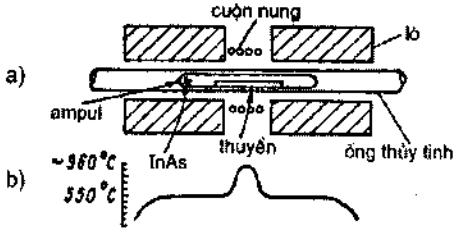
Như đã mô tả trong phần trên, công nghệ chế tạo GaAs có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp:

- Phương pháp kết tinh từ dung dịch nóng chảy không đúng thành phần hợp thức;
- Phương pháp kết tinh từ dung dịch nóng chảy giàu Ga hay As;
- Phương pháp kết tinh từ pha hơi;
- Phương pháp chế tạo GaAs từ phản ứng hóa học.

7.2.7. Công nghệ chế tạo InAs

Đối với hợp chất này, các nguyên tố thành phần có áp suất hơi hết sức khác nhau. In có áp suất hơi rất nhỏ, trong khi đó As có áp suất hơi cỡ 30 atm ở nhiệt độ nóng chảy, áp suất phân ly của hợp chất ở 1000°C cỡ 0,25 atm. Để nhận InAs người ta có thể dùng các phương pháp công nghệ:

a- Phương pháp nhận InAs trong lò một vùng nhiệt độ: bỏ vào ống kín bằng thạch anh In và As với thành phần đúng hợp thức. Nâng nhiệt độ lên 600 °C (áp suất As đạt cỡ 1 atm) và đợi vài ba giờ để cho As kịp khuếch tán phủ lên In và làm bão hòa dung dịch In bằng As tạo nên hợp chất InAs. Sau đó nâng nhiệt độ lên cao hơn (đến 970 °C) và tiến hành kết tinh định hướng với tốc độ chậm.



Hình 7-4: Sơ đồ lò nung ba vùng để chế tạo InAs, a- sơ đồ thiết bị: b- phân bố nhiệt độ trong thiết bị.

b- Phương pháp pháp nhận InAs trong lò nhiều vùng nhiệt độ, ví dụ lò ba vùng nhiệt độ như biểu diễn ở hình 7-4.

c- Phương pháp nuôi tinh thể InAs từ dung dịch nóng chảy không đúng hợp thức (dung dịch In chứa 10-20% As).

7.2.8. Công nghệ chế tạo AlSb

AlSb có thể tổng hợp trực tiếp trong lò bằng alun (lò bằng oxit nhôm) và thực hiện kéo đơn tinh thể theo phương pháp Czochralski. Một trở ngại lớn cho phương pháp này là ảnh hưởng của oxit nhôm đến quá trình kéo đơn tinh thể vì oxit này khó nóng chảy và bay hơi, thường nổi trên bề mặt dung dịch. Người ta dùng một số biện pháp kỹ thuật sau đây để khắc phục trở ngại này:

- Dùng chén nung dẹt quay nhanh để lợi dụng lực ly tâm làm oxit vung ra phía ngoài.
- Dùng những "môi" bằng alun nhúng vào dung dịch để cho bề mặt dung dịch bị đông lại rồi "vớt" ra, trong phần bị đông này có oxit.
- Lớp oxit trên bề mặt nhôm có thể loại bỏ bằng cách gia công nhiệt ở nhiệt độ 1000 ^{o}C trong chân không. Bằng cách này có thể oxit nhôm bị hoàn nguyên thành monoxit nhôm và bay hơi.

7.2.9. Công nghệ chế tạo GaSb

GaSb có thể nhận được bằng các phương pháp sau:

a- Nóng chảy vùng trong thuyền nằm ngang.

b- Phương pháp Czochralski.

Hợp chất được tổng hợp bằng cách cho nóng chảy trực tiếp các nguyên liệu thành phần Ga và Sb. Trong phương pháp Czochralski ở đây cũng phải quan tâm đến các vấn đề sau:

- Khắc pnục ảnh hưởng của các oxit trên bề mặt dung dịch.
- Građien nhiệt độ theo bán kính cần đồng đều.
- Cơ chế kéo và quay phải tránh được các dao động.

7.2.10. Công nghệ chế tạo InSb

InSb được tổng hợp bằng cách cho nóng chảy trực tiếp In và Sb trong một bình nung, tránh được sự tiếp xúc với oxy. Vật liệu InSb nóng chảy sau khi tổng hợp được rót qua một vòi hẹp thông qua đáy bình.

InSb sau khi tổng hợp có thể làm sạch bằng phương pháp nóng chảy vùng.

InSb đơn tinh thể có thể chế tạo bằng các phương pháp sau:

- Phương pháp Bridgman nằm ngang.
- Phương pháp Czochralski, bằng phương pháp này tinh thể có xu hướng kết tinh theo phương [111], tinh thể phát triển theo hướng [110] và [100] thường có xu hướng phát triển song tinh.

7.2.11. Công nghệ epitaxy hợp chất $A^{III}B^{V}$

Như chúng ta nhận thấy trên đây, công nghệ chế tạo $A^{III}B^{V}$ dưới dạng các thỏi đơn tinh thể là phức tạp hơn rất nhiều so với công nghệ chế tạo đơn tinh thể bán dẫn nguyên tố như Si, Ge. Tuy nhiên rất nhiều các bán dẫn hợp chất được sử dụng dưới dạng các lớp epitaxy trên các đế đơn tinh thể bán dẫn khác, nghĩa là chế tạo bằng công nghệ epitaxy dị chất.

Công nghệ epitaxy đã được mô tả trong mục (4-8) chương 4. Đối với các chất $A^{III}B^{V}$ người ta thường dùng các phương pháp CVD, MOCVD và MBE. Tuy nhiên để nhận được các lớp epitaxy có chất lượng cao cần đảm bảo các điều kiện sau:

1- Cấu trúc tinh thể của lớp epitaxy và của đế phải giống nhau,

2- Hằng số mạng của chúng phải tương thích (không khác nhau nhiều quá).

Nếu cấu trúc linh kiện gồm các lớp $A^{III}B^{V}$ thì điều kiện thứ nhất luôn thoả mãn, tuy nhiên điều kiện thứ hai thường khó đáp ứng. Để đáp ứng được điều kiện thứ 2 người ta sử dụng các dung dịch rắn (hay hợp kim) giữa các chất $A^{III}B^{V}$ dạng ba nguyên như: $A_x^{III}C_{1-x}^{III}B^{V}$, $A^{III}D_x^{V}B_{1-x}^{V}$; dạng bốn nguyên như: $A_x^{III}C_{1-x}^{III}B_y^{V}D_{1-y}^{V}$, vì hằng số mạng các hợp kim này phụ thuộc vào x (hay x và y). Qua các chỉ số thành phần x và y người ta còn có thể điều chỉnh được bề rộng vùng cấm của hợp kim, có thể nói đây cũng là một phương pháp "thiết kế" vùng cấm, một công nghệ thiết kế vật liệu mà chúng ta sẽ bàn sau này. Trong quá trình tiến hành MBE người ta thường dùng phương pháp nhiễu xạ điện tử năng lượng cao (Reflection high - energy electron diffraction - RHEED) để theo dõi sự phát triển tinh thể trên bề mặt. Chính bằng phương pháp RHEED người ta đã phát hiện ra rằng các nguyên tử As chỉ bám vào bề mặt GaAs khi trên bề mặt đó đã có sẵn các nguyên tử Ga.

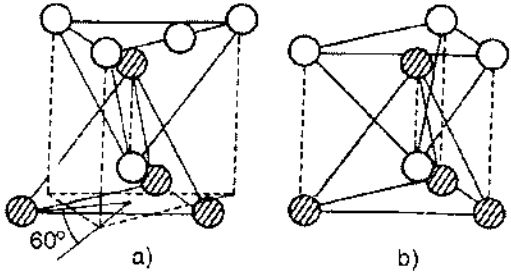
7.3. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Ba cấu trúc kim cương (D), zinc-blend (Z) và wurtzite (W) đều thuộc loại cấu trúc tứ diện (tetrahedral), nghĩa là cấu trúc mà trong đó mỗi nguyên tử là tâm của một tứ diện cấu tạo từ 4 nguyên tử gần nhất. Trong cấu trúc kim cương thì nguyên tử ở tâm và nguyên tử ở 4 đỉnh của tứ diện là cùng loại, còn trong cấu trúc Z và cấu trúc w thì nguyên tử ở tâm là khác loại với 4 nguyên tử ở đỉnh tứ diện. Cấu trúc D và Z là thuộc mạng lập phương tâm mặt, trong hai cấu trúc này các tứ diện là đều và hai tứ diện cạnh nhau quay tương đối với nhau một góc 60° như ở hình 7-5a.

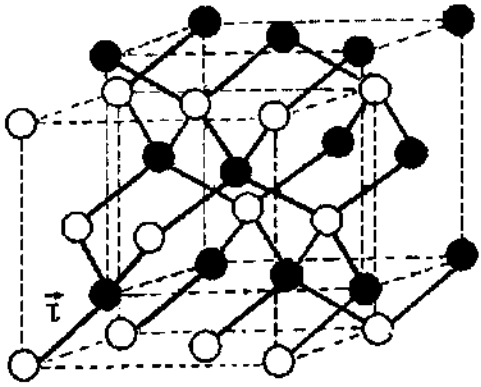
Cấu trúc W không thuộc mạng lập phương tâm mặt mà thuộc mạng lục giác, nhưng sự sắp xếp nguyên tử trong cấu trúc đó vẫn có dạng tứ diện, nhưng là

tứ diện không đều, hơn nữa hai tứ diện có các cạnh của đáy tam giác song song với nhau như ở hình 7-5b.

Trước tiên chúng ta phân tích kỹ hơn về cấu trúc zinc-blend (Z) là cấu trúc đặc trưng của hợp chất $A^{III}B^{V}$. Cũng như cấu trúc D, cấu trúc Z thuộc mạng lập phương tâm mặt, tuy nhiên gốc mạng trong cấu trúc Z gồm hai nguyên tử khác loại, trong khi đó trong cấu trúc D gốc là 2 nguyên tử cùng loại. Vì vậy cấu trúc Z có thể xem là gồm hai mạng lập phương tâm mặt lồng vào nhau, mạng thứ hai dịch chuyển so với mạng thứ nhất một vectơ $\vec{\tau} = \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$, trong đó a là hằng số mạng lập phương tâm mặt, như biểu diễn ở hình 7-6. Cấu trúc Z có nhóm không gian là $(F\bar{4}3m)$, mỗi ô cơ bản có 4 phân tử ZnS với 4 nguyên tử Zn ở các vị trí (0,0,0); (0,1/2,1/2)(1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0) và 4 nguyên tử S tại các vị trí (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4).



Hình 7-5: a- Hai tứ diện cạnh nhau của cấu trúc Z; b- Hai tứ diện cạnh nhau của cấu trúc W.

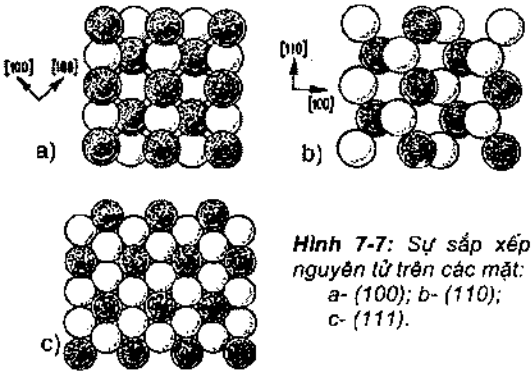


Hình 7-6: Mạng Zinc-blend (Z).

Nếu sự sắp xếp các nguyên tử không thay đổi đến tận ngoài bề mặt tinh thể, thì các mặt (100), (110) và (111) của cấu trúc Z có dạng như ở hình 7-7a, b, c.

- Mặt (100) tạo bởi các nguyên tử A hay các nguyên tử B. Mỗi nguyên tử đều có hai điện tử liên kết dạng sp^3 với các nguyên tử nằm phía dưới. Hai mối liên kết khác trở thành tự do (liên kết không bão hoà). Cấu trúc bề mặt (100) không phụ thuộc vào việc những nguyên tử nào cấu tạo thành lớp trên cùng của mặt đó (A hay B).

- Mặt (110) bao gồm số nguyên tử A bằng số nguyên tử B. Mỗi nguyên tử có 1 liên kết với nguyên tử lớp phía dưới. Hai liên kết nằm trên bề mặt liên kết với hai nguyên tử bên cạnh, còn liên kết thứ tư tự do.



Hình 7-7: Sự sắp xếp nguyên tử trên các mặt: a- (100); b- (110); c- (111).

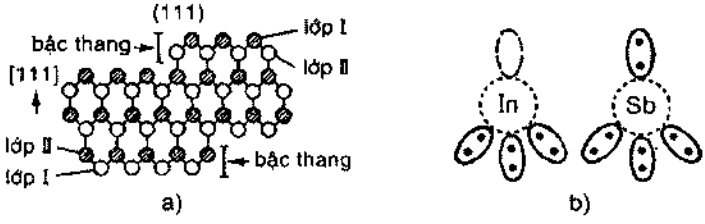
- Mặt (111) có thể có hai trường hợp. Tuy nhiên trong mỗi trường hợp đó lớp trên cùng chỉ gồm các nguyên tử A hay các nguyên tử B. Các nguyên tử A trong trường hợp I có 3 liên kết với các nguyên tử lớp dưới, còn liên kết thứ tư là tự do. Trong trường hợp thứ II các nguyên tử B lớp trên cùng chỉ có 1 liên kết với lớp dưới còn 3 liên kết còn lại là tự do. Hai trường hợp đó luân phiên nhau khi mặt (111) được tạo thành từ lớp này sang lớp khác. Các lớp được tạo thành bởi các nguyên tử A và B nằm cách lớp dưới những khoảng cách không giống nhau. Lớp nguyên tử A mà mỗi nguyên tử có ba liên kết cách lớp dưới một khoảng cách ngắn hơn so với trường hợp lớp B mà mỗi nguyên tử chỉ có 1 liên kết. Như vậy mặt (111) và mặt $(\bar{1},\bar{1},\bar{1})$ là không tương đương. Thông thường mặt (111) được hiểu là mặt các nguyên tử A và mặt $(\bar{1},\bar{1},\bar{1})$ là mặt các nguyên tử B.

Đối xứng tứ diện của cấu trúc bề mặt tinh thể bị sai lệch. Bề mặt A bị sai lệch mạnh hơn bởi vì tất cả ba điện tử hoá trị của các nguyên tử hoá trị ba trên bề mặt đều tạo nên các mối liên kết hướng vào trong. Sự khác nhau giữa bề mặt A và bề mặt B giải thích được nhiều kết quả thực nghiệm.

Bề mặt (111) không thể là lớp B vì trong lớp này mỗi nguyên tử có 3 liên kết tự do chỉ có một liên kết với mạng tinh thể, cấu trúc này không bền về mặt năng lượng. Cấu trúc Z biểu diễn trong dạng hai chiều ở hình 7-8a chỉ rõ nhận xét trên đồng thời cũng cho thấy rằng nếu trên bề mặt (111) có các bậc thang thì bậc thang không phải 1- nguyên tử mà bậc thang 2- nguyên tử.

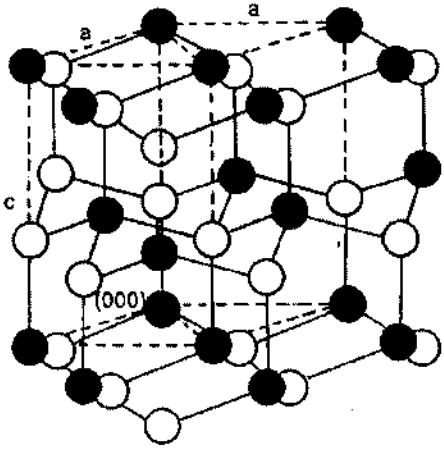
Cần phải nhấn mạnh rằng mặt (111) có thể gồm các nguyên tử nhóm III (A^{III}) có thể gồm các nguyên tử nhóm V. Nguyên tử nhóm A^{III} có ba điện tử hoá trị và phải dùng ba điện tử để tạo thành ba mối liên kết với các nguyên tử lớp dưới nên mặt (111) A^{III} sẽ không còn điện tử "lơ lửng". Nguyên tử

nhóm V có năm điện tử hoá trị, nó dùng ba điện tử để tạo thành ba mối liên kết với các nguyên tử phía dưới còn lại hai điện tử "lơ lửng". Sơ đồ trên hình 7-8b minh hoạ hai loại nguyên tử bề mặt: nguyên tử In và Sb.



Hình 7-8: a) Cấu trúc Z biểu diễn trong dạng hai chiều; b) Sơ đồ biểu diễn 2 nguyên tử bề mặt In và Sb.

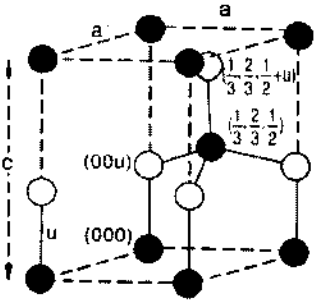
Như đã đề cập ở trên trong 16 hợp chất $A^{III}B^{V}$ có 4 hợp chất là BN, AlN, GaN, InN có thể kết tinh dưới dạng cấu trúc Z hay cấu trúc wurtzite (W). Cấu trúc Z đã được đề cập đến trên đây. Trên hình 7-9 biểu diễn cấu trúc W. Cấu trúc W có nhóm không gian ($P6_3mc$).



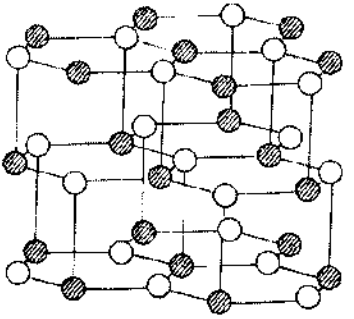
Hình 7-9: Cấu trúc tinh thể wurtzite.

Cấu trúc W có thể xem là hai mạng lục giác xếp chặt lồng vào nhau và cùng là một cấu trúc dạng tứ diện với hai tứ diện cạnh nhau cấu tạo từ hai loại nguyên tử khác nhau (A^{III} và B^{V}) như biểu diễn ở hình (7-4b). Trên hình 7-9 còn vẽ các đường đứt nét để biểu diễn một ô cơ bản có cạnh là a, a, c. Ô này đã được vẽ riêng ở hình (7-10), mỗi một ô cơ bản chứa 2 phân tử ZnS. Toạ độ hai nguyên tử Zn ví dụ là (000) và (1/3 2/3 1/2) và hai nguyên tử S là (00u) và (1/3 2/3 1/2 + u) với $u \approx 3/8$. Mỗi nguyên tử Z liên kết với 4 nguyên tử S, trên 4 đỉnh của tứ diện: một nguyên tử S cách nguyên tử Z một đoạn bằng uc còn 3 khoảng cách khác là như nhau $\left[1/3a^2 + c^2(u-1/2)^2\right]^{1/2}$.

Trong 16 hợp chất ở hình 7-1 thì BN có dạng đặc biệt nhất đó là mạng wurtzite biến dạng như ở hình (7-11). Ở đây 3 trong 4 nguyên tử gần nhất của 1 nguyên tử nằm trên 1 mặt phẳng với nguyên tử đó. Còn nguyên tử thứ 4 nằm ngoài mặt phẳng đó và nằm trên phương vuông góc với mặt phẳng. Mạng này có cấu trúc lớp giống như mạng graphit.



Hình 7-10: Ô nguyên thuỷ của mạng W.



Hình 7-11: Cấu trúc wurtzite biến dạng của BN.

7.4. LIÊN KẾT HOÁ HỌC TRONG BÁN DẪN HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Cấu trúc kim cương, zinc-blend và wurtzite đều có dạng tứ diện (tetrahedral) mỗi nguyên tử liên kết với nguyên tử xung quanh nằm ở bốn đỉnh của tứ diện. Trong bán dẫn nguyên tố nhóm 4 như Si, Ge, các liên kết hoá học là liên kết đồng hoá trị, được thực hiện bằng một đôi điện tử có spin ngược chiều nhau, phân bố ở khoảng giữa hai nguyên tử, đóng vai trò như một cái "cầu điện tử" nối hai nguyên tử. Dạng liên kết này là liên kết đồng cực (homopolar) đã được đề cập trong mục (1.2.2) ở chương 1 với thuật ngữ đồng hoá trị.

Trong cấu trúc z và w các nguyên tử ở tâm và ở đỉnh các tứ diện quanh nó là khác loại, có số điện tử hoá trị khác nhau. Về trung bình, trong các bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$, kết tinh dưới dạng tetrahedral cũng có tổng điện tử hoá trị của hai nguyên tử cạnh nhau là 8, giống như trong cấu trúc D. Về trung bình mỗi nguyên tử cũng có 4 nguyên tử hoá trị để cấu tạo bốn liên kết với 4 nguyên tử xung quanh. Vì vậy trường hợp này có thể tạo nên các liên kết đồng hoá trị như trong cấu trúc D, tuy nhiên sự khác nhau của hai lõi ion của hai nguyên tử khác loại đã không cho phép ta mong đợi điều đó. Lõi ion trong tinh thể Si là Si^{4+} trong khi đó lõi ion trong GaAs là Ga^{3+} và As^{5+}.

Trong các cấu trúc Z và W còn có thể có những cơ chế liên kết khác. Thay vì liên kết do những cặp điện tử có spin ngược chiều nhau ta có thể hình dung ra một loại liên kết dị cực (heteropolar). Trong trường hợp như vậy một nguyên tử (ví dụ A^{III} như Ga) chuyển cả 3 điện tử hoá trị cho nguyên tử khác loại (B^{V} như As), bằng cách đó cả hai nguyên tử đều có lớp điện tử ngoài cùng đầy kín, nhưng một nguyên tử tích điện dương (Ga^{3+}) và một nguyên tử tích điện âm (As^{3-}) nghĩa là trở thành hai ion trái dấu. Liên kết giữa các nguyên tử được thực hiện bằng lực hút giữa các ion, liên kết ion như tinh thể muối NaCi.

Welker là người đầu tiên giả thiết rằng trong GaAs tồn tại cả hai loại liên kết: liên kết đồng cực (đồng hoá trị) và liên kết dị cực (liên kết ion). Ông cho rằng: trong GaAs tồn tại chủ yếu liên kết đồng hoá trị có pha thêm một phần liên kết ion. Sự tồn tại liên kết ion là do trong tinh thể GaAs phần lõi nguyên tử có điện tích khác với điện tích ion trong tinh thể kim cương một lượng bằng $\pm$ e. Có thể sự pha thêm liên kết ion đã tăng cường năng lượng liên kết và từ đó tăng nhiệt độ nóng chảy và tăng bề rộng vùng cấm của bán dẫn hợp chất.

Có hai căn cứ góp phần khẳng định giả thiết của Welker:

1. Các vật liệu có cấu trúc tứ diện có cùng số điện tử của hai nguyên tử cạnh nhau (có điện tích hạt nhân trung bình như nhau) thường có hằng số mạng rất gần nhau:

$\overline{Z}$ = 14:	Si (5,43 Å)	-	AlP (5,54 Å)
$\overline{Z}$ = 32:	Ge (5,65 Å)	-	GaAs (5,635 Å)
$\overline{Z}$ = 50:	Sn (6,48 Å)	-	InSb (6,478 Å)
$\overline{Z}$ = 41:	GaSb (6,095 Å)	-	InAs (6,058 Å)
$\overline{Z}$ = 23:	AlAs (5,61 Å)	-	GaP (5,45 Å)

Ở đây chúng ta cũng nhận thấy rằng các bán dẫn nguyên tố nhóm 4: Si, Ge, Sn có hằng số mạng giống các hợp chất có cùng số điện tích hạt nhân trung bình. Điều đó nói lên rằng liên kết đồng hoá trị đóng vai trò chủ yếu, liên kết ion là thứ yếu (pha thêm).

2. Với mỗi nguyên tố người ta có thể đưa ra một "bán kính đồng hoá trị" của nguyên tử, sao cho tổng hai bán kính đồng hoá trị của hai nguyên tử cạnh nhau trong các tinh thể $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^{V}$ luôn khớp với khoảng cách giữa các nguyên tử đó. Điều này nói lên rằng bản chất loại liên kết chủ yếu trong các

hợp chất trên là giống nhau. Trong bảng 7-1 biểu diễn bán kính đồng hoá trị của một số nguyên tố.

Bảng 7-1: *Bán kính đồng hoá trị của các nguyên tử (Å)*

B	C	N	Al	Si	P	Ga	Ge	As	In	Sn	Sb	Pb	Bi
0,88	0,77	0,70	1,26	1,17	1,10	1,26	1,22	1,18	1,44	1,40	1,36	1,46	1,46

Cần phải nói rằng ngoài hai loại liên kết đồng hoá trị và liên kết ion người ta còn đưa ra một loại liên kết thứ ba gọi là liên kết trung hòa. Chúng ta xét "cầu điện tử" giữa hai nguyên tử gần nhất trong $A^{III}B^{V}$. Nếu trọng tâm của "cầu điện tử" nằm chính giữa hai ion A^{3+}, và B^{5+} chúng ta nói rằng liên kết là đồng hóa trị. Điện tích các ion bị che chắn bởi các điện tử hóa trị trong liên kết làm cho các nguyên tử có điện tích hiệu dụng là $\pm$ e.

Trong trường hợp này, liên kết đồng hóa trị sẽ được mô tả bởi công thức $A^{1-}B^{1+}$. Ngược lại trong trường hợp hoàn toàn liên kết ion thì được mô tả bởi công thức $A^{3+}B^{3-}$. Giữa hai trường hợp cực đoan trên đây có thể có những trường hợp trung gian thực hiện bằng hai cách:

- Từ liên kết đồng hoá trị ta mô tả liên kết ion bằng sự dịch chuyển trọng tâm của liên kết (độ phân cực của cầu điện tử).

- Từ liên kết ion thuần khiết ta mô tả sự xuất hiện cầu điện tử như là kết quả của sụ phân cực định hướng của các ion gần nhau nhất.

Tuy nhiên có một trường hợp trung gian rất quan trọng là khi trọng tâm của cầu điện tử dịch chuyển tương đối với nguyên tử B sao cho điện tích hiệu dụng của các nguyên tử của mạng đều bằng không. Trường hợp này được mô tả bởi công thức $A^{o}B^{o}$ và chính là liên kết trung hòa. Trong kim cương liên kết vừa là đồng hóa trị vừa là trung hòa. Vì tính chất của các chất bán dẫn nhóm IV và $A^{III}B^{V}$ tương tự nhau nên ta giả thiết là $A^{III}B^{V}$ được đặc trưng bởi liên kết trung hòa gần đúng.

Để đánh giá một cách định lượng, người ta đặc trưng cho liên kết đồng hóa trị của hai nguyên tử gần nhau A và B bởi tổ hợp hàm sóng lai sp^3: φ_A và φ_B

$$\psi = \varphi_A + \varphi_B \qquad (7\text{-}1)$$

Trong trường hợp liên kết đồng hóa trị có pha ion, ta có thể viết:

$$\psi = \lambda\varphi_A + \varphi_B \qquad (7\text{-}2)$$

λ là hệ số xác định bằng phương pháp biến phân. Biết λ có thể tính được điện tích hiệu dụng của ion của từng nguyên tử.

Từ (7-2) ta thấy phần thời gian mà điện tử ở gần nguyên tử A là $\lambda^2/(1+\lambda^2)$, còn phần thời gian ở gần nguyên tử B là $1/(1+\lambda^2)$. Số điện tử trung bình ở nguyên tử A mà gây nên bốn mối liên kết bằng $[-8e\,\lambda^2/(1+\lambda^2)]$.

Điện tích hiệu dụng của nguyên tử A là:

$$e_A^* = \left(3 - \frac{8\lambda^2}{1+\lambda^2}\right)e = \frac{3-5\lambda^2}{1+\lambda^2}e$$

Điện tích của nguyên tử B bằng: $e_B^* = -e_A^*$.

Hệ số λ thay đổi từ 1 đối với trường hợp liên kết đồng hóa trị thuần khiết ($e_A^* = -e$) và bằng không đối với trường hợp liên kết ion thuần khiết ($e_A^* = +3e$).

Liên kết trung hòa ứng với: $\lambda = \lambda_c = \sqrt{\frac{3}{5}} = 0{,}774$; $e_A^* = e_B^* = 0$.

Trong bảng 7-2 trình bày giá trị e^*/e của một số chất $A^{III}B^{V}$:

Bảng 7-2: *Giá trị e^*/e của một số chất $A^{III}B^{V}$*

BN	AlN	GaN	InN	BP	AlP	GaP	InP	AlAs	GaAs	InAs	AlSb	GaSb	InSb
0,43	0,56	0,55	0,58	0,32	0,46	0,45	0,49	0,47	0,46	0,49	0,44	0,43	0,46

Nếu sắp xếp các hợp chất theo chiều tăng của tính ion trong liên kết ta sẽ có sự phân bố sau:

(BP), (BN, GaSb), (AlSb), (GaP), (GaAs, AlP, InSb), (AlAs) (InP, InAs), (GaN), (AlN), (InN).

7.5. CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Như chúng ta đã nói, có 12 hợp chất $A^{III}B^{V}$ trong sơ đồ hình 7-1 kết tinh dưới dạng giả kẽm. Vùng Brillouin của cấu trúc Z, mạng lập phương tâm mặt, là hình khối 14 mặt 6 mặt vuông theo hướng [100] và tương đương, 8 mặt lục giác theo hướng [111] và tương đương, như biểu diễn ở hình 1-10. Nhóm không gian của cấu trúc Z là $F\bar{4}3m$ trong khi đó nhóm không gian của cấu trúc kim cương là Fd3m. So với cấu trúc D thì cấu trúc Z không có tâm đối xứng.

Tính toán cấu trúc vùng năng lượng của các hợp chất $A^{III}B^{V}$ được tiến hành bằng cách so sánh với cấu trúc vùng năng lượng của các nguyên tố nhóm IV căn cứ vào điện tích hạt nhân trung bình ví dụ:

GaAs với Ge

AlP với Si

InSb với α - Sn.

Chính vì trong hợp chất $A^{III}B^{V}$, dạng cấu trúc Z, không có tâm đối xứng mà cấu trúc vùng năng lượng của các hợp chất này có một số chi tiết khác với cấu trúc vùng năng lượng của các bán dẫn nguyên tố nhóm IV.

Người ta giả thiết rằng trường thế tinh thể của hợp chất $A^{III}B^{V}$ được ký hiệu là U^{III-V} có thể biểu diễn dưới dạng tổ hợp của trường tinh thể nhóm IV, được ký hiệu là U^{IV-IV} cộng với một thành phần nhỏ không đối xứng được xem như thành phần nhiễu loạn đã làm thay đổi vùng năng lượng đã biết của tinh thể nhóm IV, dưới dạng toán học điều đó có nghĩa là:

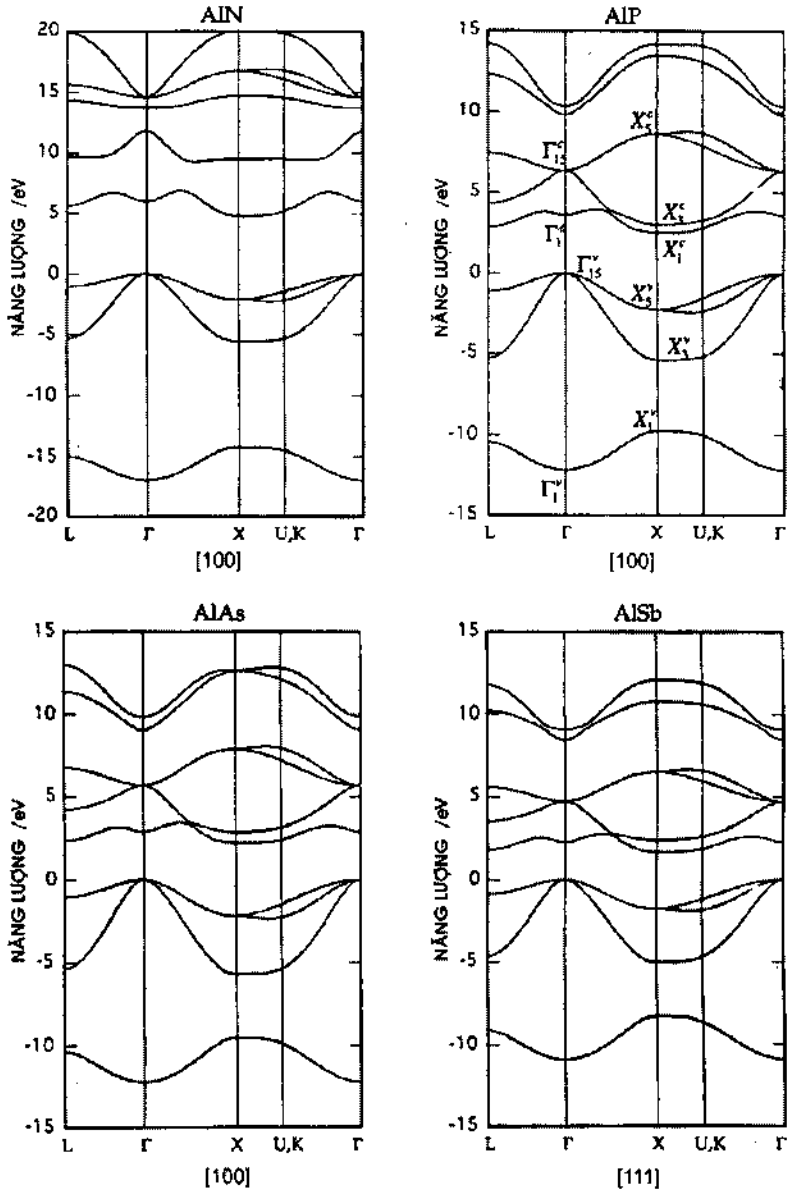
$$U^{III-IV}(\vec{r}) = U_S^{IV-IV}(\vec{r}) + U_a^{IV-IV}(\vec{r}) + [\Delta U_S(\vec{r}) + \Delta U_a(\vec{r})] \qquad (7\text{-}4)$$

trong đó: $U_S^{IV-IV}(\vec{r}) = U_S^{IV-IV}(-\vec{r})$ là thành phần đối xứng của trường tinh thể nhóm IV - IV.

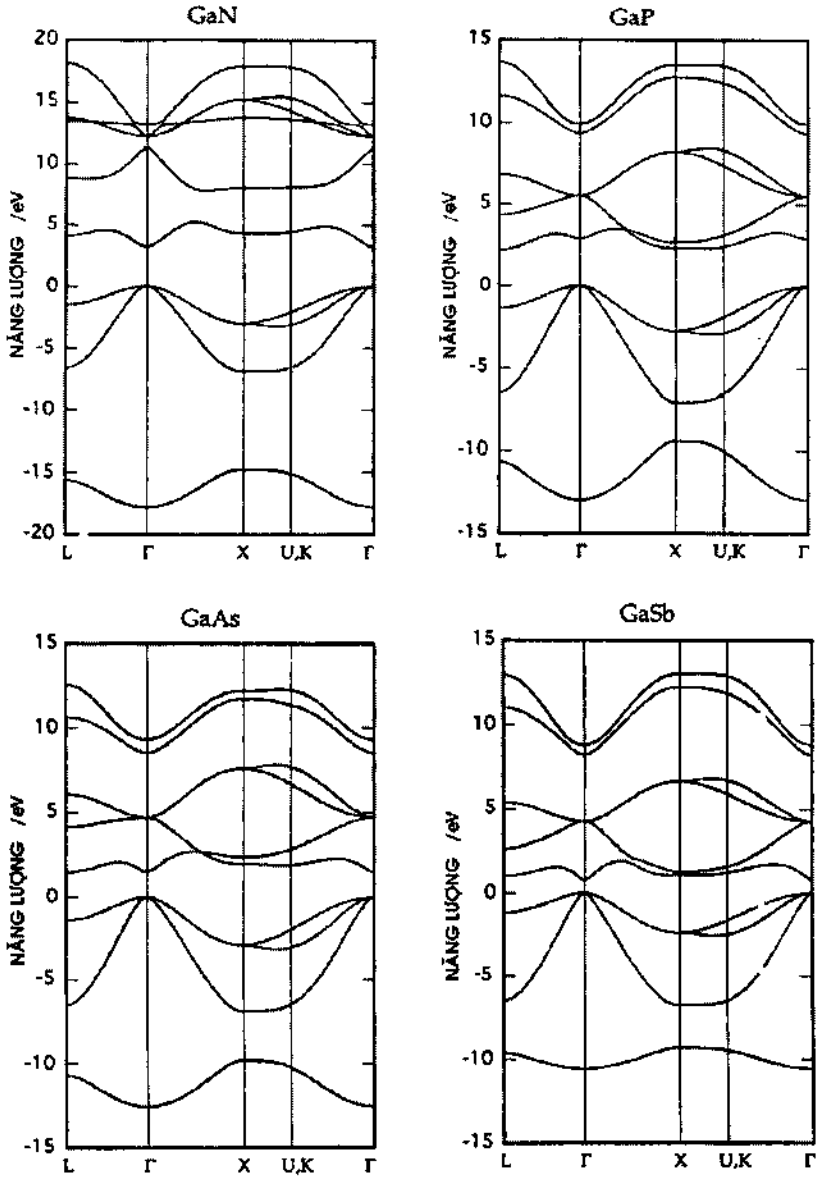
$U_a^{IV-IV}(\vec{r}) = -U_a^{IV-IV}(-\vec{r})$ là thành phần phản đối xứng của trường tinh thể nhóm IV-IV.

Các giá trị ΔU_S và ΔU_a là các thành phần đối xứng và phản đối xứng của thế nhiễu loạn. Đối với bán dẫn nguyên tố $\Delta U_a(\vec{r})$- thành phần nhiễu loạn phản đối xứng bằng 0. Đối với bán dẫn hợp chất của hai nguyên tố trong cùng một chu kỳ của bảng tuần hoàn, thành phần nhiễu loạn chủ yếu là thành phần phản đối xứng $\Delta U_a(\vec{r})$.

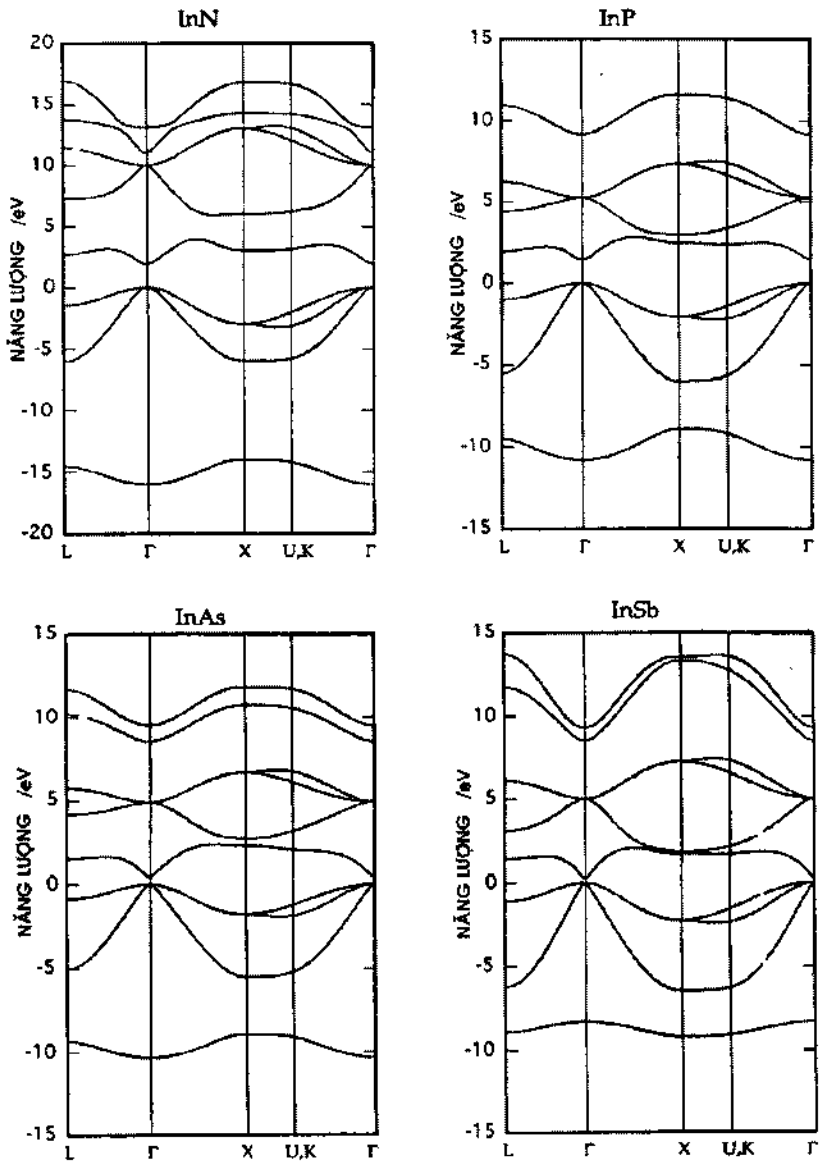
Phân tích các kết quả thực nghiệm cùng với những tính toán lý thuyết dẫn đến sơ đồ vùng năng lượng của các hợp chất $A^{III}B^{V}$. Trên các hình 7-12, 7-13, 7-14 giới thiệu sơ đồ vùng năng lượng của 12 hợp chất của các kim loại Al, Ca, In liên kết với 4 nguyên tố N, P, As và Sb dưới dạng tinh thể giả kẽm (Z).



Hình 7-12: *Sơ đồ vùng năng lượng của AlN, AlP, AlAs, AlSb.*



Hình 7-13: *Sơ đồ vùng năng lượng của GaN, GaP, GaAs, GaSb.*

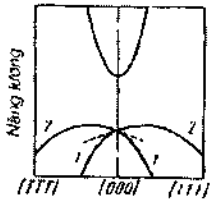


Hình 7-14: *Sơ đồ vùng năng lượng của InN, InP, InAs, InSb.*

Cấu trúc vùng năng lượng của các hợp chất $A^{III}B^{V}$ này về cơ bản giống cấu trúc vùng năng lượng của các bán dẫn nguyên tố nhóm IV Si, Ge. Vùng dẫn và vùng hoá trị đều gồm các vùng con chồng lên nhau. Tuy nhiên cấu trúc năng lượng của các bán dẫn $A^{III}B^{V}$ dạng Z cũng có những điểm đặc biệt sau đây:

1. Mặt đẳng năng ở lân cận cực đại vùng hoá trị và cực tiểu vùng dẫn đều là những mặt cầu, vì thế khối lượng hiệu dụng của điện tử cũng như của lỗ trống là những đại lượng vô hướng.

2. Trong vùng hoá trị cũng có ba nhánh ứng với lỗ trống nặng, lỗ trống nhẹ và lỗ trống trung bình, trong đó nhánh lỗ trống trung bình có cực đại tại tâm vùng Brillouin, hạ thấp xuống một khoảng năng lượng ΔE_S do tương tác spin - quĩ đạo. Khác với tinh thể nhóm IV-IV, hai nhánh lỗ trống nặng và lỗ trống nhẹ của các hợp chất $A^{III}B^{V}$ bị tách ra ở tâm vùng Brillouin do có thành phần phản đối xứng trong trường tinh thể. Để hiểu rõ sự tách rất nhỏ của cực đại hai nhánh, các cực đại đó được vẽ to hơn ở hình 7-15 theo hướng [111]. Hiệu ứng tách hai cực đại này thể hiện ở chỗ các cực đại lệch khỏi tâm vùng Brillouin theo hướng [111] hay [100], ví dụ theo hướng [111] như ở hình 7-15 trong đó có thể chỉ một cực đại lệch khỏi tâm hoặc cả hai lệch khỏi tâm vùng Brillouin. Tuy nhiên độ lệch rất nhỏ, năng lượng E(0) ở tâm vùng Brillouin nhỏ hơn năng lượng cực đại cỡ phần trăm thậm chí phần nghìn eV, độ lệch nhỏ nhất có thể bằng không, ví dụ: đối với InSb và InAs.



Hình 7-15: Cực đại của lỗ trống nặng và lỗ trống nhẹ của các chất $A^{III}B^{V}$.

3. Cực tiểu tuyệt đối của vùng dẫn có thể nằm ở tâm vùng Brillouin như GaN, InP, InAs, InSb, GaAs, GaSb; nằm ở bờ vùng Brillouin theo hướng tinh thể [111] như GaP, AlSb hoặc nằm theo hướng [100] như AlN, AlAs, AlP. Vì vậy các chất $A^{III}B^{V}$ có thể có vùng cấm thẳng như GaAs, InSb... hoặc vùng cấm xiên như AlP, GaP, AlSb... Trong bảng 7-1 tính chất của vùng cấm được chỉ ra ở hàng thứ tư, ký hiệu D chỉ vùng cấm thẳng, ký hiệu I chỉ vùng cấm xiên.

4. Khối lượng hiệu dụng của điện tử trong các hợp chất $A^{III}B^{V}$ thường nhỏ (xem bảng 7-3) và là đại lượng vô hướng. Khối lượng hiệu dụng nhỏ chứng tỏ sự tăng nhanh của năng lượng theo sự tăng của véctơ sóng $\vec{K}$. Với giá trị $\vec{K}$ chưa lớn lắm năng lượng đã không còn là hàm bậc hai của $\vec{K}$ mà là hàm cao hơn bậc hai của $\vec{K}$. Vì vậy, khối lượng hiệu dụng xác định trong các mẫu có nồng độ điện tử tự do khác nhau là khác nhau, hay nói một cách

khác khối lượng hiệu dụng của điện tử phụ thuộc vào vectơ sóng $\vec{K}$ và biểu thức năng lượng có dạng:

$$E(K) = E(K_0) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*(K)}$$

Bảng 7-3: *Khối lượng hiệu dụng của điện tử, lỗ trống*

	GaP	AlSb	GaAs	InP	GaSb	InAs	InSb
$\overline{Z}$	23	32	32	32	41	41	50
m_n^*	0,13	0,11	0,084	0,072	0,046	0,026	0,0152
m^*_{ph}	0,56	1,1	1,0	1,0	0,71	0,82	0,52
m^*_{pl}	0,13	0,12	0,1	0,086	0,053	0,031	0,016

5. Bề rộng vùng cấm phụ thuộc vào nhiệt độ nóng chảy tuân theo quy luật chung là có xu hướng tăng theo nhiệt độ nóng chảy như biểu diễn trên bảng 7-4.

Bảng 7-4: *Nhiệt độ nóng chảy và bề rộng vùng cấm của các hợp chất $A^{III}B^{V}$*

	InSb	GaSb	InAs	InP	GaAs	InN	GaP	AlAs	GaN	AlP	AlN	BN
Tn (^oC)	530	706	942	1058	1238	1200	1467	1600	1500	2000	2400	3000
ΔE_g (eV)	0,18	0,72	0,36	1,35	1,42	2,0	2,26	2,4	3,3	3,43	3,8	4,6

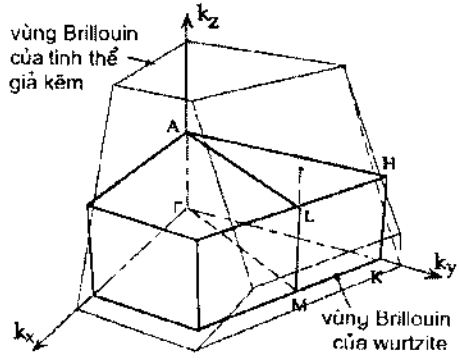
Bề rộng vùng cấm phụ thuộc vào điện tích hạt nhân, có xu hướng giảm xuống khi điện tích hạt nhân tăng lên. Xu hướng này thấy rõ trên bảng 7-5: cùng một nguyên tố nhóm A^{III}, bề rộng vùng cấm ΔE_g giảm xuống khi điện tích nguyên tố nhóm B^V tăng dần, cũng như vậy cùng một nguyên tố nhóm B^V, ΔE_g giảm xuống khi điện tích nguyên tố nhóm A^{III} tăng lên. Số liệu về ΔE_g của các hợp chất $A^{III}B^V$ lấy từ nhiều nguồn tài liệu khác nhau độ chính xác khác nhau nên chỉ có giá trị tham khảo về xu hướng thay đổi của ΔE_g.

Bảng 7-5. *Sự phụ thuộc ΔE_g vào điện tích hạt nhân*

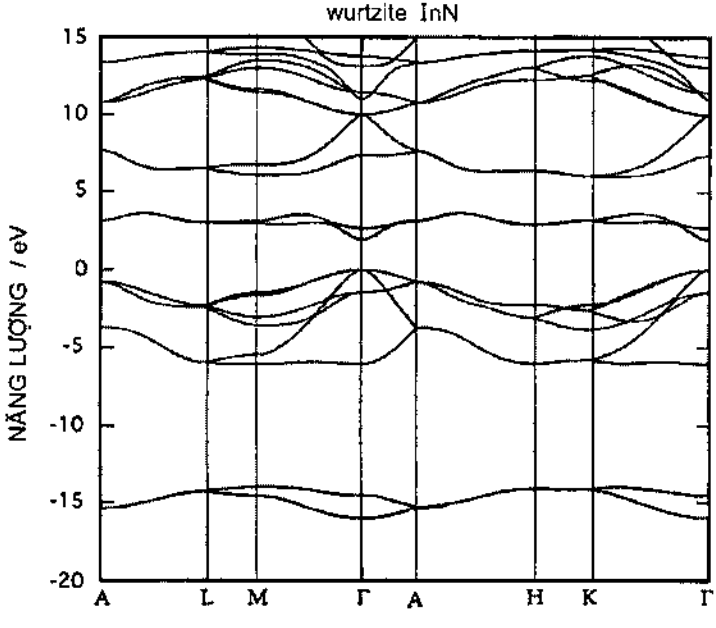
BN 10 eV	BP 5,9 eV	BAs 3,4 eV	BSb 2,4	BBi 1,7
AlN 6,0 eV	AlP 3,43 eV	AlAs 2,4 eV	AlSb 1,58 eV	AlBi 0,7
GaN 3,6 eV	GaP 2,26 eV	GaAs 1, 42 eV	GaSb 0,72 eV	GaBi 0,25 eV
InN 2,4 eV	InP 1,35 eV	InAs 0,36 eV	InSb 0,18 eV	InBi 0,0 eV
TlN 1,4 eV	TlP 0,5 eV	TlAs 0,15	TlSb 0,0 eV	TlBi 0,0 eV

Trong sơ đồ trình bày ở hình 7-1 có ba hợp chất AlN, GaN và InN kết tinh dưới dạng wurtzite (W).

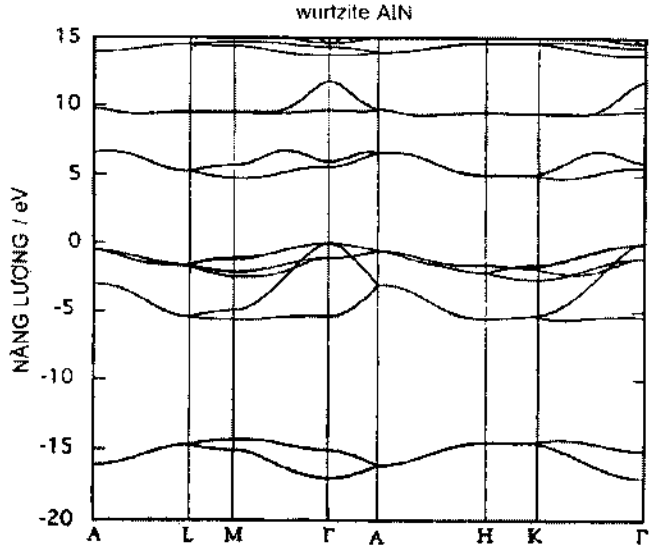
Vùng Brillouin thứ I của cấu trúc W là khối lục giác, trên hình 7-16 biểu diễn 1/8 vùng Brillouin của cấu trúc W vẽ lồng trong 1/8 vùng Brillouin của cấu trúc Z. Trên hình 7-16 cũng chỉ ra các điểm đặc biệt của vùng Brillouin. Cấu trúc năng lượng của hợp chất InN biểu diễn trên hình 7-17, của hợp chất AlN và GaN trên hình 7-18. Trên các hình này sự phụ thuộc $E = f(\vec{K})$ được biểu diễn theo nhiều phương đối xứng khác nhau.

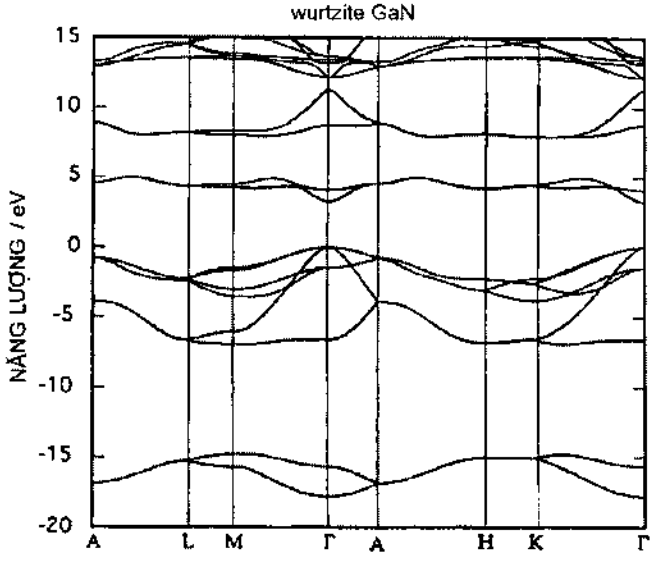


Hình 7-16: Sơ đồ một phần vùng Brillouin ứng với mạng tinh thể wurtzite hệ lục giác xếp chặt cùng với vùng Brillouin ứng với mạng tinh thể giả kẽm (zinc blend).



Hình 7-17: Sơ đồ vùng năng lượng của InN.





Hình 7-18: *Sơ đồ vùng năng lượng của các tinh thể wurtzite AlN và GaN.*

Chúng ta nhận thấy rằng trong số các bán dẫn thuộc dạng cấu trúc W, hợp chất InN và GaN là các bán dẫn vùng cấm thẳng còn AlN là bán dẫn vùng cấm xiên.

Bề rộng vùng cấm và tính chất vùng cấm của các hợp chất InN, GaN và AlN dưới dạng W và dưới dạng Z giống như nhau vì vậy trong các tài liệu không thấy phân biệt giữa độ lớn bề rộng vùng cấm với cấu trúc tinh thể khác nhau.

7.6. DUNG DỊCH RẮN CỦA CÁC HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

Dung dịch rắn được tạo thành khi chất bị hòa tan (tạp chất) được pha vào chất hòa tan (chất chủ) không làm thay đổi cấu trúc tinh thể, cũng như không tạo nên những cấu trúc mới.

Các chất bán dẫn nhóm IV không phải tất cả có thể tạo thành dung dịch rắn với nhau. Ví dụ như Ge và Sn hòa tan vào nhau với một tỷ lệ rất nhỏ. Trong khi đó Ge và Si tạo thành những dung dịch rắn với bất kỳ một thành phần tỷ lệ nào từ Ge nguyên chất đến Si nguyên chất và có tính chất thay đổi liên tục từ tính chất của Ge đến tính chất của Si. Ngược lại Si và C chỉ tạo thành dung dịch rắn với một thành phần nhất định là SiC.

Để tạo thành dung dịch rắn thông thường chất hòa tan và chất bị hòa tan phải có những tính chất sau đây:

- Kích thước nguyên tử chất hòa tan và chất bị hòa tan tương đối gần nhau. Sự khác nhau về bán kính nguyên tử không vượt quá ± 15%.

- Chất hòa tan và chất bị hòa tan có cùng loại cấu trúc tinh thể.

- Về phương diện điện hóa, chất hòa tan và chất bị hòa tan phải có sự tương đồng, bởi vì giữa một nguyên tố "dương tính" và một nguyên tố "âm tính" thường dễ tạo thành một hợp chất hơn là một dung dịch rắn thay thế.

- Hóa trị của chất hòa tan và chất bị hòa tan cũng là một yếu tố quan trọng quyết định khả năng hình thành dung dịch rắn. Thông thường một kim loại có xu hướng hòa tan mạnh các kim loại nào có hóa trị lớn hơn so với các kim loại có hóa trị nhỏ hơn.

Những điều trên đây đúng với những dung dịch rắn hai nguyên, nghĩa là dung dịch rắn giữa hai nguyên tố. Trong trường hợp các dung dịch rắn giữa hai hợp chất, nghĩa là những dung dịch rắn ba nguyên (ví dụ như InAs - InP, hay InAs - GaAs), những dung dịch rắn bốn nguyên (ví dụ như ZnSe - CdTe) còn có những yếu tố khác cần kể đến.

- Hằng số mạng của hai chất không được khác nhau nhiều vì hằng số mạng được xác định bởi kích thước của các nguyên tử thành phần.

- Có sự tương đồng giữa hai hợp chất hòa tan và bị hòa tan về độ phân cực trong liên kết của chúng nghĩa là thành phần liên kết ion trong mối liên kết của các chất đó là không khác nhau nhiều.

Đối với các hợp chất $A^{III}B^{V}$ người ta ta đã chứng minh được rằng: Độ phân cực trong mối liên kết tăng lên đối với các hợp chất xếp theo thứ tự sau:

(GaSb, AlSb), (GaP, GaAs), (InSb, InP, InAs).

Dưới đây chúng ta sẽ điểm qua một số hệ dung dịch rắn đã được nghiên cứu.

7.6.1. Các hệ dung dịch rắn dạng: $A^{III}_{1-x}C^{III}_{x}B^{V}$

Đây là hệ dung dịch rắn giữa $A^{III}B^{V}$ và $C^{III}B^{V}$, nghĩa là hai hợp chất của cùng một chất nhóm V, B^{V}, với hai chất nhóm III khác nhau. Chúng ta có thể kể một số hệ loại này đã được nghiên cứu nhiều:

- Hệ InSb - GaSb cho ta $In_{1-x}Ga_xSb$.
- Hệ InSb - AlSb cho ta $In_{1-x}Al_xSb$.
- Hệ GaSb - AlSb cho ta $Ga_{1-x}Al_x$ Sb.
- Hệ InAs - GaAs cho ta $In_{1-x}Ga_xAs$.

7.6.2. Các hệ dung dịch rắn dạng: $A^{III}B^{V}_{1-x}D^{V}_{x}$

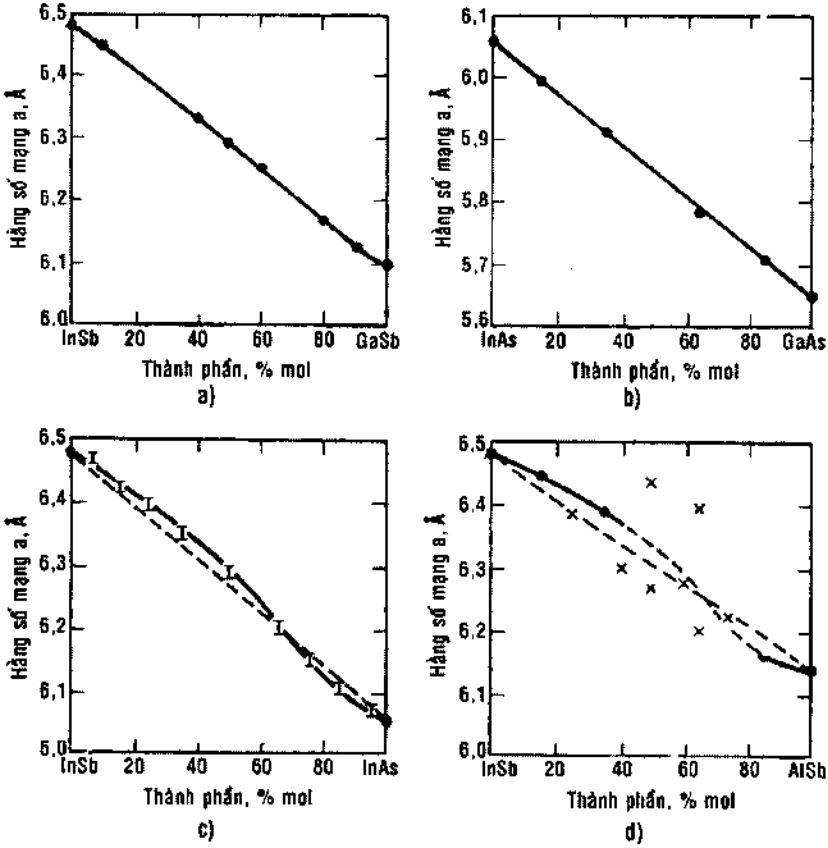
Đây là hệ dung dịch rắn giữa $A^{III}B^{V}$, với $A^{III}D^{V}$ nghĩa là hai hợp chất của cùng một chất nhóm III, A^{III} , với hai chất nhóm V khác nhau như:

- Hệ InSb - InAs cho ta $InSb_{1-x}As_x$
- Hệ GaSb - GaAs cho ta $GaSb_{1-x}As_x$
- Hệ InAs - InP cho ta In $As_{1-x}P_x$.
- Hệ GaAs - GaP cho ta $GaAs_{1-x}P_x$.

Các hệ dung dịch rắn trên đây là những dung dịch rắn ba nguyên, thông thường được chế tạo bằng cách nung tổng hợp bột của hai chất thành phần ở nhiệt độ cao.

Để tạo được tinh thể đồng nhất, quá trình nung tiến hành rất dài (có khi đến hàng tuần) và quá trình kết tinh tiến hành rất chậm (cm/ngày).

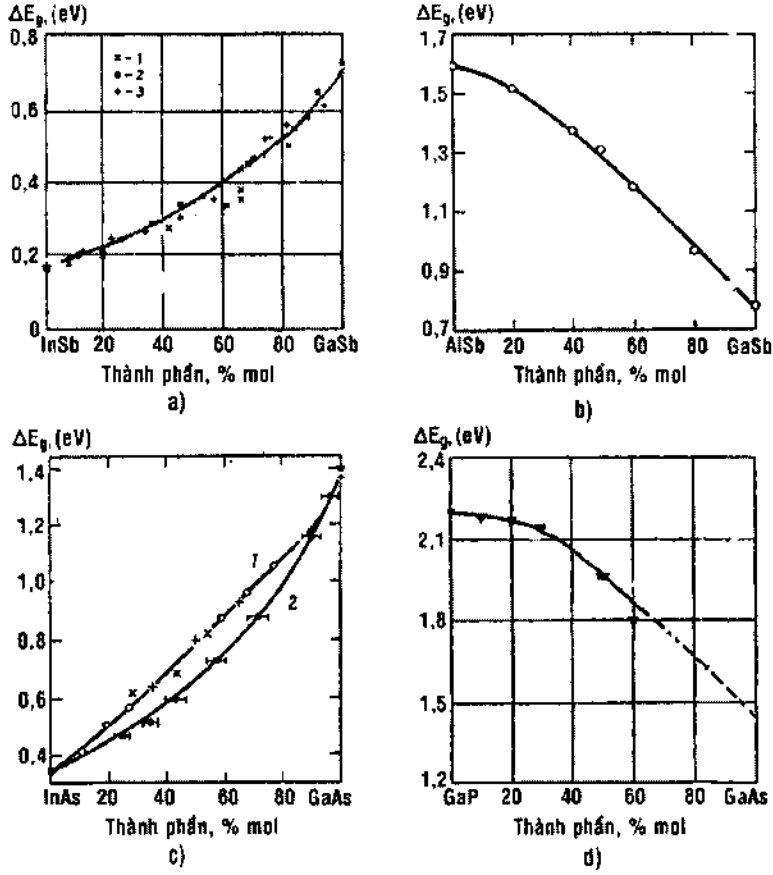
Các hệ này thường là những dung dịch rắn liên tục, có hằng số mạng phụ thuộc thành phần, như trên hình 7-19 trình bày sự phụ thuộc hằng số mạng a và thành phần mole % của các dung dịch rắn InSb - GaSb 7-19a; InAs - GaAs 7-19b; InSb - InAs 7-19c và InSb - AlSb 7-19d.



Hình 7-19: Sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc hằng số mạng a vào thành phần % mole của các dung dịch rắn ba nguyên: a- (InSb-GaSb), b- (InAs-GaAs), c- (InSb-InAs), d- (InSb-AlSb).

Các hệ dung dịch rắn này thường có bề rộng vùng cấm phụ thuộc vào thành phần, như trên hình 7-20 trình bày sự phụ thuộc đó của một số dung dịch rắn như: InSb - GaSb trên hình 7-20a, GaSb - AlSb trên hình 7-20b, InAs - GaAs trên hình 7-20c, GaAs - Ga*P* trên hình 7-20d. Nhờ tính chất này của dung

dịch rắn mà người ta có thể chế tạo những vật liệu có bề rộng vùng cấm mong muốn. Thông thường các tính chất khác của hệ cũng phụ thuộc vào thành phần của các chất trong dung dịch rắn. Ví dụ trên hình 7-21 trình bày sự phụ thuộc của độ linh động Hall của điện tử vào thành phần của hệ InSb - GaSb.



Hình 7-20: *Sự phụ thuộc của bề rộng vùng cấm ΔE_g vào thành phần % mole của một số dung dịch rắn ba nguyên: a- (InSb-GaSb), b- (InAs-GaAs), c- (InSb-InAs), d- (InSb-AlSb).*

Sự phụ thuộc bề rộng vùng cấm của dung dịch rắn vào thành phần của các chất trong dung dịch đối với một số hệ ba nguyên có thể biểu diễn dưới dạng những biểu thức:

$Al_xIn_{1-x}P$: (1,351 + 1,23x) eV

$Al_xGa_{1-x}As$: (1,424+1,247x) eV

$Al_xIn_{1-x}As$: (0,360+2,012x+0,698x^2) eV

$Al_xGa_{1-x}Sb$: (0,726+1,129x+0,368x^2) eV

$Al_xIn_{1-x}Sb$: (0,172+1,621x+0,43x^2) eV

$Ga_xIn_{1-x}P$: (1,351+0,643x+0,866x^2) eV

$Ga_xIn_{1-x}As$: (0,36+1,064x) eV

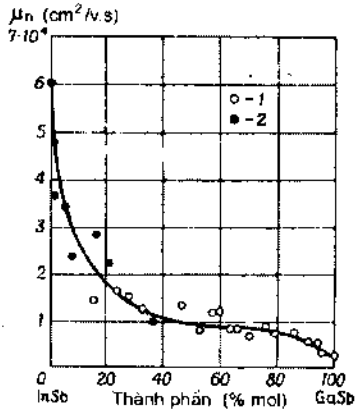
$Ga_xIn_{1-x}Sb$: (0,172+0,139x+0,415x^2) eV

GaP_xAs_{1-x} : (1,424+1,150x+0,176x^2) eV

$GaAs_xSb_{1-x}$: (0,726+0,502x+1,2x^2) eV

InP_xAs_{1-x} : (0,360+0,891x+0,101x) eV

$InAs_xSb_{1-x}$: (0,18+0,41x+0,58x^2) eV



Hình 7-21: Sự phụ thuộc độ linh động Hall vào thành phần % mole của dung dịch rắn ba nguyên InSb-GaSb.

Như vậy bằng cách thay đổi thành phần các chất trong dung dịch rắn người ta có thể thay đổi hằng số mạng, thay đổi bề rộng vùng cấm thậm chí có thể chuyển từ bán dẫn vùng cấm xiên thành bán dẫn vùng cấm thẳng. Nói tóm lại có thể thực hiện một công nghệ thiết kế vật liệu. Bằng công nghệ này người ta có thể thiết kế chế tạo ra những vật liệu nhân tạo có các tính chất đặc trưng mong muốn, được sử dụng nhiều trong lĩnh vực quang điện tử.

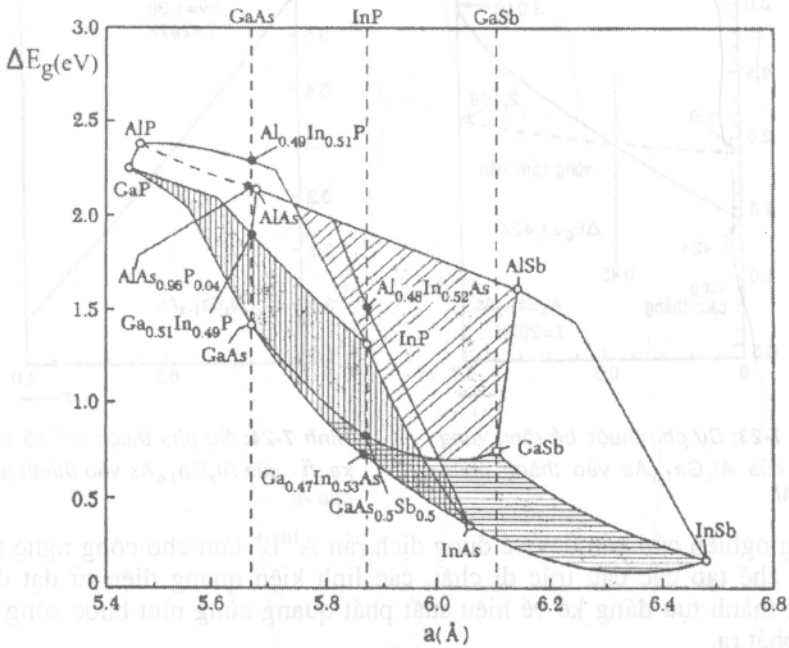
7.6.3. Các hệ dung dịch rắn bốn nguyên hệ ($A_x^{III}B^V{}_yC^{III}{}_{1-x}D^V{}_{1-y}$)

Đây là hệ dung dịch rắn tổng quát nhất vì nếu y = 0 ta có hệ ba nguyên thứ I, nếu x = 0 ta có hệ 3 nguyên thứ hai. Có ba loại dung dịch rắn được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi hiện nay là: $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$; $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ và $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$.

Trên hình 7-22 biểu diễn sự phụ thuộc bề rộng vùng cấm vào hằng số mạng của hợp chất hai nguyên, dung dịch rắn ba nguyên và bốn nguyên của chúng.

Để xây dựng một cấu trúc dị chất ít tâm bắt hạt dẫn (traps) phải đạt được sự tương thích về mạng và hằng số mạng. Ví dụ nếu ta dùng GaAs làm đế thì dung dịch rắn ba nguyên $Al_xGa_{1-x}As$ có sự tương thích về hằng số mạng với độ chênh hằng số mạng nhỏ hơn 0,1%. Tương tự như vậy, với InP (a = 5,8687Å) như một

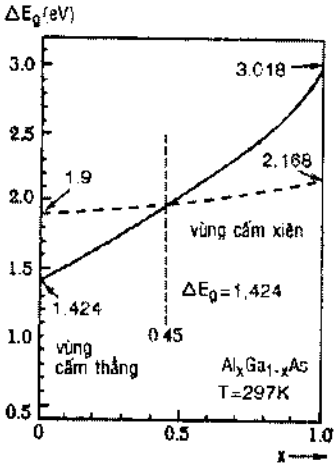
vật liệu để thì dung dịch rắn bốn nguyên $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ có thể đảm bảo sự tương thích tốt về hằng số mạng.



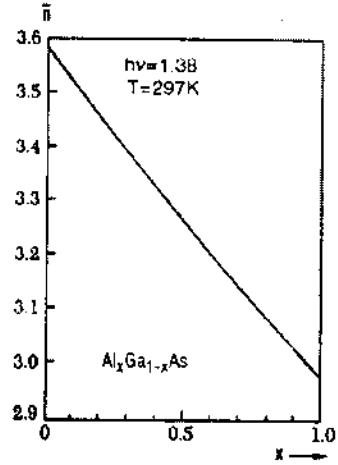
***Hình 7-22**: Sự phụ thuộc bề rộng vùng cấm vào hằng số mạng của hợp chất hai nguyên $A^{III}B^{V}$ và các dung dịch rắn của chúng.*

Trong công nghệ thiết kế vật liệu chúng ta không những chỉ thiết kế hằng số mạng mà còn phải thiết kế bề rộng vùng cấm ΔE_g cũng như các đặc trưng quan trọng khác của vật liệu có phụ thuộc và thành phần vật liệu. Trên hình 7-23 biểu diễn sự phụ thuộc bề rộng vùng cấm của dung dịch rắn ba nguyên ($Al_xGa_{1-x}As$) vào thành phần x của Al. Dung dịch rắn này có vùng cấm thẳng khi x nằm trong khoảng (0 ÷ 0,45), khi x > 0,45 dung dịch trở thành bán dẫn vùng cấm xiên.

Trên hình 7-24 biểu diễn sự phụ thuộc của chỉ số khúc xạ ñ vào thành phần x trong dung dịch ($Al_xGa_{1-x}As$). Ví dụ với x = 0,3 từ hình 7-23 ta thấy dung dịch là bán dẫn vùng cấm thẳng với ΔE_g = 1,789 lớn hơn ΔE_g của GaAs 0,365 eV; đồng thời có chỉ số khúc xạ ñ bằng 3,385, ñ nhỏ hơn của GaAs 6%.



Hình 7-23: Sự phụ thuộc bề rộng vùng cấm của $Al_xGa_{1-x}As$ vào thành phần của Al.



Hình 7-24: Sự phụ thuộc chỉ số khúc xạ ñ của $Al_xGa_{1-x}As$ vào thành phần của Al.

Những nghiên cứu gần đây về dung dịch rắn $A^{III}B^{V}$ làm cho công nghệ thiết kế và chế tạo các cấu trúc dị chất, các linh kiện quang điện tử đạt được những thành tựu đáng kể về hiệu suất phát quang cũng như bước sóng ánh sáng phát ra.

7.7. CÁC TÍNH CHẤT, ĐẶC TRƯNG, ỨNG DỤNG CỦA HỢP CHẤT $A^{III}B^{V}$

7.7.1. Tính chất động của hợp chất $A^{III}B^{V}$

Một trong những đặc trưng quan trọng nhất của tính chất động là độ linh động của hạt dẫn, μ_n và μ_p. Trên hình 7-1 trình bày độ linh động của điện tử và lỗ trống trong một số hợp chất $A^{III}B^{V}$ thông dụng. Chúng ta nhận thấy rằng độ linh động của điện tử trong các hợp chất này cao hơn độ linh động của lỗ trống nhiều và khác nhau mạnh trong các hợp chất khác nhau, có những hợp chất có độ linh động của điện tử rất cao như InSb (80000 $cm^2/V.s$) InAs, (33000 $cm^2/V.s$). Có những hợp chất có độ linh động của điện tử rất thấp, ví dụ GaP (110 $cm^2/V.s$) và AlSb (200 $cm^2/V.s$).

Trong mỗi ô mạng nguyên thủy (tối giản) của tinh thể $A^{III}B^{V}$ có hai nguyên tử (gốc) khác nhau, cho nên cơ chế tán xạ của hạt dẫn chủ yếu là tương tác

phân cực của hạt dẫn với các dao động mạng tinh thể thuộc nhánh quang học (phonon quang học). Đó chính là vì trong $A^{III}B^{V}$ sự chuyển động tương đối của hai nguyên tử khác nhau làm phát sinh các momen phân cực lớn, tán xạ trên các dao động mạng thuộc nhánh quang học thường gọi là tán xạ phân cực. Đối với tán xạ phân cực người ta rất khó xác định một thời gian hồi phục τ, như thường làm được với tán xạ trên phonon âm học. Tuy nhiên bằng những tính toán rất phức tạp người ta cũng đưa ra một thời gian hồi phục hiệu dụng τ_{ef} và cho rằng $\tau_{ef} \sim E^{p}$, trong đó p được gọi là chỉ số tán xạ phụ thuộc vào nhiệt độ khá phức tạp.

7.7.2. Tính chất quang của hợp chất $A^{III}B^{V}$

Bề rộng vùng cấm của các chất $A^{III}B^{V}$ trải dài từ 0,17 eV đối với InSb đến 3,44 đối với GaN, ứng với vùng sóng 7,29 μm đến 0,36 μm (từ vùng hồng ngoại đến vùng cực tím).

Bề rộng vùng cấm thay đổi theo nhiệt độ như biểu diễn trong bảng 7-6 (đối với một số bán dẫn $A^{III}B^{V}$).

Trong các chất $A^{III}B^{V}$ có nhiều hợp chất là bán dẫn vùng cấm thẳng như: InN, InP, InAs, InSb, GaN, GaAs, GaSb. Những bán dẫn vùng cấm thẳng thường có hệ số tái hợp bức xạ lớn, ví dụ GaSb (13.10^{-12} cm^3s^{-1}), InAs (21.10^{-12} cm^3s^{-1}), InSb (40.10^{-12} cm^3s^{-1}) so với Si ($0,002.10^{-12}$ cm^3s^{-1}).

***Bảng 7-6**: Bề rộng vùng cấm ΔE_g của một số hợp chất $A^{III}B^{V}$ phụ thuộc nhiệt độ*

Hợp chất	*$\Delta E_g(T)$ (eV)*	*$\Delta E_g(300K)$ (eV)*
InSb	$0,25 - 2,8.10^{-4}T$	0,167
InAs	$0,44 - 2,8.10^{-4}T$	0,35
InP	$1,41 - 4,6.10^{-4}T$	1,26
GaSb	$0,78 - 3,5.10^{-4}T$	0,67
GaAs	$1,53 - 5,0.10^{-4}T$	1,35
GaP	$2,40 - 5,5.10^{-4}T$	2,24
AlSb	$1,70 - 3,5.10^{-4}T$	1,6

7.7.3. Những ứng dụng của vật liệu $A^{III}B^{V}$

Các vật liệu $A^{III}B^{V}$ thường có dạng tinh thể hoàn hảo, đúng thành phần hợp thức, dễ chế tạo bán dẫn loại n và bán dẫn loại p bằng cách pha tạp. Hạt dẫn, đặc biệt là điện tử, trong đa số các chất $A^{III}B^{V}$ có độ linh động cao, nhiều bán dẫn $A^{III}B^{V}$ là bán dẫn vùng cấm thẳng có hệ số tái hợp bức xạ cao. Vì vậy các chất $A^{III}B^{V}$ được dùng để chế tạo các linh kiện quang điện tử (opto electronic) bao gồm các nguồn phát bức xạ điện từ như diode phát quang (LED), diode laser, các photo-detector, các linh kiện điện tử hoạt động nhanh (high-speed electronic devices).

Các hợp chất $A^{III}B^{V}$ có bề rộng vùng cấm dưới 0,5 eV như InSb, InAs được xếp vào loại bán dẫn vùng cấm hẹp, được ứng dụng trong lĩnh vực quang - điện tử hồng ngoại. Các hợp chất có bề rộng vùng cấm như GaN, AlN được xếp vào bán dẫn vùng cấm rộng, được sử dụng trong lĩnh vực quang - điện tử vùng khả kiến và vùng cực tím cũng như để chế tạo các linh kiện công suất cao hoạt động được ở nhiệt độ cao.

Ngày nay một số hợp chất $A^{III}B^{V}$ dạng nitride như InN, GaN, AlN được xem là những bán dẫn vùng cấm rộng có triển vọng: 2 eV (InN), 3,4 eV (GaN), 6,3 eV (AlN). Các dung dịch rắn liên tục của các bán dẫn này cho phép thiết kế những vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng có bề rộng vùng cấm kéo dài từ 2 eV đến 6,3 eV, nghĩa là trải dài từ vùng khả kiến đến vùng tử ngoại.

Dung dịch ba nguyên dạng ($Al_xGa_{1-x}As$ và $GaAs_{1-x}P_x$) và dung dịch rắn bốn nguyên ($Ga_xI_{1-x}As_yP_{1-y}$) cho phép chúng ta thiết kế, điều chỉnh những tính chất của vật liệu theo mong muốn, thích hợp với những linh kiện cần chế tạo dựa vào sự thay đổi thành phần x và y. Các chất bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$ được sử dụng để chế tạo các cấu trúc dị chất trên các đế như GaAs hay InP, ví dụ các cấu trúc ($Al_xGa_{1-x}As$) trên GaAs hay ($Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$) trên đế InP. Bằng cách chọn các giá trị x, y có thể đạt được độ tương thích cao về hằng số mạng giữa đế và lớp epitaxy cũng như đạt được những tính chất, thông số cần thiết của lớp epitaxy.

GaAs cũng có thể được nuôi theo phương pháp epitaxy dị chất trên các đế như Ge, Si. Đặc biệt là epitaxy GaAs trên đế Si có một ý nghĩa quan trọng trong việc tích hợp các linh kiện quang điện tử dựa trên hợp chất $A^{III}B^{V}$ (GaAs) và mạch tích hợp điện tử trên chip Si. Để giảm mật độ lệch mạng do sự không tương thích hằng số mạng giữa $A^{III}B^{V}$ và đế người ta sử dụng các giải pháp sau:

- Lựa chọn một diện tích để nuôi lớp $A^{III}B^{V}$.
- Dùng siêu mạng các lớp co giãn (SLS).
- Xử lý nhiệt để giải toả những ứng suất dư do sự khác nhau về hệ số nở nhiệt của đế và lớp epitaxy.

Ứng dụng cuối cùng là sử dụng các vật liệu $A^{III}B^{V}$ để chế tạo các linh kiện quang điện tử có thể tạo nên các cấu trúc nhiều giếng lượng tử (multiple quantum well (MQW) (đó là cấu trúc bao gồm những lớp mỏng vật liệu khác nhau tuần hoàn luân phiên nhau). Dựa trên những hợp chất này có thể tạo nên những cấu trúc cho phép thiết kế, điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu, thiết kế được những linh kiện bán dẫn mới với những đặc trưng mong muốn.

CHƯƠNG 8
BÁN DẪN HỢP CHẤT $A^{II}B^{VI}$

Các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ là những hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố nhóm II và các nguyên tố nhóm VI. Tuy nhiên ở đây chúng ta sẽ chỉ xét các hợp chất cấu tạo từ các nguyên tố thuộc phân nhóm IIb như Zn, Cd, Hg với các nguyên tố thuộc phân nhóm VIb như O, S, Se, Te. Trên thực tế người ta tập trung nghiên cứu nhiều nhất vào chín hợp chất cấu tạo từ ba nguyên tố nhóm VIb là các chalcogen S, Se, Te với ba nguyên tố của nhóm IIb là Zn, Cd, Hg. Các hợp chất này được sắp xếp trên sơ đồ ở hình 8-1, mỗi ô trong sơ đồ ghi công thức hóa học của hợp chất và phía dưới kèm theo các số liệu về:

- Bề rộng vùng cấm.
- Số liệu về mạng tinh thể thường gặp với tư cách là một chất bán dẫn.
- Nhiệt độ nóng chảy.

Trong sơ đồ này, theo chiều từ trên xuống trong các cột, điện tích hạt nhân trung bình trong hợp chất tăng lên (con số phía trái công thức hóa học của hợp chất là điện tích hạt nhân trung bình của hợp chất).

Trước khi xét các tính chất của các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ chúng ta sẽ điểm qua những đặc điểm quan trọng của các nguyên tố thành phần.

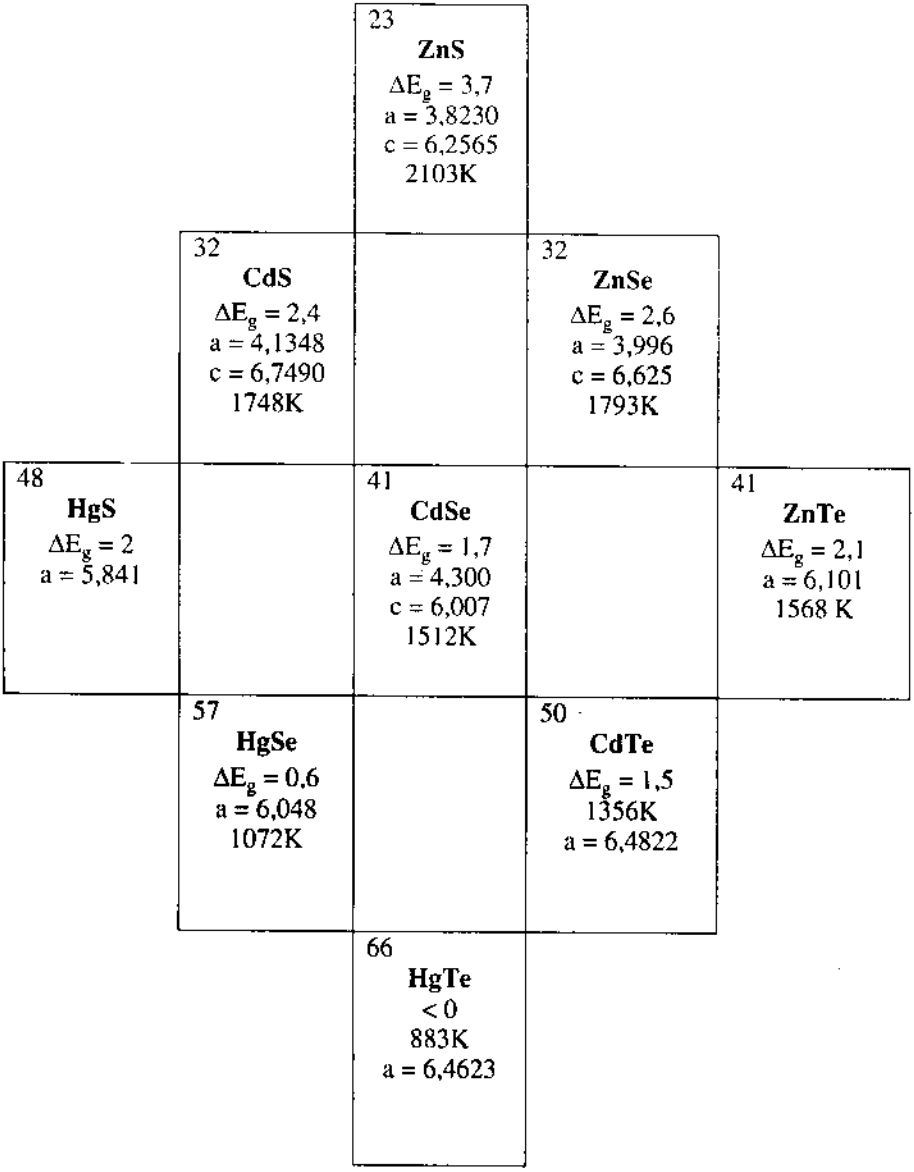
8.1. CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIB VÀ NHÓM VIB

8.1.1. Kẽm (Zn)

Kẽm có cấu hình điện tử $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$, Z = 30.

Ở thể hơi kẽm nằm dưới dạng đơn nguyên tử. Các tính chất cơ bản của kẽm được chỉ ra ở bảng 8-1. Kẽm được xem là một nguyên tố có nhiều trong tự nhiên. Trong tự nhiên kẽm tồn tại trong quặng dưới dạng $ZnCO_3$, ZnS, $ZnSO_4$, ZnO, $ZnOAl_2O_3$.

Kẽm tinh khiết với độ sạch 99,9999% có thể được chế tạo và làm sạch bằng phương pháp điện phân và nóng chảy vùng.



Hình 8-1: Sơ đồ biểu diễn các hợp chất $A^{II}B^{VI}$.

***Bảng 8-1**: Một số tính chất của các nguyên tố nhóm IIb và VIb*

Đặc trưng vật lý	*Zn*	*Cd*	*Hg*
Nguyên tử số	30	48	80
Cấu hình điện tử	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Nguyên tử lượng g/cm^3	65,38	112,41	20,61
Dạng tinh thể	lục giác biến dạng		
c/a	1,8566	1,8556	18,556
Bán kính tứ diện Å	1,31	1,48	1,48
Bán kính ion Å	0,83	1,03	1,12
Nhiệt độ nóng chảy ^oC	420	321	-38,84
Nhiệt độ sôi ^oC	906	767	357
Khối lượng riêng g/cm^3	7,130	8,64	13,546
	S	**Se**	**Te**
Nguyên tử số	16	34	52
Cấu hình điện tử	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Nguyên tử lượng	32,064	78,96	127,61
Dạng tinh thể	α-S hình thoi	A8 lục giác	A8 lục giác
Hằng số mạng Å		a = 4,355 c = 4,72	a = 4,457 c = 5,9290
Bán kính tứ diện Å	1,04	1,14	1,32
Khối lượng riêng g/cm^3	2,06	4,50	6,2199
Nhiệt độ nóng chảy ^oC	119	217	449,5
Nhiệt độ sôi ^oC	445	685	990

8.1.2. Cadmi (Cd)

Cadmi có,cấu hình điện tử $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2$, Z = 48. Ở thể hơi cadmi nằm dưới dạng đơn nguyên tử. Trong tự nhiên cadmi được tìm thấy trong dạng quặng. Cadmi là kim loại trắng, mềm, dễ biến dạng có ánh kim.

Trong không khí cadmi bị phủ một lớp oxit CdO mỏng làm cho nó trở nên xám xịt lại. Cadmi bắt đầu thăng hoa trong chân không ở 160 °C. Khi đốt nóng cadmi trong không khí nó sẽ cháy tạo thành CdO.

Cadmi được làm sạch bằng cách cho thăng hoa trong chân không ở nhiệt độ 700 °C, cadmi không nóng chảy ở áp suất bình thường.

Để làm sạch, cadmi được chưng cất trong các cột thủy tinh thạch anh và nóng chảy vùng trong thuyền có dòng hydro sạch.

8.1.3. Thủy ngân (Hg)

Cấu hình điện tử của Hg: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^2$, nguyên tử số Z = 80, được tìm thấy trong tự nhiên dưới dạng HgS. Ở nhiệt độ phòng Hg là một chất lỏng kim loại có màu trắng bạc. Thủy ngân có độ nở nhiệt và áp suất hơi bão hòa cao. Hơi thủy ngân rất độc. Một mét khối không khí ở 20 °C bão hòa khí Hg chứa 0,014g Hg.

Trong không khí khô Hg không bị ôxy hóa. Đốt Hg trong không khí gần điểm sôi tạo nên HgO, oxit thủy ngân ở nhiệt độ cao hơn lại bị phân ly thành Hg và O_2, Hg tác dụng mạnh với Cl và S.

8.1.4. Lưu huỳnh (S)

Lưu huỳnh có cấu hình điện tử: $1s^22s^22p^63s^23p^4$, Z = 16. Ở thể hơi lưu huỳnh nằm dưới dạng đơn nguyên tử, hai nguyên tử và tám nguyên tử. Trong tự nhiên có thể tìm thấy lưu huỳnh dưới dạng tự do (nguyên tố) cũng như dưới dạng hợp chất. Lưu huỳnh kết tinh dưới dạng thoi (α-S) màu vàng, không dẫn điện α-S nóng chảy ở nhiệt độ 110 °C. Khi cho nguội dần trong dung dịch nóng chảy hình thành các tinh thể hình kim không màu đơn tà (β-S, d = 1,96 g/cm^3).

Nếu nâng nhiệt độ dung dịch nóng chảy thì S nóng chảy bị sẫm lại và trở thành quánh hơn, ở 200 °C, dung dịch trở thành nâu quánh hơn gần như hắc ín, ở 400 °C dung dịch lại linh động hơn và ở 444,6 °C dung dịch sôi.

Với oxy, lưu huỳnh tác dụng tạo nên một số hợp chất: SO_3, SO_2. Với halogen lưu huỳnh tạo nên các hợp chất khác nhau, một trong những hợp chất thường gặp là SCl_2.

Với hydro lưu huỳnh tạo nên hợp chất dạng khí H_2S khá độc hại, mùi khó chịu. Một số hợp chất giữa lưu huỳnh với kim loại có tính bán dẫn. Độ sạch của lưu huỳnh thường kém độ sạch của các nguyên tố khác.

8.1.5. Selen (Se)

Có cấu hình điện tử: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$, Z = 34. Trong trạng thái hơi selen ở dưới dạng Se, Se_2 và Se_6 trong trạng thái rắn selen tồn tại dưới nhiều dạng thù hình: Selen vô định hình, selen thủy tinh, selen đơn tà, selen lục giác.

Tất cả các dạng thù hình này đều có thể tồn tại ở nhiệt độ phòng, nhưng dạng thù hình bền nhất là tinh thể lục giác, nhận được từ quá trình làm sạch dung dịch Se nóng chảy đến 180 °C và giữ ở nhiệt độ này trong một thời gian dài.

Selen có tính bán dẫn nhưng cho đến nay Se vẫn chưa nghiên cứu được kỹ càng vì do sự bất định của nó về cấu trúc cũng như về tạp chất trong Se. Điện trở suất của các loại Se khác nhau có thể thay đổi từ 10^2 đến 10^{14} Ωcm.

Bề rộng vùng cấm của Se lục giác là 1,8 eV, để làm sạch selen có thể sử dụng phương pháp nóng chảy vùng trong thuyền graphit ở nhiệt độ 200 °C.

8.1.6. Telua (Te)

Có cấu hình điện tử $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$, Z = 52. Trong trạng thái hơi Te nằm ở dạng đơn nguyên tử Te hoặc Te_2.

Telua có ánh kim bạc trắng hơi xanh. Tinh thể của Te cấu tạo từ những chuỗi hình lò xo, những phân tử telua: Te - Te - Te... Giữa các nguyên tử trong phân tử chuỗi có mối liên kết đồng hóa trị, giữa các chuỗi với nhau có liên kết Van Der Waals, áp suất bão hòa trên chất rắn ở nhiệt độ 320 ÷ 410 °C được tính theo công thức:

$$\lg P = -7593{,}758/T + 9{,}753$$

Áp suất bão hòa trên Te nóng chảy ở nhiệt độ 640 ÷ 990 °C là:

$$\lg P = \frac{-5960{,}2}{T} + 7{,}60$$

trong đó P tính bằng mmHg, T tính bằng K.

Trong không khí telua bền vững, khi đốt thì cháy tạo nên TeO_2. Telua tác dụng mạnh với các chất chalcogen ngay ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ cao hơn telua tác dụng với tất cả các kim loại tạo thành teluarua.

Để nhận được telua sạch, người ta dùng liên tiếp hai phương pháp chưng cất trong chân không và nóng chảy vùng trong ống thạch anh và trong thuyền với dòng chảy H_2.

8.2. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM VỀ CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA $A^{II}B^{VI}$

8.2.1. Giản đồ trạng thái các hệ hai nguyên A^{II} B^{VI}

Các giản đồ trạng thái của các hệ $A^{II}B^{VI}$ thường giống nhau, có điểm chung là chúng chỉ hình thành một hợp chất duy nhất là MN (AB).

Đường hoá lỏng (liquidus) trong giản đồ trạng thái nhiệt độ - thành phần của tất cả các hệ $A^{II}B^{VI}$ đều được nghiên cứu, tuy nhiên trong một số trường hợp chúng chỉ được biết trong một vùng thành phần (x) giới hạn.

Sự phụ thuộc giữa áp suất - nhiệt độ chỉ được nghiên cứu đối với hệ Cd-Te. Nhiệt độ và áp suất cao là những khó khăn làm cho thiếu vắng những số liệu cần thiết này.

Thông thường trạng thái cân bằng rắn - lỏng - khí được biểu diễn bằng giản đồ. Trong đó có ba biến số để đặc trưng cho một hệ: nhiệt độ, áp suất, thành phần. Áp suất liên quan đến một nguyên tố, biến số *x* xác định thành phần nguyên tử của một trong hai thành phần M hay N.

Nếu biểu diễn trạng thái cân bằng rắn - lỏng - khí trong không gian ba chiều với các toạ độ P, T, x thì sự cân bằng ba pha được biểu diễn bởi hai mặt.

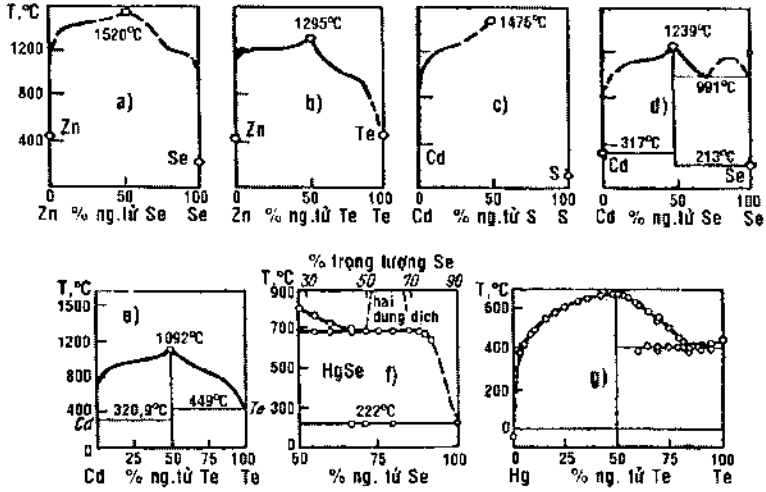
Một mặt biểu diễn pha lỏng (mặt liquidus). Mặt này thay đổi theo x từ 0 đến 1, theo T từ nhiệt độ thấp nhất trong hai nhiệt độ eutectic đến nhiệt độ nóng chảy, theo P với các giá trị phụ thuộc vào việc chọn đơn vị tính.

Một mặt trạng thái khác là mặt pha rắn (mặt solidus). Thể tích kẹp giữa hai mặt trạng thái lỏng và rắn ứng với vùng tồn tại của ba pha.

Để thuận tiện trong việc biểu diễn sự cân bằng ba pha người ta chiếu hai mặt trạng thái lỏng và rắn (mặt liquidus và mặt solidus) lên một mặt phẳng hai chiều. Điều đó dẫn đến ba loại giản đồ pha: T-x; P-T và P-x. Trong giản đồ P-T các đường liquidus và solidus trùng nhau.

Trong các hệ $A^{II}B^{VI}$ chỉ có hệ CdTe là được nghiên cứu kỹ hơn cả.

Các giản đồ T-x được biểu diễn trên hình 8-2 đối với các hệ ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTe.



Hình 8-2: Giản đồ pha của một số hợp chất $A^{II}B^{VI}$.

8.2.2. Cấu trúc tinh thể các hợp chất $A^{II}B^{VI}$

Các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ thường kết tinh vào hai dạng thù hình chính: Lập phương kiểu giả kẽm và lục giác wurzite, trong đó sự sắp xếp có đặc trưng tứ diện (tetrahedral) như trong các nguyên tố nhóm IV (Si, Ge)

Trong cấu trúc giả kẽm, nhóm không gian lập phương tương ứng: $F\bar{4}3m$. Trong một ô cơ bản có bốn phân tử ZnS được biểu diễn ở hình 8-3, toạ độ các nguyên tử như sau:

$$4S:(0,0,0);(0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2});(\tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2});(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)$$

$$4Zn:(\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4})(\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4})(\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4});(\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4})$$

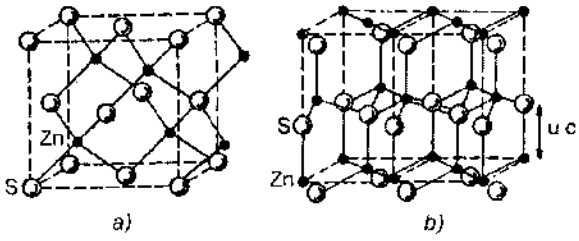
Trong cấu trúc wurtzite, nhóm đối xứng không gian tương ứng: $P63mc$. Trong một ô cơ bản có hai phân tử ZnS được biểu diễn ở hình 8-3b toạ độ các nguyên tử đó như sau:

$$2Zn:(0,0,0);(\tfrac{1}{3},\tfrac{2}{3},\tfrac{1}{2})$$

$$2S:(0,0,4);(\tfrac{1}{3},\tfrac{2}{3},\tfrac{1}{2}+u) \text{ trong đó } u \approx \tfrac{3}{8}$$

Mỗi nguyên tử Zn liên kết với bốn nguyên tử S, nằm trên bốn đỉnh của một tứ diện gần đều. Trong 4 khoảng cách từ Zn đến bốn nguyên tử S có một khoảng bằng uc, còn ba khoảng khác bằng:

$$\left[\tfrac{1}{3}a^2 + c^2\left(u - \tfrac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}.$$



Hình 8-3: *Sự sắp xếp các nguyên tử trong tinh thể giả kẽm (zinc-blend) (a) và trong tinh thể wurtzite (b).*

Chúng ta có thể điểm qua điều kiện hình thành các dạng thù hình khác nhau đối với các hợp chất:

- ZnS:
  - Dạng wurzite bền ở nhiệt độ cao.
  - Dạng giả kẽm lập phương ở nhiệt độ thấp, nhiệt độ chuyển từ giả kẽm sang wurzite xảy ra ở 1020 °C.
- ZnSe:
  - Tinh thể dạng giả kẽm lập phương kết tinh từ pha hơi ở nhiệt độ trong khoảng 1120 - 1200 °C.
  - Người ta cũng đã chế tạo được ZnSe dạng wurzite nhưng hằng số mạng của tinh thể trong các thực nghiệm khác nhau, sai lệch nhau khá nhiều.
- ZnTe:
  - Thường kết tinh dạng giả kẽm lập phương.
  - Người ta cũng có thể nhận được tinh thể ZnTe dạng lục giác.
- CdS:
  - Có thể nhận được CdS lục giác (màu đỏ)
  - Có thể nhận được CdS lập phương (màu vàng)
- CdSe:
  - Ở nhiệt độ cao kết tinh dạng wurzite.
  - Ở nhiệt độ phòng dạng giả kẽm, ở nhiệt độ 130 °C chuyển dần sang lục giác.
- CdTe:
  - Thường kết tinh dạng giả kẽm.
  - Dạng lục giác nhận được khi chế tạo dưới dạng màng mỏng. Đơn tinh thể lục giác thường chuyển dần sang dạng lập phương.
- HgS:
  - Kết tinh dạng giả kẽm.
  - Không nhận được dạng wurzite.

8.2.3. Liên kết hoá học trong hợp chất $A^{II}B^{VI}$

Các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ cũng có cấu trúc tetraedral và hai nguyên tử cạnh nhau cùng có tổng số điện tử hoá trị là (2+6) = 8, nghĩa là số điện tử trung bình trên một nguyên tử là 4, giống như Si và các hợp chất $A^{III}B^{V}$. Vì vậy người ta cũng giả thiết rằng liên kết hoá học trong các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ cũng giống như trong $A^{III}B^{V}$, một phần là liên kết đồng hoá trị và có một phần liên kết ion. Để mô tả liên kết hoá học trong những tinh thể có liên kết hỗn hợp như thế này người ta đưa ra một đại lượng đặc trưng là điện tích hiệu dụng e^*. Trên bảng (8-2) biểu diễn e^*/e của một số hợp chất.

Bảng 8-2: *Điện tích hiệu dụng của các nguyên tử trong hợp chất $A^{II}B^{VI}$*

	Zn0	ZnS	ZnSe	CdTe	HgTe	CdS	CdSe
e^*/e	0,90	0,88	0,70	0,70	0,60	(0,73 ÷ 0,90)	(0,55 ÷ 0,68)

Điện tích hiệu dụng của Si bằng 0, điện tích hiệu dụng càng lớn thì thành phần ion trong liên kết càng lớn. Chúng ta thấy điện tích hiệu dụng của các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ lớn hơn của các hợp chất $A^{III}B^{V}$.

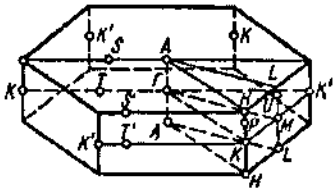
8.3. CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA HỢP CHẤT $A^{II}B^{VI}$

Với tinh thể loại giả kẽm (lập phương tâm mặt) vùng Brillouin có dạng một khối 14 mặt. Với tinh thể loại wurzite (lục giác) vùng Brillouin có dạng khối lục lăng trụ 8 mặt như ở hình 8-4.

Vùng năng lượng của $A^{II}B^{VI}$ với cấu trúc giả kẽm, được nghiên cứu như là một tinh thể với liên kết đồng hoá trị có nhiễu loạn, đưa đến một số kết luận sau:

- Vùng cấm có xu hướng rộng ra theo chiều hướng từ nguyên tố nhóm IV $\rightarrow A^{III}B^{V} \rightarrow A^{II}B^{VI}$.
- Trạng thái thấp nhất của vùng dẫn trong các điểm đối xứng, có chiều hướng là trạng thái *s*.
- Đối với $A^{II}B^{VI}$ có xu hướng có vùng cấm thẳng với các cực trị tại $\vec{K} = 0$.
- Bề rộng vùng cấm giảm khi số điện tích trung bình của hạt nhân tăng.

Phổ năng lượng của hai hợp chất ZnSe, CdTe kết tinh dưới dạng lập phương (zinc Blend) được biểu diễn ở hình 8-5.



Hình 8-4: *Sơ đồ vùng Brillouin của tinh thể lục giác wurtzite.*

Vùng hoá trị có 3 nhánh biểu diễn bằng các công thức sau:

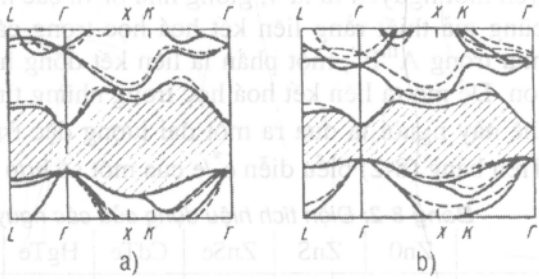
$$E_{v_1,v_2} = A\vec{K}^2 \pm \left[B^2\vec{K}^4 + C^2\left(K_x^2K_y^2 + K_y^2K_z^2 + K_z^2K_x^2\right)\right]^{1/2}$$

$$E_{v_3} = A'\vec{K}^2 - \Delta E_S$$

trong đó A, A', B, C là các hằng số.

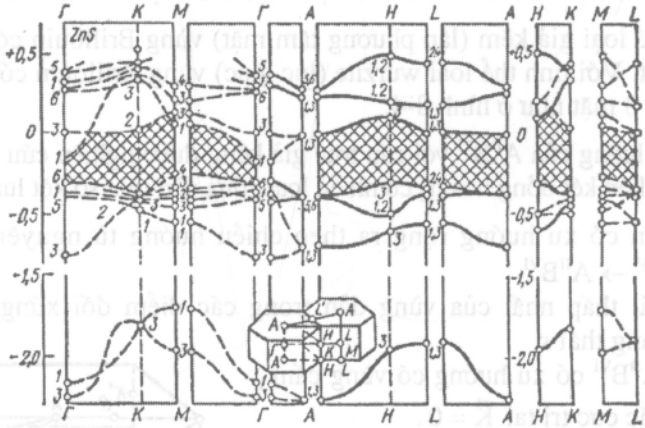
Vùng năng lượng của các chất $A^{II}B^{VI}$ kết tinh dạng wurzite như ZnS được biểu diễn ở hình 8-6.

Đối với cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị của một số bán dẫn $A^{II}B^{VI}$ ta có một số nhận xét sau đây:



Hình 8-5: Sơ đồ vùng năng lượng của các tinh thể lập phương tâm mặt: a- của ZnSe, b- của CdTe.

CdTe: Cực tiểu vùng dẫn có mặt đẳng năng là mặt cầu với $m^*_n = 0{,}11m$ tại $\vec{K} = 0$. Cực đại vùng hoá trị tại $\vec{K} = 0$ vùng cấm thẳng.



Hình 8-6: Sơ đồ vùng năng lượng của tinh thể dạng wurtzite của ZnS.

ZnSe: Cực tiểu vùng dẫn tại $\vec{K} = 0$, vùng cấm thẳng với $m^*_n = 0{,}15m$

ZnTe: Cực đại vùng hóa trị tại $\vec{K} = 0$, vùng cấm thẳng, $m^*_{p\ trung\ bình} = 0{,}6m$.

ZnS: vùng cấm thẳng, cực trị tại điểm tại $\vec{K} = 0$.

CdS: Cực tiểu tại $\vec{K} = 0$ đối với CdS lập phương $m^*_n = 0{,}22m$.

Đối với CdS lục giác $m_\ell = 0{,}151m$, $m_t = 0{,}171m$.

Vùng cấm thẳng.

CdSe: Vùng năng lượng giống CdS.

ZnS: Vùng năng lượng giống ZnSe.

Như ta đã thấy đa số các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ là bán dẫn vùng cấm thẳng vì vậy $A^{II}B^{VI}$ được dùng nhiều trong lĩnh vực vật liệu phát sáng huỳnh quang.

Trong bảng 8-3 liệt kê giá trị bề rộng vùng cấm của các hợp chất $A^{II}B^{VI}$.

Bảng 8-3: *Bề rộng vùng cấm ΔE_g của hợp chất $A^{II}B^{VI}$*

	CaS	CaSe	CaTe	MgSe	MgTe	ZnO	ZnS	ZnSe
ΔE_g (eV)	5,4	5,0	4,3	5,6	4,7	3,2	3,7	2,6

	ZnTe	SrO	SrS	SrSe	SrTe	CdS	CdSe	CdTe
ΔE_g (eV)	2,1	5,8	4,8	4,6	4,0	2,4	1,7	1,5

	BaO	BaS	BaSe	BaTe	HgS	HsSe	HgTe	
ΔE_g (eV)	4,2	4,0	3,7	3,4	2,0	0,6	< 0	

8.4. NHỮNG TÍNH CHẤT, ĐẶC ĐIỂM, ỨNG DỤNG CỦA HỢP CHẤT $A^{II}B^{VI}$

Các hợp chất của hai kim loại Zn và Cd với ba nguyên tố chalcogen S, Se, Te có các tính chất điện tử và quang học quan trọng, có một dải bề rộng vùng cấm thích hợp từ 1,5 (CdTe) đến 3,7 eV (ZnS). Các hợp chất này dễ dàng tạo thành dung dịch rắn liên tục, có thể "điều chỉnh" nhiều tính chất khác nhau. Tuy nhiên công nghệ chế tạo các vật liệu có chất lượng cao đối với các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ chưa đạt được trình độ hoàn hảo như đối với Si và các hợp chất $A^{III}B^{V}$.

Các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ phổ biến có tính dẫn loại n, ngoại trừ ZnTe là bán dẫn loại p. Trong các bán dẫn hợp chất $A^{II}B^{VI}$ chỉ CdTe có thể thay đổi tính dẫn dễ dàng bằng cách pha tạp chất có thể nhận được CdTe loại n cũng như CdTe loại p. Các hợp chất ZnSe, ZnS và CdS vốn là bán dẫn loại n, bằng cách pha tạp acceptor cũng chỉ có thể nhận được một nồng độ lỗ trống nhỏ

mà thôi. Vì vậy công nghệ chế tạo linh kiện từ hợp chất $A^{II}B^{VI}$ có thể thực hiện theo cách không dùng chuyển tiếp P.N đồng chất:

- Tạo cấu trúc dị chất trong đó phần n và phần p là bán dẫn $A^{II}B^{VI}$ khác nhau.
- Dùng cấu trúc kim loại - bán dẫn và cấu trúc kim loại - điện môi - bán dẫn đối với linh kiện có phun hạt dẫn.

Vì tất cả các bán dẫn hợp chất $A^{II}B^{VI}$ đều là bán dẫn vùng cấm thẳng nên vật liệu này thường có hiệu suất phát xạ hay hấp thụ sóng điện từ cao. Những bán dẫn này vì thế có tính chất quang quan trọng. Sử dụng các hợp chất hai nguyên kết hợp các dung dịch rắn ba nguyên (như $Zn_{1-x}Cd_xS$ và ZnS_xSe_{1-x}) và dung dịch rắn bốn nguyên (như $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$) cho phép điều chỉnh các tính chất qua thành phần (x, y) trong vật liệu. Một vấn đề quan trọng trong ứng dụng các vật liệu $A^{II}B^{VI}$, ngoại trừ CdTe là hiện tượng tự bù trừ (self-compensation), đó là sự phát sinh các sai hỏng điểm nội tại (native point defects) là bù trừ các nguyên tử tạp chất pha vào và gây trở ngại trong việc tạo chuyển tiếp P-N trong đa số các bán dẫn. Hiện tượng tự bù trừ trong các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ có thể hiểu được vì các hợp chất này phần nào có thể xem là tinh thể ion, các nút khuyết anion và cation có thể xem như là các acceptor và donor.

Một ứng dụng quan trọng của hợp chất $A^{II}B^{VI}$ là sử dụng để chế tạo màu huỳnh quang trong các loại thiết bị hiển thị (như hiển thị nhờ chùm điện tử - CRT, hiển thị bản phẳng điện huỳnh quang sử dụng ZnS:Ag, ZnS:Mn); chế tạo các photodetector trên cơ sở hệ ($Hg_{1-x}Cd_xTe$); chế tạo các cửa sổ bảo vệ và tế bào quang điện, detectơ hạt nhân (CdTe); chế tạo pin mặt trời từ vật liệu CdS CdTe; chế tạo các diode phát quang sóng ngắn (laser ánh sáng xanh), các hệ quang - điện tử tích hợp với silic và GaAs.

Ngày nay công nghệ vật liệu vẫn chưa cho phép chế tạo những thỏi đơn tinh thể hợp chất $A^{II}B^{VI}$ như đối với silic hay GaAs, vì vậy các hợp chất $A^{II}B^{VI}$ được sử dụng chủ yếu dưới dạng màng mỏng, lớp mỏng thậm chí dưới dạng bột đa tinh thể.

CHƯƠNG 9

CÁC BÁN DẪN HỢP CHẤT VÔ CƠ KHÁC

Trong chương 7 và chương 8 chúng ta đã xét hai loại bán dẫn hợp chất vô cơ quan trọng $A^{III}B^{V}$ và $A^{II}B^{VI}$. Trong chương này chúng ta sẽ điểm qua các loại bán dẫn hợp chất vô cơ còn lại, bao gồm: các hợp chất hai nguyên như $A^{IV}B^{VI}$, $A^{II}B^{V}$, $A^{II}B^{IV}$, $A^{V}B^{VI}$, $A^{III}B^{VI}$; các hợp chất ba nguyên. Tuy nhiên do khuôn khổ của giáo trình chúng ta sẽ chỉ dừng lại xem kỹ một số loại hợp chất bán dẫn được chú ý nghiên cứu nhiều và có nhiều ứng dụng.

9.1. CÁC BÁN DẪN HỢP CHẤT $A^{IV}B^{VI}$

Các hợp chất bán dẫn $A^{IV}B^{VI}$ đã được nghiên cứu và ứng dụng chỉ có ba chì - chalcogenua PbS, PbSe, PbTe. Chì (Pb) là nguyên tố nhóm IV với nguyên tử số 82, có cấu trúc lớp ngoài cùng của vỏ điện tử là $6s^26p^2$, giống như Ge và Si. Lưu huỳnh, selen và telua có cấu trúc điện tử tương ứng là $3s^23p^4$(S), $4s^24p^4$(Se), $5s^25p^4$(Te). Cả ba hợp chất này kết tinh dưới dạng tinh thể muối NaCl (cấu trúc R như ở hình (1-11) mục (1.2.1)). Cấu trúc tinh thể R là mạng lập phương tâm mặt với gốc là hai nguyên tử khác loại (Pb và S, chẳng hạn), trong đó nếu nguyên tử Pb nằm ở nút mạng với toạ độ (0,0,0) thì S có toạ độ là $(\frac{a}{2},0,0)$. Mỗi nguyên tử Pb có 6 nguyên tử S gần nhất ở khoảng cách $\frac{a}{2}$. Cấu trúc R có nhóm đối xứng không gian là (Fm3m).

So sánh với các chalcogenua khác như (CdTe, HgTe) thì chì - chalcogenua có nhiều điểm khác biệt. Điều khác biệt này không chỉ dừng lại ở chỗ cấu trúc tinh thể của CdTe và HgTe là cấu trúc Z với nhóm đối xứng không gian (F43m). Điều khác biệt có tính nguyên tắc là các hợp chất chì-chalcogenua PbS, PbSe và PbTe là bán dẫn phân cực (hay là dị cực) mạnh đặc trưng bởi hằng số điện môi lớn, hệ số nhiệt của bề rộng vùng cấm dương (nghĩa là bề rộng vùng cấm ΔE_g tăng khi nhiệt độ tăng, trong khi đối với các bán dẫn khác thì ΔE_g giảm khi nhiệt độ tăng). Một điểm khác biệt quan trọng nữa là:

thông thường các hợp chất bán dẫn dạng kim loại - phi kim (M-x) có bề rộng vùng cấm giảm xuống khi điện tích trung bình tăng lên, trong khi đó đối với chì - chalcogenua ta thấy bề rộng vùng cấm của PbSe nhỏ hơn của PbTe.

Trong mục 7-4 khi bàn về liên kết đồng hoá trị pha liên kết ion trong bán dẫn hợp chất $A^{III}B^{V}$ chúng ta có đưa vào hệ số đặc trưng cho tính chất liên kết trong công thức (7-2), (7-3), hệ số đặc trưng liên kết λ có giá trị trong khoảng $0<\lambda<1$; $\lambda = 1$ ứng với liên kết thuần khiết đồng hoá trị, $\lambda = 0$ ứng với trường hợp thuần khiết ion, đối với hợp chất $A^{III}B^{V}$, $\lambda = \lambda_C = 0,774$ ứng với liên kết trung hoà. Đối với hợp chất chalcogenua, bán dẫn phân cực, người ta đưa ra hệ số liên kết ion ký hiệu là f, thay đổi trong khoảng $0<f<1$; đồng thời cũng xác định một giá trị f tới hạn, $f_C = 0,785$. Các tinh thể được xem là đồng hóa trị khi $f < f_C$ và được xem là tinh thể ion khi $f>f_C$. Các tinh thể chì - chalcogenua có giá trị f gần bằng 1, nghĩa là liên kết gần như liên kết ion.

Các chì - chalcogenua có hằng số điện môi rất cao và được giải thích là do chúng có hệ số phân cực α cao. Trong bảng 9-1 biểu diễn một số thông số thay đổi theo nhiệt độ của các chì - chalcogenua để minh hoạ những nhận xét trên đây.

Bảng 9-1: *Một số thông số theo nhiệt độ của chì-chalcogenua*

Vật liệu	*Hằng số mạng (Å)*	*Bề rộng vùng cấm ΔE_g (eV)*				*Hệ số phân cực α*	*Hằng số điện môi ε*		
		4,2K	*77K*	*300K*	*373K*		77K	300K	373K
PbS	5,9362	0,286	0,307	0,41	0,44	0,33	181	169	160
PbSe	6,1243	0,165	0,176	0,27	0,31	0,23	231	210	204
PbTe	6,4603	0,190	0,217	0,21	0,34	0,15	478	425	415

Cấu trúc vùng năng lượng của chì - chalcogenua cũng có những điều đặc biệt, thời gian đầu đã có những tranh luận căng thẳng xung quanh kết quả tính toán cho rằng PbTe là bán dẫn vùng cấm xiên.

Đến năm 1965 Conklin, Johson và Pratt đã đưa ra kết quả tính toán chính xác hơn cho thấy cả ba hợp chất PbS, PbSe và PbTe đều có cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị tại điểm L trên bờ vùng Brillouin theo phương [111]. Vì vậy cả ba hợp chất này đều là bán dẫn vùng cấm thẳng nhưng cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hoá trị không nằm tại $\vec{K} = 0$ như các bán dẫn vùng cấm thẳng $A^{III}B^{V}$. Mặt đẳng năng lân cận cực tiểu vùng dẫn cũng như cực đại vùng hoá trị đều là mặt elip tròn xoay. Do đối xứng của vùng Brillouin và do các cực trị đều nằm trên bờ vùng nên có 4 elip đẳng năng

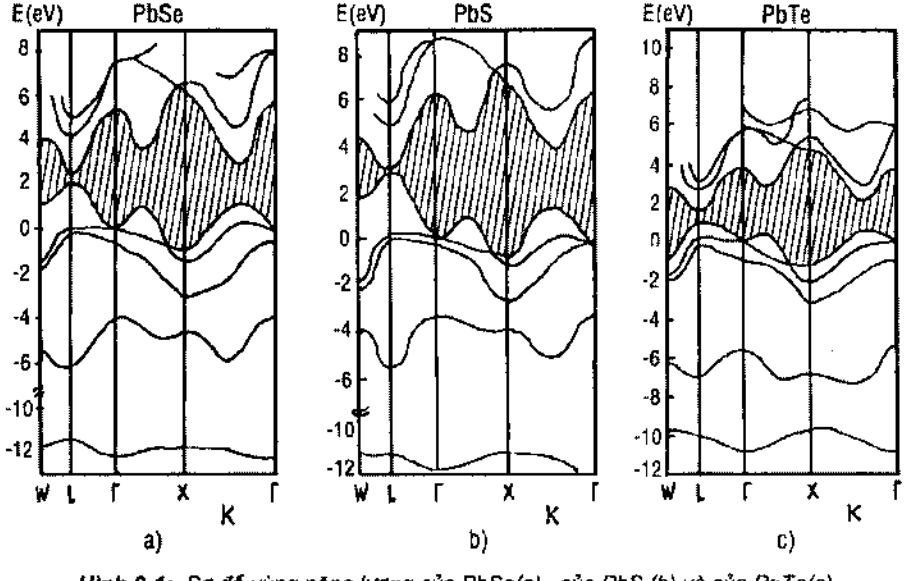
quanh cực tiểu và 4 elip đẳng năng quanh cực đại. Đây là nhóm bán dẫn đặc biệt khác lạ so với bán dẫn Ge, Si và $A^{III}B^{V}$.

Khối lượng hiệu dụng của ba hợp chất chì-chalcogenua ở 77^0K được biểu diễn ở bảng 9-2.

Bảng 9-2: *Khối lượng hiệu dụng của chì-chalcogenua*

		m_t/m_o	m_ℓ/m_o	$K = \frac{m_\ell}{m_t}$
PbS	Vùng dẫn	0,10	0,11	1,1
	Vùng hoá trị	0,10	0,11	1,1
PbSe	Vùng dẫn	0,05	0,08	1,6
	Vùng hoá trị	0,05	0,08	1,6
PbTe	Vùng dẫn	0,025	0,22	8,7
	Vùng hoá trị	0,025	0,22	8,7

Trên hình 9-1 biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng của PbSe (a), của PbS (b) và của PbTe (c).



Hình 9-1: *Sơ đồ vùng năng lượng của PbSe(a), của PbS (b) và của PoTe(c).*

Kết quả nghiên cứu các trạng thái tạp trong các hợp chất $A^{IV}B^{VI}$ không có nhiều vì những khó khăn liên quan đến việc là rất khó đạt được các hợp chất $A^{IV}B^{VI}$ đúng thành phần hợp thức.

Nghiên cứu cho thấy rằng những nguyên tử Pb dư xử sự như các trạng thái donor với các mức năng lượng không sâu lắm, trong khi đó các nguyên tử S, Se, Te trong PbS, PbSe và PbTe xử sự như các trạng thái acceptor với các mức năng lượng nông.

Người ta còn nhận thấy rằng PbS tại nhiệt độ nóng chảy cực đại có chứa $6.10^{11}.cm^{-3}$ nguyên tử chì dư. Trong PbS bismut đóng vai trò như tạp chất donor, trong khi đó Ag, Cu đóng vai trò acceptor khi chúng thay thế Pb. Mặt khác các nguyên tử Ag và Cu trong trạng thái nguyên tử xen kẽ giữa nút mạng lại đóng vai trò donor. Các hợp chất $A^{IV}B^{VI}$ chì - chalcogenua đặc trưng bởi bề rộng vùng cấm nhỏ, độ linh động của hạt dẫn lớn và hằng số điện môi cao.

Những ứng dụng chính của vật liệu PbS, PbSe, PbTe là chế tạo các linh kiện phát quang và photodetector trong vùng phổ hồng ngoại.

9.2. CÁC HỢP CHẤT HAI NGUYÊN KHÁC

Các hợp chất oxit cũng là những hợp chất bán dẫn vô cơ được chú ý nghiên cứu và được ứng dụng trong thực tế như đã giới thiệu tổng quan trong chương 2. Những bán dẫn hợp chất vô cơ hai nguyên khác chúng tôi không có điều kiện giới thiệu tỉ mỉ, chỉ đưa ra một vài thông số như loại mạng, nhóm không gian, bề rộng vùng cấm trong bảng 9-3 dưới đây.

Bảng 9-3: *Một vài thông số của các bán dẫn hợp chất vô cơ hai nguyên.*

Nhóm	*Bán dẫn*	*Loại mạng*	*Nhóm không gian*	ΔE_g *(eV)*
II - IV	Mg_2Si	c.f.c	Fm3m	
	Mg_2Ge	c.f.c	Fm3m	
	Mg_2Sn	c.f.c	Fm3m	
I - V	Na_3Sb	Hex	$P6_3/mmc$	
	Cs_3Sb	c.f.c	Fm3m	
	Li_3Bi	c.f.c	Fm3m	
	LiAs	monoclin	P21/c	

II - V	Zn_3P_2	Quadrat.	$P4_2/mmc$	
	Zn_3As_2	Quadrat.	$P4_2/mmc$	0,93
	Mg_3P_2	c.b.c	Ia3	
	Mg_3As_2	c.b.c	Ia3	
	Mg_3Sb_2	Hex.	$P\bar{3}m1$	0,32
	Cd_3P_2	Quadrat.	$P4_2/mmc$	0,5
	Cd_3As_2	Quadrat.	$P4_2/mmc$	0,13
	ZnSb	Orthorh.	Pbca	0,585
	CdSb	Orthorh.	Pbca	0,46
I-VI	Ag_2S (β)	c.b.c		1,2
	Ag_2Se (β)	c.b.c		0,075
	Ag_2Te (β)	c.b.c		0,025
	Ag_2Te (α)	Orthorh.		
	Cu_2O	Cub.	Pn3m	2,0
	Cu_2S	Hex.	$P6_3/mmc$	
	Cu_2Se	c.f.c	$F\bar{4}3m$	
	Cu_2Te	Hex.	P6/mm	
III - VI	InTe	Quardrat.	14/mcm	
	TlSe	Quardrat.	14/mcm	0,57
	GaS	Hex.	R3m	2,52
	GaSe	Hex.	R3m	
	Ga_2Te_3	c.f.c	$F\bar{4}3m$	1,09
	In_2Te_3	c.f.c	$F\bar{4}3m$	1,0
	Tl_2S	Rhomb	$R\bar{3}$	
V - VI	As_2Se_3	Amoph		1,3
	As_2Te_3	Monoclin	cm	1,0
	Sb_2S_3	Orthorh.	Pnma	1,2
	Bi_2Se_3	Rhomb.	$R\bar{3}m$	
	Sb_2Te_3	Rhomb.	$R\bar{3}m$	0,3
	Bi_2Te_3	Rhomb.	$R\bar{3}m$	0,16
II - VII	CdF_2	c.f.c	Fm3m	6,05

9.3. CÁC HỢP CHẤT BA NGUYÊN

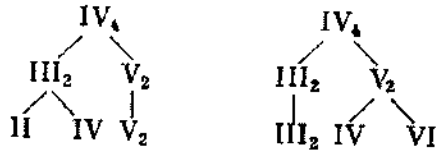
Tất cả những bán dẫn hợp chất xét trên đây đều là bán dẫn hợp chất hai nguyên hay là dung dịch rắn của chúng.

Trong thực tế người ta đã nghiên cứu và sử dụng các bán dẫn hợp chất ba nguyên hoặc bốn nguyên, mặc dầu vẫn còn hạn chế do những khó khăn trong công nghệ chế tạo chúng, đặc biệt là những khó khăn để nhận được những bán dẫn nhiều nguyên đúng thành phần hợp thức.

Chúng ta thấy rằng khi số điện tử hóa trị trung bình trên một nguyên tử bằng bốn thì vật liệu có xu hướng kết tinh dưới dạng cấu trúc tứ diện, nghĩa là trong mạng tinh thể mỗi nguyên tử đều nằm ở tâm một tứ diện đều hoặc gần đều tạo nên bởi bốn nguyên tử gần nhất.

Các nguyên tố nhóm IV kết tinh dưới dạng cấu trúc tứ diện kim cương. Các hợp chất hai nguyên $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ và $A^{I}B^{VII}$ kết tinh dưới dạng cấu trúc tứ diện giả kẽm hoặc wurtzite. Trong đó tổng điện tử hóa trị của hai nguyên tử gần nhất là bằng 8, [(3+5) = 8, (2+6) = 8 hay (1+7) = 8]. Như vậy số điện tử hóa trị trung bình trên nguyên tử bằng bốn và hợp chất hai nguyên nhận được trên cơ sở cấu trúc của các nguyên tố nhóm IV.

Bằng cách tương tự ta có thể nhận được bán dẫn hợp chất ba nguyên từ hợp chất hai nguyên nếu thay một nửa số nguyên tử trong một mạng con bằng các nguyên tử có hóa trị thấp hơn và thay nửa số nguyên tử khác trong mạng con đó bằng các nguyên tử có hóa trị cao hơn, nghĩa là vẫn giữ nguyên số điện tử hóa trị trung bình trên một nguyên tử. Trên hình 9-2 biểu diễn sơ đồ mô tả sự thay thế đó.



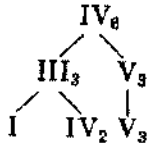
Hình 9-2: Sơ đồ cấu tạo các hợp chất ba nguyên từ các hợp chất hai nguyên $A^{III}B^{V}$ bằng cách thay thế một nửa mạng.

Như vậy từ các hợp chất $A^{III}B^{V}$ ta có thể nhận được hai nhóm hợp chất ba nguyên: $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$, ví dụ: $ZnSnAs_2$ và $A^{III}_{2}B^{IV}C^{VI}$, ví dụ: Al_2SnTe.

Nếu thay các nguyên tử của một mạng con bằng các nguyên tử của các nguyên tố bên trái và bên phải (theo vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn Mendeleev) ta sẽ được những hợp chất ba nguyên, ví dụ như biểu diễn trên sơ đồ hình 9-3. Ở đây ta thu được hợp chất ba nguyên $A^{I}B^{IV}_{2}C^{V}_{3}$. Ví dụ như $CuSi_2P_3$.

Ba loại tinh thể ba nguyên trên đây nhận được từ sơ đồ xuất phát từ hợp chất $A^{III}B^{V}$.

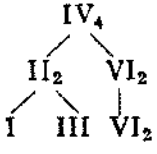
Chúng ta cũng có thể xây dựng một sơ đồ thay thế để tạo ra các hợp chất ba nguyên xuất phát từ hợp chất $A^{II}B^{VI}$ như ở hình 9-4.



Hình 9-3: Sơ đồ cấu tạo các hợp chất ba nguyên từ $A^{III}B^{V}$ bằng cách thay thế phân mạng A^{III}.

Từ đây ta có các hợp chất ba nguyên dạng $A^{I}B^{III}C^{VI}_2$, ví dụ: $AgInSe_2$, $CuGaTe_2$.

Tuy nhiên, cần phải lưu ý rằng không phải tất cả những hợp chất nhiều nguyên thu được từ những sơ đồ trên đây, hoặc bằng cách tương tự, đều tồn tại trên thực tế. Sự tồn tại các hợp chất nhiều nguyên đó còn do nhiều nhân tố quyết định, ví dụ, sự tương đồng về độ phân cực của các mối liên kết. Vì lẽ đó mà các hợp chất dạng $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$, như $ZnSnAs_2$, có thể không tồn tại hoặc không bền vững, ở đây mối liên kết (II-V) sẽ phân cực mạnh hơn liên kết (IV-V).

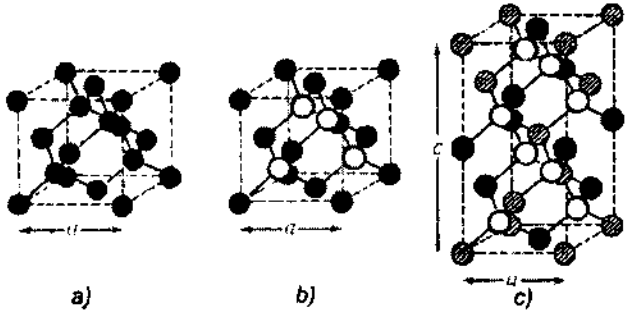


Hình 9-4: Sơ đồ cấu tạo hợp chất ban nguyên.

Bây giờ chúng ta sẽ xét những hợp chất ba nguyên thuộc dạng $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$. Các hợp chất này rất khác nhau về mức độ nghiên cứu ứng dụng.

Hợp chất loại $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ có thể tồn tại nếu liên kết (II-V) và (IV-V) không khác nhau nhiều quá.

Trong tinh thể hợp chất ba nguyên này, chúng ta thấy rằng một nguyên tử C^{V} sẽ liên kết với hai nguyên tử A^{II} và hai nguyên tử B^{IV}, các nguyên tử này tạo thành một tứ diện. Trên hình 9-5 trình bày ba mạng tinh thể: mạng kim cương 9-5a, mạng giả kẽm 9-5b trong đó các hình tròn trắng là các nguyên tử nhóm V, còn các hình tròn đen là nguyên tử nhóm III, mạng chalcopirit 9-5c của hợp chất ba nguyên $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$, trong đó các hình tròn trắng là

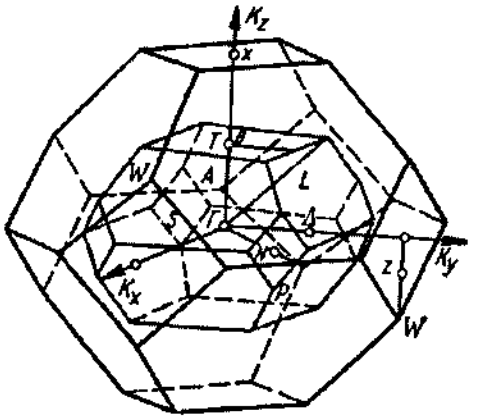


Hình 9-5: Sơ đồ so sánh ba mạng tinh thể: a- mạng kim cương, b- mạng giả kẽm, c- mạng chalcopirit.

nguyên tử nhóm V, còn hình tròn đen là nguyên tử nhóm II, hình tròn gạch gạch là nguyên tử nhóm IV. Chúng ta cũng thấy rằng ô cơ bản của mạng chalcopirit có kích thước gấp đôi ô cơ bản của mạng giả kẽm, ví dụ đối với $ZnSnAs_2$ có c = 2a.

Đa số các hợp chất ba nguyên dạng $A^{II}B^{VI}C^{V}_2$ kết tinh dưới dạng chalcopirit như ở hình 9-5c. Một số kết tinh dưới dạng tinh thể wurtzite dẫn suất tương tự chalcopirit.

Cấu trúc vùng năng lượng của hợp chất ba nguyên dạng $A^{II}B^{VI}C^{V}_2$, được nghiên cứu trên cơ sở so sánh cấu trúc zinc-blend (Z) và cấu trúc chalcopirit. Trên hình 9-6 biểu diễn vùng Brillouin thứ nhất của cấu trúc chalcopirit lồng trong vùng Brillouin thứ nhất của cấu trúc Z.



Hình 9-6: Vùng Brillouin thứ của chalkopirit lồng trong vùng Brillouin của cấu trúc zinc-blend.

Cấu trúc vùng năng lượng được xác định trên cơ sở cấu trúc vùng năng lượng của các chất $A^{III}B^{V}$.

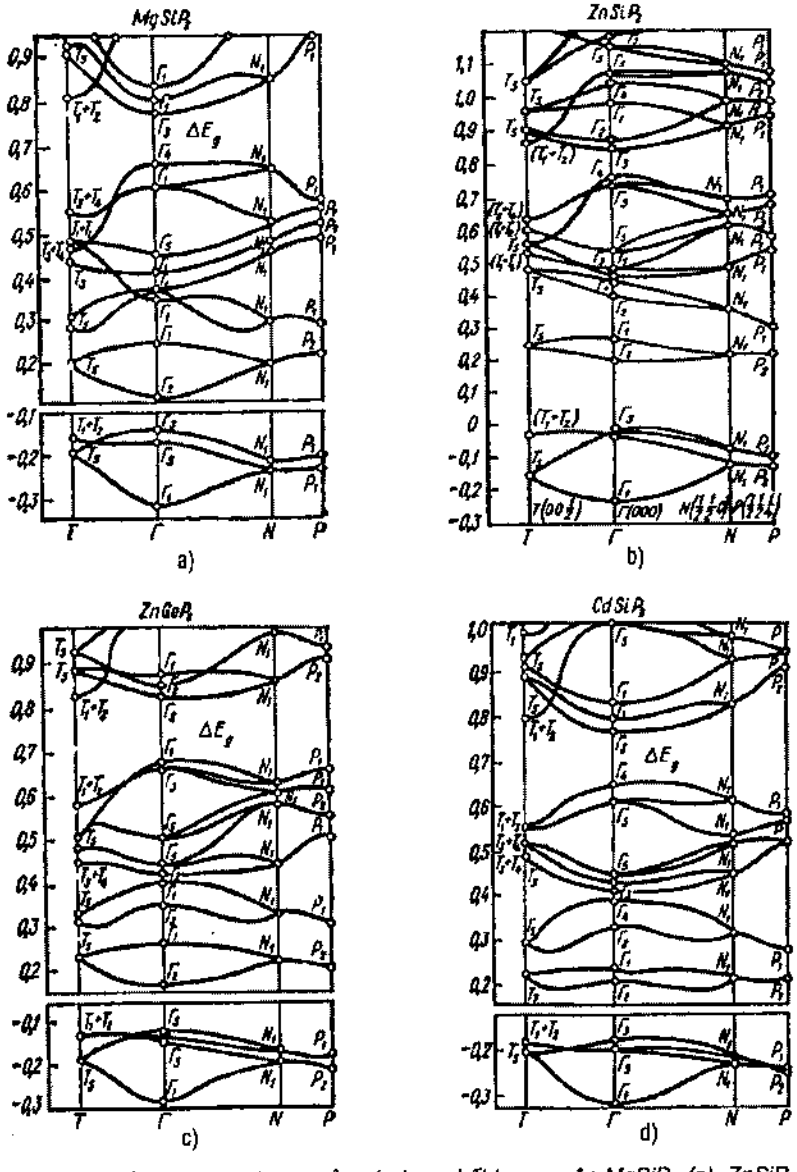
Những tính toán cho thấy rằng phổ năng lượng của lỗ trống lân cận điểm cực đại của vùng hoá trị gần giống như trường hợp các chất $A^{III}B^{V}$.

Theo cấu trúc vùng dẫn, bán dẫn hợp chất ba nguyên $A^{II}B^{VI}C^{V}_2$ được phân thành hai nhóm:

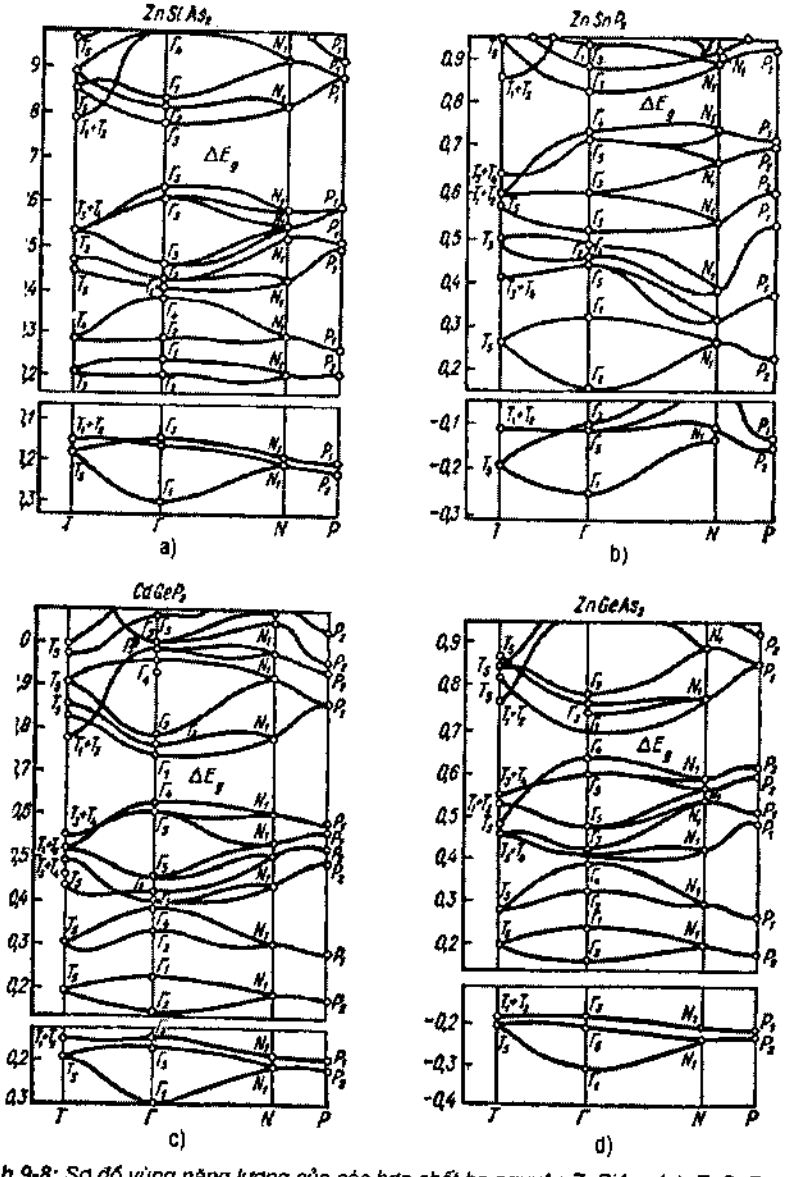
- Nhóm I: $ZnSnP_2$, $CdSnP_2$, $ZnGeAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$, $CdGeP_2$, $CdSiAs_2$.
- Nhóm II: $MgSiP_2$, $ZnSiP_2$, $ZnGeP_2$, $ZnSiAs_2$, $CdSiP_2$.

Trên hình 9-7, 9-8, và 9-9 biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng các hợp chất ba nguyên kể trên.

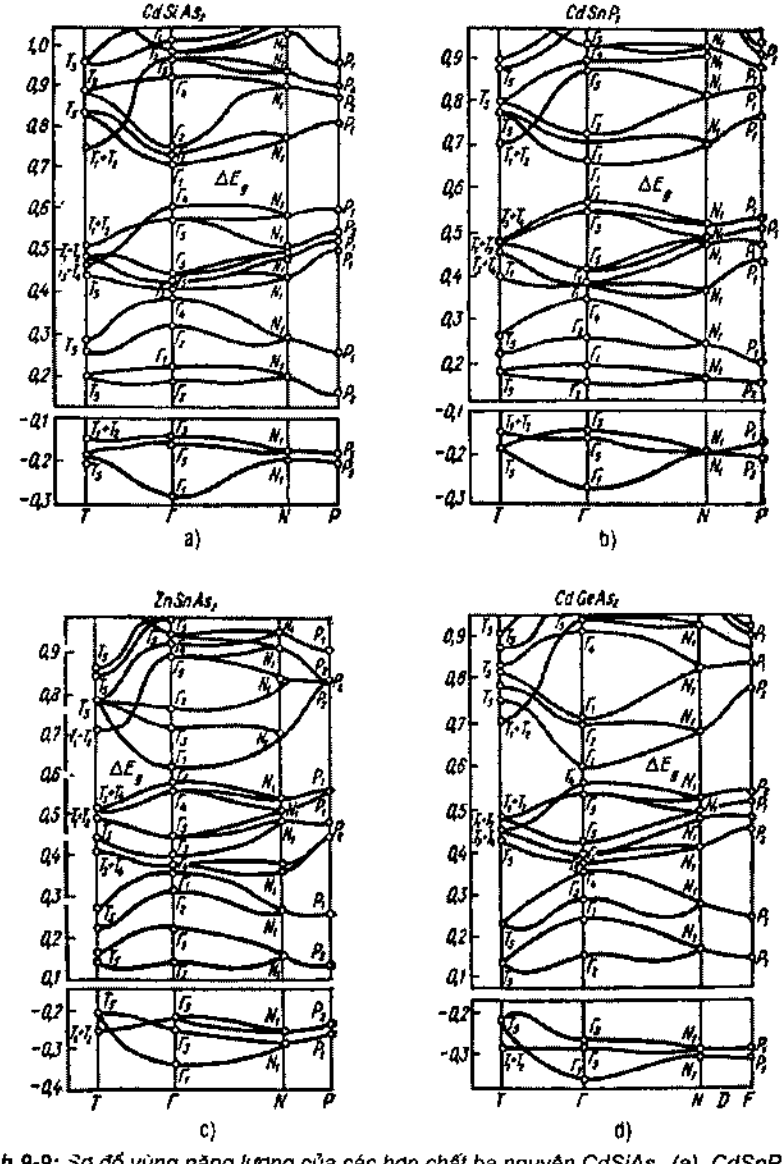
Người ta nhận thấy rằng cực tiểu vùng dẫn ở tất cả các hợp chất nằm tại tâm vùng Brillouin. Vùng hoá trị của tất cả các hợp chất về mặt định tính là giống nhau, đỉnh của vùng hóa trị cùng nằm tại điểm Γ tâm vùng Brillouin.



Hình 9-7: *Sơ đồ vùng năng lượng của các hợp chất ba nguyên $MgSiP_2$ (a), $ZnSiP_2$ (b), $SnGeP_2$ (c) và $CdSiP_2$ (d).*



Hình 9-8: Sơ đồ vùng năng lượng của các hợp chất ba nguyên $ZnSiAs_2$ (a), $ZnSnP_2$ (b), $CdGeP_2$ (c) và $ZnGeAs_2$ (d).



Hình 9-9: *Sơ đồ vùng năng lượng của các hợp chất ba nguyên $CdSiAs_2$ (a), $CdSnP_2$ (b), $ZnSnAs_2$ (c) và $CdGeAs_2$ (d).*

Trong bảng 9-4 biểu diễn một số tính chất, đặc trưng của các hợp chất ba nguyên $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$.

Bảng 9-4: *Một số thông số đặc trưng của $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$*

Hợp chất	*a (Å)*	*c (Å)*	$\left(2-\frac{c}{a}\right)$	$T_n(^oC)$	$\Delta E_g(eV)$	*Loại dẫn*	μ_n (cm^2/Vs)	μ_p (cm^2/Vs)
$MgSiP_2$	5,728	10,114	0,23		3,1			
$ZnSiP_2$	5,399	10,435	0,07	1300	2,0	n, p	200	
$CdSiP_2$	5,678	10,431	0,16	1120	2,2	p		30
$ZnSiAs_2$	5,606	10,890	0,06	1038	2,25	n	150	
$ZnSnP_2$	5,651	11,302	0,00		1,45	p		60
$CdGeP_2$	5,741	10,775	0,12	800	1,30	p		10
$ZnGeAs_2$	5,672	11,153	0,03	850	1,1	p		
$CdSiAs_2$	5,884	10,882	0,15		1,62	p		300
$CdSnP_2$	5,900	11,518	0,05		1,16	n	1500	
$ZnSnAs_2$	5,852	11,703	0,00	775	0,66	p		190
$CdGeAs_2$	5,943	11,217	0,11	671	0,53	n, p	2000	250
$CdSnAs_2$	6,094	11,018	0,04	569	0,26	n, p	25000	300
$ZnSnP_2$	6,28	12,56	0,00	410	0,3	p		70

Các hợp chất ba nguyên nói chung và hợp chất có dạng $A^{I}B^{III}C^{VI}_2$ nói riêng chưa được nghiên cứu kỹ, các số liệu thực nghiệm về chúng còn tản mạn, các ứng dụng còn hạn chế. Tuy nhiên triển vọng ứng dụng của chúng là rất phong phú, nhiều hợp chất ba nguyên cũng như dung dịch rắn của chúng có nhiều đặc trưng đáng quý vì dung dịch rắn giữa hợp chất hai nguyên InAs và hợp chất ba nguyên $CdSnAs_2$ có độ linh động cao và có ΔE_g thay đổi liên tục theo thành phần của dung dịch.

CHƯƠNG 10

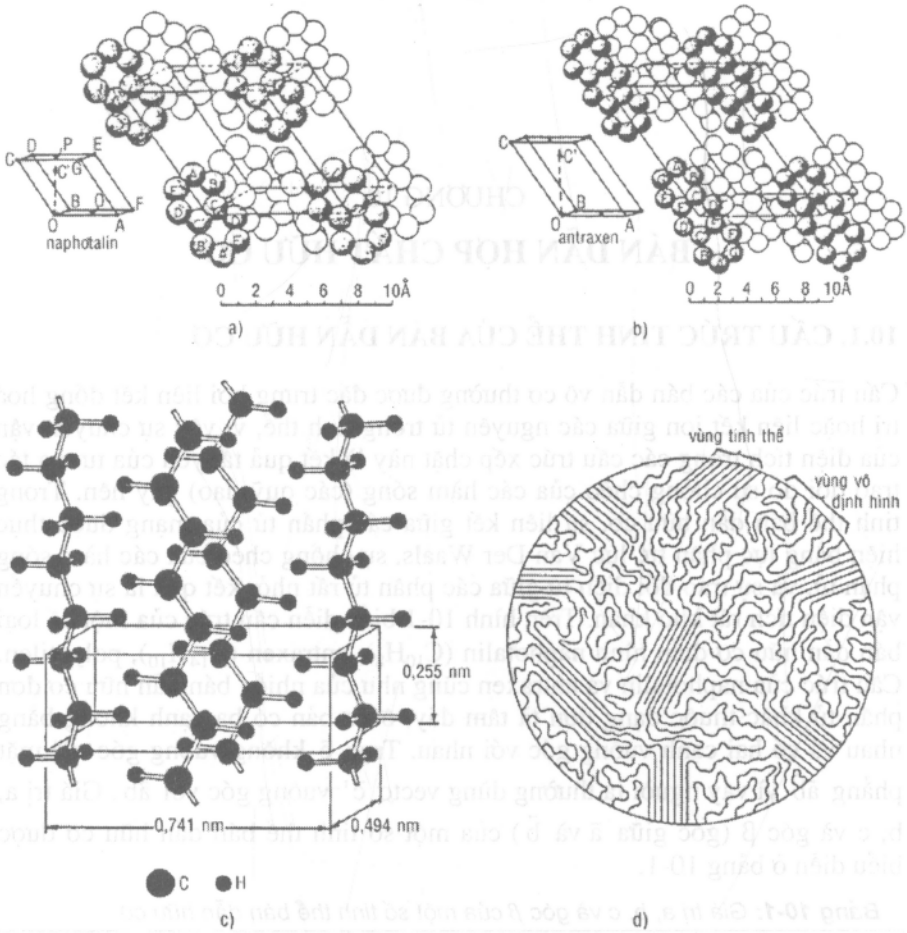
BÁN DẪN HỢP CHẤT HỮU CƠ

10.1. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA BÁN DẪN HỮU CƠ

Cấu trúc của các bán dẫn vô cơ thường được đặc trưng bởi liên kết đồng hoá trị hoặc liên kết ion giữa các nguyên tử trong tinh thể, vì vậy sự chuyển vận của điện tích trong các cấu trúc xếp chặt này là kết quả tất yếu của tương tác trao đổi do sự chồng chéo của các hàm sóng (các quỹ đạo) gây nên. Trong tinh thể bán dẫn hữu cơ, sự liên kết giữa các phần tử của mạng được thực hiện bằng lực phân tử, lực Van Der Waals, sự chồng chéo của các hàm sóng phân tử, và sự trao đổi điện tử giữa các phân tử rất nhỏ, kết quả là sự chuyển vận điện tích rất khó khăn. Trên hình 10-1 biểu diễn cấu trúc của một số loại bán dẫn hữu cơ điển hình naphơtalin ($C_{10}H_8$), antraxen ($C_{14}H_{10}$), polyetilen. Cấu trúc của naphơtalin và antraxen cũng như của nhiều bán dẫn hữu cơ đơn phân tử khác thuộc dạng đơn tà tâm đáy, ô cơ bản có ba cạnh không bằng nhau và có hai cạnh vuông góc với nhau. Trục $\vec{c}$ không vuông góc với mặt phẳng $\vec{a}\vec{b}$ vì vậy người ta thường dùng vectơ $\vec{c}'$ vuông góc với $\vec{a}\vec{b}$. Giá trị a, b, c và góc β (góc giữa $\vec{a}$ và $\vec{b}$) của một số tinh thể bán dẫn hữu cơ được biểu diễn ở bảng 10-1.

Bảng 10-1: *Giá trị a, b, c và góc β của một số tinh thể bán dẫn hữu cơ*

Tinh thể	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*β*
Naphơtalin	8,235	6,003	8,658	122°55'
Antraxen	8,562	6,038	11,184	124°42'
β -Pepilen	11,27	5,88	9,65	92°1'
Điphenin	8,12	5,63	9,51	95°1'
n - Triphenin	8,106	5,613	13,613	92° 1'
n- Tetraphenin	8,05	5,55	17,81	95°8'



Hình 10-1: Cấu trúc tinh thể của naphơtalin (a), antraxen (b), polyethylene (c) và sơ đồ sắp xếp các chuỗi trong polyme (d).

Mỗi ô cơ bản có hai phân tử và mỗi phân tử có 12 phân tử gần nhất.

Cấu trúc của polyethylene (hình 10-1c) là điển hình của cấu trúc bán dẫn polyme. Ở đây các phân tử trùng hợp thường rất dài và được liên kết lại trong tinh thể mạng thoi. Tuy nhiên polyme bán dẫn thường là tổ hợp của tinh thể và vô định hình. Trong một vật polyme người ta thấy có những vùng tinh thể xen lẫn những vùng vô định hình.

Hình 10-1d biểu diễn sơ đồ sắp xếp của các chuỗi phân tử (trông giống như vân tay), trong đó có có các vùng tinh thể nơi các chuỗi sắp xếp trật tự xen lẫn các vùng vô định hình.

Ngày nay người ta đã nghiên cứu thành công công nghệ chế tạo các đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ. Khoảng mươi năm trước đây người ta chế tạo được đơn tinh thể hữu cơ bằng phương pháp kết tinh từ pha hơi.

Nguồn vật liệu hữu cơ được làm sạch bằng phương pháp sắc khí hay phương pháp thăng hoa phân đoạn và được đưa vào một đầu ống lò bằng thạch anh. Dòng khí mang trung tính như Ar, N_2 hoặc H_2 được thổi qua vật liệu hữu cơ được đốt nóng đến (hoặc cao hơn) nhiệt độ thăng hoa của nó. Vì vật liệu này đã hoá hơi nên được khí mang vận chuyển vào ống lò và sẽ kết tinh trong vùng có nhiệt độ giảm dần. Phụ thuộc vào loại vật liệu và kích thước tinh thể mong muốn qúa trình nuôi đơn tinh thể có thể diễn ra từ mươi phút đến một số ngày. Tinh thể thu được thường có dạng những lớp mỏng có bề dày từ hàng chục nanomet đến hàng micromet và có kích thước rộng một số cm. Kích thước và hình dạng tinh thể phụ thuộc vào cấu trúc hoá học của vậtliệu, đặc biệt là vào độ lớn và tính đối xứng của tương tác phân tử. Ví dụ, trong khi các vật liệu rubrene, pentacene, tetracene có thể kết tinh dưới dạng tinh thể có kích thước, hình dạng có thể điều khiển được thì một số các vật liệu khác chỉ kết tinh dưới dạng hình kim không tiện lợi cho việc sử dụng.

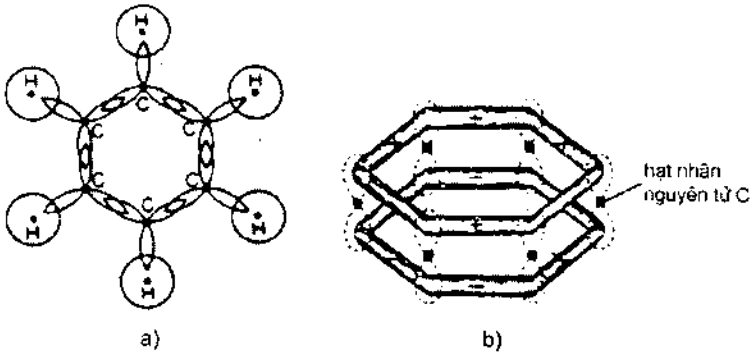
Mới đây người ta đã nghiên cứu thành công phương pháp công nghệ mới để chế tạo đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ, đó là phương pháp hoà tan. Phương pháp này thu được kết quả sau phương pháp pha hơi là vì những bán dẫn hữu cơ quan trọng nhất không thể hoà tan vào những dung môi chung thông thường. Mới đây người ta đã nhận được đơn tinh thể chất lượng cao bằng phương pháp hoà tan trong dung môi hữu cơ.

Nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp hoà tan có thể thực hiện bằng cách rót dung dịch quá bão hoà của vật liệu bán dẫn lên bề mặt đế, hay là nhúng đế vào dung dịch quá bão hoà của vật liệu bán dẫn. Đây là một phương pháp đơn giản, rẻ và tiện lợi. Kết hợp làm nguội và cho bay hơi dung môi ta thu được đơn tinh thể trong khuôn hay trực tiếp trên bề mặt đế. Tốc độ kết tinh và kích thước tinh thể có thể điều khiển được qua quá trình làm nguội và bay hơi dung môi cũng như cách chọn loại dung môi và nồng độ dung dịch. Tuy nhiên ở đây vật liệu bán dẫn phải dễ hoà tan vào dung môi dễ bay hơi, mà điều này không phải lúc nào cũng dễ đạt được. Vì vậy phương pháp này có

hiệu quả nhất đối với các vật liệu như: pentacene, tetracene, anthracene, rubrene, oligothiophenes phthalocyanines.

10.2. ĐIỆN TỬ σ ĐỊNH XỨ VÀ ĐIỆN TỬ Π KHÔNG ĐỊNH XỨ

Về phương diện hoá học những bán dẫn như naphơtalin, antraxen, tetracen là những carbua hydro thơm với những vòng liên kết liên hợp và có thể xem như những đồng đẳng của benzen (C_6H_6).



Hình 10-2: *a- các quỹ đạo lai σ của nguyên tử cácbon trong benzen,*
b- các quỹ đạo phân tử Π trong benzen.

Thuật ngữ "liên hợp" ở đây chỉ sự luân phiên giữa liên kết đơn và liên kết kép trong phân tử giống như trong benzen. Nguyên tử carbon trong phân tử benzen được đặc trưng bởi ba quỹ đạo lai sp^2 tạo nên ba mối liên kết σ trong mặt phẳng của phân tử và tạo với nhau các góc 120° như biểu diễn ở hình 10-2a và một quỹ đạo $2p_z$ dạng số 8 cân mà trục của nó vuông góc với mặt phẳng phân tử. Một quỹ đạo lai được dùng trong liên kết với nguyên tử hydro, hai quỹ đạo lai khác dùng trong liên kết với hai nguyên tử carbon bên cạnh. Các quỹ đạo $2p_z$ của các nguyên tử carbon gần nhau, tạo nên quỹ đạo Π và điện tích của điện tử phân bố đối xứng theo các quỹ đạo Π, kết quả là tạo nên hai vòng mây điện tử có dạng lục giác nằm phía trên và phía dưới mặt phẳng chứa các hạt nhân của các nguyên tử carbon như ở hình 10-2b. Các quỹ đạo σ phân bố đối xứng và tạo nên các liên kết định xứ C-C và C-H. Các điện tử, chiếm các quỹ đạo σ, gọi là các điện tử σ, chúng tập trung chủ yếu trên đoạn thẳng nối hai hạt nhân carbon hoặc carbon và hydro, các điện

tử đó là các điện tử định xứ. Các điện tử phân bố trên các quỹ đạo Π, gọi là các điện tử Π. Chúng không tham gia vào một mối liên kết nào và không định xứ nơi nào trong tất cả các nguyên tử carbon, nói cách khác chúng có thể di chuyển tự do trong phân tử. Các điện tử Π vì thế được gọi là các điện tử linh động hay các điện tử không bão hoà. Có thể tưởng tượng là sáu điện tử Π tạo nên một dòng điện chạy vòng trong phân tử nếu có một điện tử từ nguyên tử thứ nhất chạy về phía nguyên tử thứ hai, thì cùng lúc ấy cũng có một điện tử từ nguyên tử thứ hai chạy về phía nguyên tử thứ nhất, tạo nên một dòng điện cùng cường độ nhưng ngược chiều, kết quả là dòng điện tổng cộng bằng không.

Nhờ có các điện tử linh động Π, tác dụng của điện trường có thể chuyển từ phần này đến phần khác của phân tử. Chính các điện tử Π đảm nhiệm việc truyền đạt những tác dụng học học, vật lý dọc theo các đại phân tử trong các hệ sinh học.

Các quỹ đạo không định xứ Π đã được tính toán nhờ các phương pháp gần đúng như phương pháp liên kết hoá trị, phương pháp hình học các quỹ đạo phân tử, lý thuyết điện tử tự do... Le Blanc và Thaxton đã dùng gần đúng liên kết mạnh, để xây dựng hàm sóng của tinh thể với mục đích nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng và sự vận chuyển hạt dẫn trong tinh thể hợp chất hữu cơ. Những hàm sóng đó được xây dựng trên cơ sở mô hình một điện tử Hatri, là tổ hợp tuyến tính các hàm sóng phân tử trong gần đúng một điện tử $\varphi_n(\vec{r}-\vec{n})$ nhận được từ các quỹ đạo $2p_z$.

10.3. MÔ HÌNH VÙNG NĂNG LƯỢNG

Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng độ linh động của hạt dẫn giảm khi nhiệt độ tăng lên, nghĩa là hệ số nhiệt của độ linh động có dấu âm, sự kiện này gợi ý cho các nhà nghiên cứu ứng dụng lý thuyết vùng Bloch vào quá trình vận chuyển hạt dẫn trong tinh thể bán dẫn hữu cơ.

Trong lý thuyết vùng người ta phải thực hiện những giả thuyết gần đúng sau:

- Giả thuyết gần đúng một điện tử: có thể xem một điện tử chuyển động trong tinh thể như là chuyển động trong một trường thế tuần hoàn $U(\vec{r})=U(\vec{r}-\vec{n})$, trong đó $\vec{n}$ là véctơ mạng tinh thể.

- Bỏ qua cấu trúc đa mức phức tạp của từng nguyên tử trong tinh thể riêng biệt.

- Có thể xem tương tác giữa điện tử với mạng tinh thể nằm trong khuôn khổ của lý thuyết nhiễu loạn, nghĩa là tương tác được xem là yếu.

Đối với bán dẫn hữu cơ giả thiết gần đúng thứ ba là quan trọng nhất. Iophe đã chứng minh rằng đối với một chất có độ linh động của hạt dẫn nhỏ hơn 100 $cm^2/V.s$ và quãng đường chuyển động tự do trung bình không vượt quá bước sóng của điện tử nhiệt (có năng lượng bằng kT) thì tương tác điện tử - mạng tinh thể sẽ mạnh đến mức không thể ứng dụng được lý thuyết vùng do vi phạm giả thuyết thứ ba.

Độ linh động của hạt dẫn trong tất cả các bán dẫn hữu cơ thường rất nhỏ, vì thế ứng dụng lý thuyết vùng ở đây sẽ gặp khó khăn do sự vi phạm nguyên lý bất định Heisenberg. Chúng ta sẽ phân tích vấn đề này một cách định tính như sau.

Như chúng ta đã biết, theo lý thuyết vùng năng lượng, hàm sóng của điện tử là hàm Bloch được đặc trưng bởi vectơ sóng $\vec{K}$ (K_x,K_y,K_z). Sau mỗi lần va chạm điện tử từ trạng thái $\vec{K}$ chuyển sang trạng thái $\vec{K}'$. Vì vậy thời gian chuyển động tự do trung bình τ chính là thời gian sống của điện tử trong trạng thái $\vec{K}$. Trong điều kiện tán xạ đàn hồi đẳng hướng, thời gian chuyển động tự do trung bình chính là thời gian hồi phục. Cũng theo lý thuyết vùng năng lượng thì bề rộng vùng năng lượng ΔE chính là "độ nhoè" hay là độ bất định về năng lượng của điện tử. Từ đây, theo nguyên lý bất định Heizenberg ta có

$$\Delta E.\tau \geq h \rightarrow \Delta E \geq h/\tau$$

trong đó ΔE là bề rộng vùng năng lượng cho phép, τ là thời gian hồi phục bằng ℓ_{th}/v, ℓ_{th} là quãng đường chuyển động tự do trung bình và v là vận tốc của điện tử.

Từ đây người ta đã chứng minh được rằng với $\Delta E < kT$ muốn ứng dụng được lý thuyết vùng thì quãng đường chuyển động tự do trung bình của hạt dẫn ℓ_{th} phải lớn hơn hằng số mạng a và độ linh động của hạt dẫn:

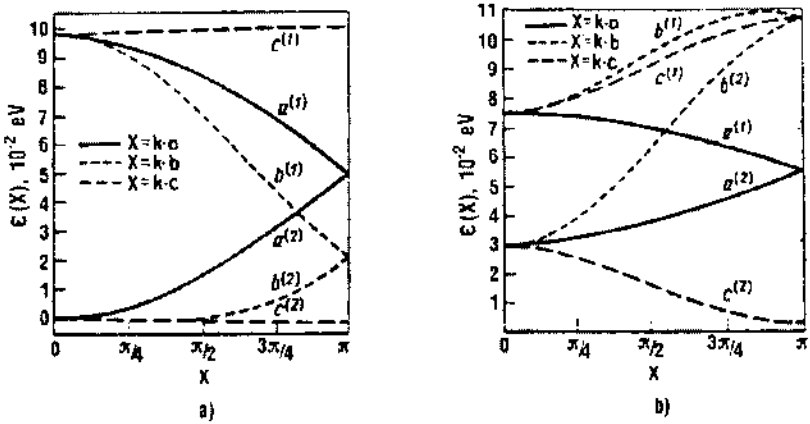
$$\mu > \frac{qa^2}{\hbar}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ở đây q là điện tích của hạt dẫn. Nếu lấy a = 5 Å thì: $\mu > \Delta E/kT\left(\frac{cm^2}{v.s}\right)$.

Tuy nhiên với mô hình vùng năng lượng người ta có thể giải thích được nhiều hiện tượng quan trọng liên quan đến sự vận chuyển hạt dẫn, ví dụ như:

sự bất đẳng hướng của độ dẫn và độ linh động của hạt dẫn, sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ linh động, hiệu ứng Hall bất thường. Vì vậy, bằng gần đúng liên kết mạnh Le Blanc và cộng sự đã tính bề rộng vùng năng lượng của tinh thể antraxen. Ở nhiệt độ phòng họ nhận được giá trị $\Delta E = 0{,}56kT$. Sau đó Thaxton và cộng sự cũng đã tính được ΔE cho các tinh thể naphơtalin, tetraxen và pentaxen.

Katkz J.L. đã khắc phục một số nhược điểm trong tính toán của Le Blanc và dùng phương pháp gần đúng liên kết mạnh để tính cấu trúc "vùng của một điện tử dư" và "vùng của một lỗ trống dư" đối với naphơtalin, antraxen và một số polyphenin khác. Hình dạng vùng điện tử dư và vùng lỗ trống dư trong antraxen được biểu diễn ở hình 10-3. Vùng năng lượng với một điện tử dư trong tinh thể không chứa các hạt tích điện khác được gọi là "vùng điện tử dư", còn vùng năng lượng với một lỗ trống dư được gọi là "vùng lỗ trống dư". Các thuật ngữ này được dùng thay thế vùng dẫn và vùng hoá trị thường dùng để nhấn mạnh rằng những tính toán này được tiến hành đối



Hình 10-3: *a- Dạng các vùng điện tử dư trong antraxen;*
b- Dạng các vùng lỗ trống dư trong antraxen.

với hai hệ khác nhau chứ không phải là hai trạng thái của cùng một hệ. Các chỉ số (1) và (2) ứng với vùng trên và vùng dưới trên hình 10-3 theo các hướng a^{-1}, b^{-1}, c^{-1} (trong không gian đảo). Từ hình 10-3 có thể thấy rằng trong vùng lỗ trống dư được đặc trưng bởi một khoảng phân cách bằng không hay là rất nhỏ, trong khi đó khoảng phân cách trong vùng điện tử dư theo hướng c^{-1} là rất lớn. Bề rộng các vùng năng lượng đối với antraxen $\Delta E > kT$, trừ

các vùng năng lượng điện tử dư theo hướng c^{-1}. Lý thuyết vùng năng lượng đối với bán dẫn hữu cơ đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu hoàn thiện.

10.4. ĐỘ LINH ĐỘNG CỦA HẠT DẪN

Đa số các chất hữu cơ tinh thể có cấu trúc vùng đều có tính bất đẳng hướng về tính chất điện. Sự bất đẳng hướng về độ linh động cũng là do sự bất đẳng hướng về cấu trúc vùng năng lượng. Từ cấu trúc vùng năng lượng người ta có thể tính được độ linh động theo các hướng vectơ $\vec{a}, \vec{b}$ và $\vec{c}$. Có thể thấy rằng kết quả tính toán dựa trên mô hình vùng năng lượng sẽ phù hợp với kết quả đo độ linh động, ngoại trừ các số liệu về độ linh động cuốn của điện tử theo hướng vectơ $\vec{c}'$. Dưới đây chúng ta điểm qua một số yếu tố ảnh hưởng đến độ linh động.

10.4.1. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ linh động

Thực nghiệm cho thấy rằng độ linh động phụ thuộc vào nhiệt độ theo dạng:

$$\mu = cT^n$$

trong đó c là hằng số. Theo hai phương $\vec{a}$ và $\vec{b}$, n có giá trị âm, nghĩa là độ linh động giảm khi nhiệt độ tăng lên. Điều này phù hợp với lý thuyết vùng năng lượng. Tuy nhiên theo phương $\vec{c}'$, phương vuông góc với $\vec{a}$ và $\vec{b}$, giá trị n dương, nghĩa là độ linh động tăng khi nhiệt độ tăng. Người ta giải thích giá trị n dương theo phương $\vec{c}'$ bằng giả thuyết cho rằng theo phương $\vec{c}'$ cơ chế vận chuyển hạt dẫn chủ yếu là cơ chế "nhảy cóc". Tuy nhiên cũng không thể loại bỏ ảnh hưởng của tâm bắt nông thường có tác dụng làm cho độ linh động tăng theo nhiệt độ.

10.4.2. Sự phụ thuộc vào áp suất của độ linh động

Thực nghiệm đo độ linh động theo áp suất thấy rằng: trong antraxen cũng như nhiều bán dẫn hữu cơ khác, độ linh động theo phương song song với mặt phẳng $\vec{a}\vec{b}$ tăng lên theo áp suất, còn độ linh động dọc theo trục $\vec{c}'$ (vuông góc với $\vec{a}\vec{b}$) thì hầu như không phụ thuộc áp suất. Người ta giải thích sự phụ thuộc của độ linh động vào áp suất là do sự thay đổi kích thước ô cơ bản của tinh thể. Sự thay đổi kích thước của ô cơ bản dẫn đến sự thay đổi độ chồng chéo của hàm sóng, do vậy làm thay đổi độ cao hàng rào

thế và từ đó thay đổi độ linh động hạt dẫn đúng cho cả hai cơ chế lý thuyết vùng cũng như cơ chế nhảy cóc. Giá trị thay đổi kích thước tinh thể theo các phương $\vec{a}$, $\vec{b}$ và $\vec{c}'$ tương ứng theo tỷ số: 3,5 : 1,2 : 1,0. Tỷ số này phù hợp với tỷ số độ nghiêng của các đường phụ thuộc độ linh động vào áp suất theo các phương.

10.4.3. Độ linh động trong transitor hiệu ứng trường

Việc chế tạo thành công đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ cho phép người ta nghĩ đến việc xác định tính chất riêng (intrinsic properties) của vật liệu này, nghĩa là những tính chất thực sự đặc trưng cho vật liệu, tránh được những ảnh hưởng ngoại lai khác.

Để nghiên cứu độ linh động của bán dẫn hữu cơ đơn tinh thể người ta đã dùng đơn tinh thể này chế tạo thành transitor hiệu ứng trường và xác định độ linh động hạt dẫn trong đó.

Những transitor này có cực cửa là kim loại hoặc silic pha tạp mạnh (Si^{++}), có lớp điện môi cực cửa không khí, oxit, polyme, thuỷ tinh... Các cực nguồn, máng làm bằng màng kim loại phủ lên đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ. Có ba loại cấu trúc đã được thiết kế chế tạo:

- Cấu trúc tiếp xúc đáy (BC) cực cửa đáy (BG);
- Cấu trúc tiếp xúc đỉnh (TC) cực cửa đáy (BG);
- Cấu trúc tiếp xúc đỉnh (TC) cực cửa đỉnh (TG).

Trong bảng 10-2 trình bày kết quả đo độ linh động của hạt dẫn trong transitor trường chế tạo trên cơ sở đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ nuôi theo phương pháp từ pha hơi và từ pha dung dịch với ba loại cấu trúc khác nhau, trong đó :

CuPc - copper phthalocyanine,

FCuPc - perfluorinated copper phthalocyanine,

TCNQ - tetracyanodomethane,

DPh - BDSe - diphenilbenzondiselenophene,

BP2T - biphenyldithiophene,

DT-TTF - dithiotetrathiafulvalene,

CH4T - cyclohexylquaterthiophene,

PIPS - triisopropylsilane.

Bảng 10-2: *Độ linh động hạt dẫn trong transitor hiệu ứng trường đơn tinh thể bán dẫn hữu cơ.*

Phương pháp nuôi đơn tinh thể	*Vật liệu*	*Loại dẫn*	*Độ linh động μ ($cm^2/V.s$)*	*Loại cấu trúc FET*
Pha hơi	Rubrene	p	20	BC, BG
	Pentracene	p	2,2	TC, TG
	Tetracene	p	2,4	BC, BG
	Antracene	p	0,02	BC, BG
	CuPc	p	1	TC, TG
	FCuPc	n	0,2	TC, BG
	TCNQ	n	1,6	BC, BG
	DPh-BDSe	p	1,5	TC, TG
	BP2T	p	0,42	TC, TG
Pha dung dịch	DT-TTF	p	1,4	BC, BG
	CH4T	p	0,2	BC, BG
	TIPS pentacene	p	0,17	BC, BG
	Anthraditiophene	p	1,0	BC, BG

10.5. HIỆU ỨNG HALL

Vì độ dẫn của bán dẫn hữu cơ rất nhỏ nên đo hiệu ứng Hall trong tối là rất khó. Mặt khác nếu chúng ta đo được thì những kết quả đo đó cũng không cho biết hạt dẫn là điện tử hay là lỗ trống. Vì vậy hiệu ứng Hall trong các vật liệu có độ dẫn thấp thường được thực hiện nhờ sự phun hạt dẫn quang điện tử hay lỗ trống từ một cực của mẫu đo. Chính vì vậy, hạt dẫn loại nào gây nên hiệu ứng là đã biết trước từ điều kiện của phép đo. Phương pháp đo hiệu ứng Hall như vậy gọi là hiệu ứng Hall quang học (photo - effect Hall). Sự phân tích lý thuyết về ảnh hưởng của cường độ từ trường đến sự vận chuyển của hạt dẫn trên cơ sở lý thuyết vùng chứng tỏ rằng hạt dẫn trong tinh thể phân tử có thể biểu hiện một hiệu ứng Hall dị thường. Thuật ngữ "dị thường" ở đây chỉ rằng ở trong vùng lỗ trống ta phát hiện được hiệu ứng Hall âm (hằng số Hall nhỏ hơn không) còn trong vùng điện tử ta phát hiện được hiệu ứng Hall dương (hằng số Hall lớn hơn không), ngược lại với trường hợp bán dẫn vô cơ. Người ta đã xác định bằng thực nghiệm tỷ số độ linh động Hall, μ_H trên độ linh động cuốn μ và so sánh với lý thuyết. Kết quả cho thấy rằng lý thuyết vùng của Katz và cộng sự là phù hợp hơn cả.

Từ lý thuyết vùng suy ra rằng dấu của độ linh động Hall phụ thuộc vào mức điền đầy các trạng thái dẫn. Trong trường hợp vùng năng lượng hẹp, tất cả các mức được điền đầy với mức độ gần như nhau cho nên sự đóng góp của

các trạng thái có khối lượng hiệu dụng âm gần bằng sự đóng góp của các trạng thái có khối lượng dương. Trong từ trường, sự đóng góp của mỗi loại khối lượng hiệu dụng (âm hay dương), phụ thuộc vào một hệ số liên quan đến cấu trúc vùng. Nếu như sự đóng góp của loại khối lượng hiệu dụng âm lớn hơn thì ta quan sát được hiệu ứng Hall âm. Điều này có nghĩa là các hạt dẫn sẽ lệch về phía ngược lại của lực Lorenz.

10.6. CÁC CƠ CHẾ DẪN ĐIỆN

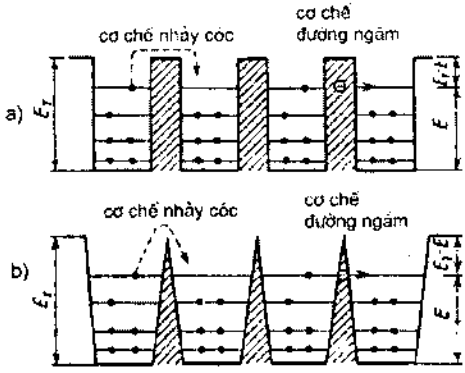
Cho đến nay người ta vẫn giả thiết có nhiều cơ chế vận chuyển hạt dẫn trong tinh thể bán dẫn hữu cơ. Rất có thể nhiều cơ chế cùng xảy ra một lúc, trong đó tùy điều kiện cụ thể, có thể có một hoặc một vài cơ chế là chủ đạo.

10.6.1. Mô hình lý thuyết vùng

Ở đây giả thiết quá trình tán xạ yếu các trạng thái không định xứ, trạng thái trải rộng Bloch đóng vai trò quan trọng, điện tử chuyển động gần như tự do trong các vùng điện tử dư, lỗ trống chuyển động trong các vùng lỗ trống dư, giống như trong vùng dẫn và vùng hóa trị của bán dẫn tinh thể vô cơ.

10.6.2. Mô hình chuyển tiếp đường ngầm

Trong mô hình này người ta giả thiết điện tử nằm trong một trạng thái Π của phân tử, khi bị kích thích lên mức năng lượng cao hơn, có thể xuyên ngầm qua hàng rào thế năng sang một trạng thái của phân tử bên cạnh, như biểu diễn ở hình 10-4. Năng lượng của điện tử khi xuyên ngầm vẫn được bảo toàn, điện tử vẫn ở trạng thái kích thích có thể tiếp tục xuyên ngầm sang phân tử bên cạnh hoặc trở về trạng thái cơ bản. Có thể giả thiết rằng trong trường hợp hàng rào hình chữ nhật chiều cao hàng rào E_T bằng năng lượng ion hóa của phân tử. Tuy nhiên hàng rào thế năng hình thành từ nhiều lực tương tác thay đổi theo khoảng cách vì vậy mô hình hàng rào hình tam giác ở hình 10-4b là hợp lý hơn.



Hình 10-4: Sơ đồ cơ chế đường ngầm và cơ chế nhảy cóc trong bán dẫn hữu cơ trong trường hợp hàng rào thế hình chữ nhật (a), trường hợp hàng rào thế tam giác (b).

Mô hình chuyển tiếp đường ngầm không giải thích được hệ số nhiệt độ âm của độ linh động và sự khác nhau giữa độ linh động của điện tử và của lỗ trống.

10.6.3. Mô hình "nhảy cóc"

Trong mô hình này người ta giả thiết hạt dẫn ở trạng thái kích thích có thể "nhảy cóc" qua hàng rào thế năng như ở hình 10-4 để sang phân tử bên cạnh. Tiêu chuẩn phân định cơ chế chuyển vận của hạt dẫn trong tinh thể phân tử phụ thuộc vào quan hệ tương tác giữa điện tử với mạng tinh thể. Trên cơ sở những mô hình tương tác giữa điện tử với mạng tinh thể người ta đã tính toán độ linh động của hạt dẫn trong mô hình nhảy cóc và so sánh với thực nghiệm. Tuy nhiên, sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm ở mức độ vừa phải.

10.7. ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA TINH THỂ BÁN DẪN HỮU CƠ

Độ dẫn điện của bán dẫn hữu cơ là một vấn đề rất quan trọng vì mối quan hệ giữa độ dẫn điện của điện tử và cấu trúc hóa học của vật liệu là điểm mấu chốt giúp chúng ta tìm hiểu các hệ sinh vật, cho phép tổng hợp những bán dẫn hữu cơ cần thiết.

Độ dẫn trong tối của đa số bán dẫn hữu cơ xác định nhờ các điện cực phun điện tử trong điện trường, được biểu diễn bởi công thức:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\Delta E_\sigma / kT\right]$$

trong đó σ_0 được gọi là thừa số trước hàm mũ, ΔE_σ là năng lượng hoạt hóa.

Các đại lượng σ_0 và ΔE_σ thực ra không phải là các hằng số đơn trị bởi vì độ dẫn tổng cộng của bán dẫn hữu cơ được xác định bởi nhiều quá trình. Công thức cơ bản của độ dẫn có dạng:

$$\sigma = e\left(\mu_n n + \mu_p p\right)$$

trong đó n và p được xác định bởi các công thức sau:

$$n = N_c \exp\left[(F_n - E_c)/kT\right]$$

$$p = N_v \exp\left[(E_v - F_p)/kT\right]$$

Đại lượng ΔE_σ năng lượng hoạt hóa của độ dẫn liên quan đến các yếu tố sau đây:

- ΔE_σ liên quan đến bề rộng vùng cấm ΔE_g hay năng lượng ion hóa tạp chất ΔE_d, ΔE_a.

- ΔE_σ liên quan đến độ sâu của các tâm bắt $\Delta E_t = E_c - E_t$ (hay $E_t - E_v$).

- ΔE_σ liên quan đến năng lượng hoạt hóa trong quá trình xuyên ngầm hay chiều cao hàng rào thế trong quá trình "nhảy cóc" của hạt dẫn. Giữa $lg(\sigma_o)$ và ΔE_σ người ta thấy có sự liên quan. Lần đầu tiên, khi nghiên cứu một số bán dẫn hữu cơ, D. Eley xác định được sự phụ thuộc tuyến tính giữa $lg(\sigma_o)$ và ΔE_σ. Hiệu ứng này về sau được gọi là hiệu ứng bù.

Mối liên hệ giữa $lg(\sigma_o)$ và ΔE_σ có thể biểu diễn một cách tổng quát dưới dạng:

$$\Delta E_\sigma = a + b\ lg(\sigma_o)$$

trong đó a và b là các hệ số đặc trưng cho những nhóm chất khác nhau. Một điều lý thú là nếu như pha vào trong bán dẫn hữu cơ một số tạp chất nào đó làm thay đổi ΔE_σ và $lg(\sigma_o)$ thì mối liên quan tuyến tính giữa chúng vẫn giữ nguyên.

10.8. TÍNH QUANG DẪN CỦA BÁN DẪN HỮU CƠ

Bán dẫn hữu cơ thường có độ dẫn tối rất nhỏ nhưng có thể có độ quang dẫn lớn và chính vì tính quang dẫn khá mạnh mà bán dẫn hữu cơ đã được dùng nhiều như một vật liệu nhạy quang. Một vấn đề quan trọng được đặt ra từ lâu là cơ chế kích thích hạt dẫn.

Điện tử và lỗ trống có thể phát sinh do nhiệt kích thích hay là do quang kích thích điện tử từ vùng hóa trị như trong bán dẫn vô cơ. Độ dẫn tối của nhiều hợp chất hữu cơ phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của nó và tăng lên khi tăng số điện tử Π trong những nhóm phân tử chức năng của hợp chất đó. Yếu tố này được xem là lý do gián tiếp để có thể cho rằng quá trình phát sinh hạt dẫn là cơ bản (riêng) và liên quan đến một bề rộng vùng cấm.

Tuy nhiên điều đó cũng chưa đủ sức thuyết phục để loại bỏ những cơ chế dẫn điện có thể khác. Ví dụ, do nhiệt kích thích hoặc quang kích thích điện tử có thể chuyển lên các trạng thái singlet hoặc triplet có năng lượng cao hơn tạo nên một exiton, exiton đó có thể chuyển động trong tinh thể và trở thành nguồn hạt dẫn mỗi khi nó va chạm với bề mặt điện cực hay bất cứ một bề mặt phân cách nào.

Những dải quang dẫn ở vùng sóng dài ghi nhận được ở một số bán dẫn hữu cơ đều được gán cho quá trình kích thích kiểu $\Pi \rightarrow \Pi^*$, nghĩa là kích thích gây ra chuyển mức của điện tử nằm trong quỹ đạo - Π liên kết phân tử sang quỹ đạo Π^* phản liên kết, hoặc là gán cho quá trình kích thích kiểu $n \rightarrow \Pi^*$, nghĩa là kích thích, gây ra chuyển mức của điện tử - n không liên kết sang quỹ đạo phản liên kết Π^*. Theo Resenberg B. năng lượng hoạt hóa cho quá trình phát sinh hạt dẫn này có thể liên quan với năng lượng tạo thành trạng thái triplet và với một số mức năng lượng dao động của phân tử.

Đối với một số bán dẫn hữu cơ, năng lượng quang hoạt hóa (photo-activation) có thể xem bằng năng lượng nhiệt hoạt hóa (thermo-activation) của độ dẫn tối và trùng với năng lượng kích thích chuyển mức $\Pi \rightarrow \Pi^*$. Trong trường hợp này có thể giả thiết rằng độ dẫn tối và độ quang dẫn là do độ dẫn riêng (chuyển mức riêng, cơ bản).

Tuy nhiên trong một số bán dẫn hữu cơ, năng lượng quang hoạt hóa trùng với năng lượng kích thích chuyển mức $\Pi \rightarrow \Pi^*$ nhưng khác năng lượng nhiệt hoạt hóa của độ dẫn tối. Khi đó độ quang dẫn là độ dẫn do chuyển mức riêng (intrinsic) còn độ dẫn tối là độ dẫn tạp chất (extrinsic).

Quá trình quang phát sinh riêng (cơ bản) có thể chia ra những dạng sau:

- ***Quá trình một photon:*** Trong quá trình này chỉ có một photon hay một exiton tham gia, chia ra:

  + Quá trình ion hóa trực tiếp: Trong quá trình này một photon bị hấp thụ trực tiếp sinh ra một cặp điện tử, lỗ trống, không xảy ra những quá trình trung gian, không có sự tham gia của exiton.
  + Quá trình ion hóa gián tiếp: Trong quá trình này lúc đầu photon bị hấp thụ tạo ra exiton, exiton có thể di chuyển và bị ion hóa do nhiệt hay do điện trường tạo ra hạt dẫn.

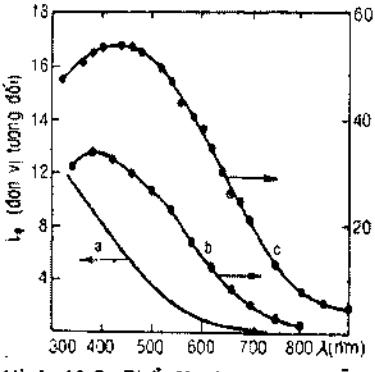
- ***Quá trình hai photon:*** Trong quá trình này có sự tham gia đồng thời cùng một lúc hoặc là: hai photon, hoặc là hai exiton, hoặc là một photon và một exiton.

- ***Quá trình nhiều photon:*** Trong quá trình này cùng một lúc có sự tham gia của ba lượng tử trở lên (lượng tử có thể là photon, hoặc exiton).

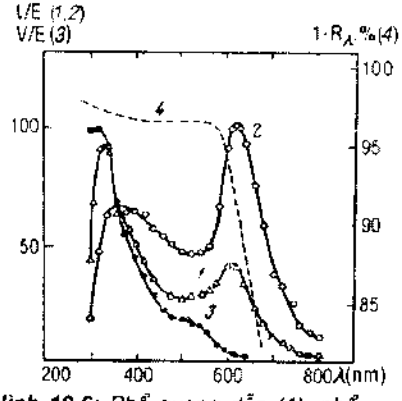
Bán dẫn hữu cơ được pha tạp cũng có thể trở thành bán dẫn tạp chất giống như trong bán dẫn vô cơ. Ví dụ, nếu ta pha vào antraxen một hàm lượng naphơtalin (hoặc tetraxen) thì có thể tạo nên trong vùng cấm hai mức năng

lượng (đono và axepto). Thực tế là tạp chất pha vào đã làm cho nồng độ hạt dẫn tăng lên trong poly-N-vinin cacbazon, trong phơtaloxianin và các bán dẫn hữu cơ khác. Điều này chứng tỏ có quá trình kích thích trong bán dẫn tạp chất hữu cơ gây nên độ dẫn điện tạp chất. Quá trình kích thích cũng có thể xảy ra theo kiểu quang kích thích hoặc nhiệt kích thích giống như trong bán dẫn vô cơ.

Độ nhạy quang cũng như phổ độ nhạy quang dẫn của bán dẫn hữu cơ phụ thuộc rất nhiều vào công nghệ chế tạo và gia công nhiệt. Để làm ví dụ, trên hình 10-5 biểu diễn phổ độ nhạy quang dẫn của polyetilen với các nhiệt độ gia công khác nhau.



Hình 10.5: Phổ độ nhạy quang dẫn của polyetilen gia công ở nhiệt độ 265°C (a), ở 360°C (b) và ở 430°C (c).



Hình 10-6: Phổ quang dẫn (1), phổ quang dẫn sau khi chiếu phụ bằng tia cực tím (2), phổ quang điện (3), phổ hấp thụ (4) của dietininbenzen.

Phổ quang dẫn liên quan đến các đặc trưng quang và quang điện khác của vật liệu. Trên hình 10-6 biểu diễn phổ quang dẫn, phổ quang dẫn sau khi tiến hành chiếu phụ bằng tia cực tím, phổ quang điện (phổ sức quang điện động), phổ hấp thụ của bán dẫn hữu cơ dietinin benzen.

10.9. QUÁ TRÌNH PHUN ĐIỆN TÍCH TRONG POLYME LIÊN HỢP - QUÁ TRÌNH PHA TẠP CHẤT

Một thành tựu quan trọng bậc nhất trong lĩnh vực nghiên cứu polyme là phát minh ra các polyme dẫn điện và khả năng pha tạp để có được polyme có độ dẫn nằm trong khoảng từ độ dẫn của điện môi đến độ dẫn của kim loại.

Những cấu trúc hoá học được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất trong các loại polyme dẫn được trình bày ở hình 10-7. Tất cả các polyme liên hợp ở hình 10-7 đều có cấu trúc hoá học tạo nên vật liệu với cấu trúc điện tử của các bán dẫn. Ở đây quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất của monomer đơn vị sẽ tạo thành vùng π điền đầy (occupied π - band, hay là vùng hoá trị) của polyme còn quỹ đạo phân tử không điền đầy thấp nhất của monomer đơn vị sẽ tạo thành vùng π* trống hoàn toàn (unoccupied π* - band, hay vùng dẫn của polyme). Quá trình "phun" điện tích vào các chuỗi đại phân tử bán dẫn, tức là quá trình "pha tạp" (doping) dẫn đến rất nhiều những hiện tượng quan trọng và lý thú. Chúng ta có thể kể ra đây những phương pháp "pha tạp", đúng hơn là những phương pháp được gọi là "pha tạp" vì chúng không bình thường là các phương pháp pha tạp dùng trong công nghệ bán dẫn vô cơ:

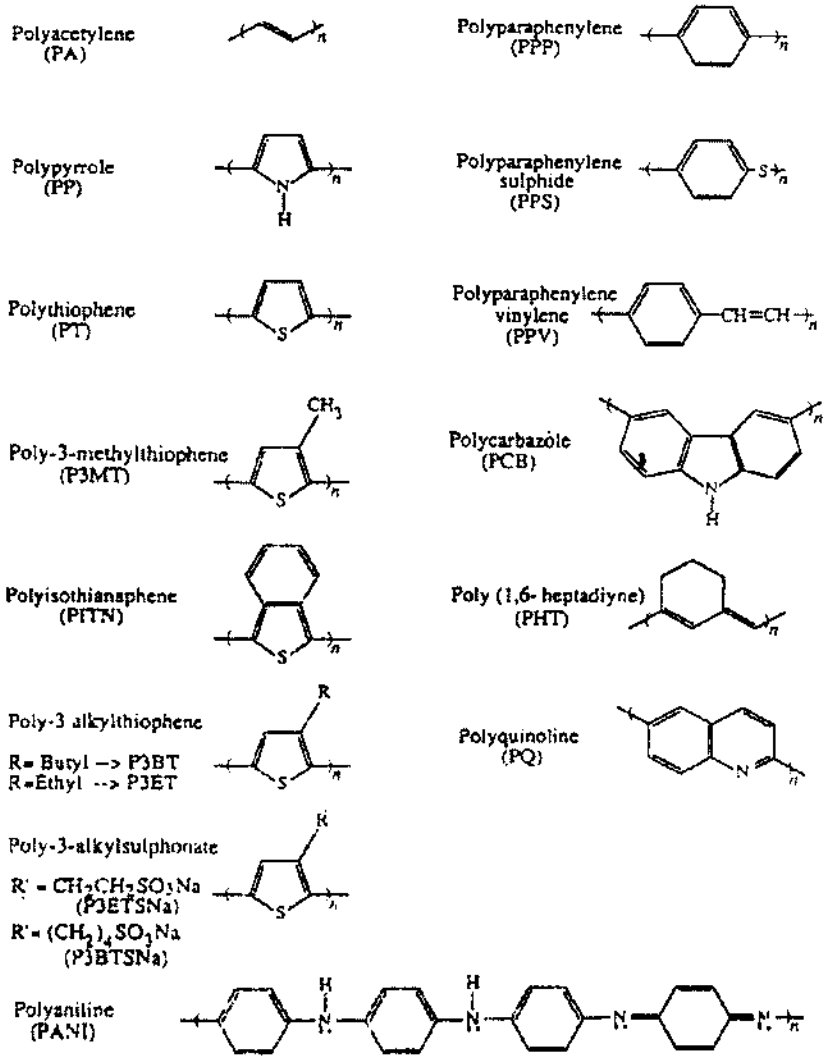
- Pha tạp bằng phương pháp hoá học (chemical doping);
- Pha tạp bằng phương pháp điện hoá (electrochemical doping);
- "Pha tạp" bằng phương pháp kích thích quang học (photo-doping by photo-excitation);
- "Pha tạp" bằng phương pháp phun điện tích qua phân biên của cấu trúc kim loại - điện môi - bán dẫn.

Trong trường hợp pha tạp bằng phương pháp hoá học và bằng phương pháp điện hoá học, độ dẫn điện được tạo nên trong polyme là cố định. Trong trường hợp "pha tạp" bằng phương pháp kích thích quang học thì độ quang dẫn có tính chuyển tiếp (transient) chỉ kéo dài trong thời gian kích thích sau đó hạt dẫn bị bắt ($\mu = 0$) và nồng độ hạt dẫn suy giảm theo thời gian đến $n \rightarrow 0$.

Trong trường hợp phun điện tích qua cấu trúc MIS, nồng độ hạt dẫn trong lớp tụ hay lớp nghèo chỉ tồn tại khi có thiên áp trên cực cửa. Quá trình "pha tạp" còn có thể làm dịch chuyển thế điện hoá của polyme, bằng cách đó tạo nên một pin polyme, các điện cực polyme được kích hoạt điện hoá và các chuyển tiếp P-N polyme.

Quá trình "phun điện tích" có thể dẫn đến việc hình thành những sai hỏng cấu trúc định xứ và các trạng thái điện tử trong vùng cấm.

"Pha tạp" bằng phun điện tích qua cấu trúc MIS polyme có thể tạo nên linh kiện tích cực như là transistor hiệu ứng trường màng mỏng.



Hình 10-7: *Cấu trúc hoá học của một số polyme.*

Những nghiên cứu thực nghiệm chứng tỏ rằng có sự liên quan giữa độ dẫn điện và tính chất cơ học của polyme. Đối với polyme dẫn những tính chất điện và tính chất cơ cùng được cải thiện, ví dụ, khi các chuỗi polyme được

duỗi thẳng và kéo dài ra. Kết quả thực nghiệm cũng chứng tỏ rằng độ dẫn điện tăng tuyến tính với môđun và sức căng, với sự định hướng của các chuỗi polyme.

Những cấu trúc hoá học trên hình 10-7 là những hệ có trật tự trong đó các điện tử π không định vị (trải dài) làm cho độ linh động hạt dẫn tương đối cao khi pha tạp và kích thích quang học. Tuy nhiên những cấu trúc hoá học đó tạo ra một bức tranh không đầy đủ của một cấu trúc polyme dẫn, trong những hệ thực tế các đại phân tử thường cuộn lại, thành ra "rối rắm" trong phần lớn thể tích vô định hình.

Ngay trong polyme có độ tinh thể cao thì độ dài cấu trúc đồng bộ (structural coherence lengths) cũng không vượt quá 100Å. Cấu trúc mất trật tự thứ cấp này dẫn đến làm sai lệch chiều dài liên kết, góc liên kết, sự tương tác giữa các chuỗi. Đến lượt, sự mất trật tự này đã hạn chế độ dài liên hợp hiệu dụng làm cho hàm sóng của điện tử π trở thành hàm định vị (không trải dài).

Phương pháp đơn giản nhất để giảm độ mất trật tự trong polyme là duỗi thẳng các chuỗi và định hướng các chuỗi bằng cách kéo căng. Tuy nhiên mật độ tương đối cao của những "rối rắm" có mặt trong polyme đã giới hạn tỷ số kéo có thể. Để khắc phục khó khăn này người ta đã sử dụng quy trình gel (gel processing). Khi hoà loãng polyme thành gel mật độ rối rắm sẽ giảm mạnh trong gel so với trong polyme chế tạo bằng phương pháp nóng chảy. Mật độ các rối rắm trong gel sẽ giữ được giá trị thấp khi tạo thành polyme. Những gel đó có thể kéo căng với một tỷ số kéo cao, trong quá trình đó các đại phân tử sẽ là những chuỗi được duỗi thẳng. Sự định hướng vĩ mô ở cấp độ cao của polyme liên hợp có thể đạt được bằng cách chế tạo ra hỗn hợp nhờ quy trình gel và kéo căng.

10.10. ĐIỆN HUỲNH QUANG, DIODE PHÁT QUANG POLYME

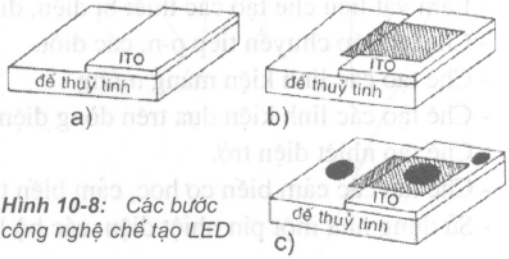
Sử dụng một kim loại có công thoát nhỏ làm tiếp xúc với π-polyme loại p có thể chế tạo thành một diode có đặc tuyến V-A rất tốt. Nếu phun điện tích qua tiếp xúc chỉnh lưu vào polyme sẽ dẫn đến quá trình tái hợp bức xạ và quá trình điện huỳnh quang, nghĩa là tạo nên một diode phát quang.

Ngay từ giai đoạn mới bắt đầu nghiên cứu chế tạo các LED polyme đã có nhiều hứa hẹn. LED polyme có điện áp ngưỡng cỡ 3V, có hiệu suất lượng tử

tương đối cao (1 phần trăm photon trên một điện tử phun vào), các LED này có thể phát ánh sáng xanh và da cam thường được chế tạo trên đế thuỷ tinh hoặc trên đế chất dẻo.

Cấu trúc và các bước công nghệ chế tạo LED được trình bày trên hình 10-8. Trên đế thuỷ tinh (hay trên đế polyme) người ta phủ một lớp oxit indi - thiếc (ITO) như ở hình 10-8a. Phía trên lớp điện cực trong suốt ITO người ta phủ một lớp bán dẫn polyme, ví dụ lớp MEH-PPV bằng phương pháp quay phủ (spin-coating) dung dịch polyme. Lớp MEH-PPV có bề dày đồng đều nằm trong khoảng 1000 - 1500Å. Phía trên lớp bán dẫn polyme MEH-PPV phủ một lớp điện cực kim loại có công thoát nhỏ (ví dụ indi hay canxi), điện cực này là tiếp xúc chỉnh lưu, phun hạt dầu vào lớp polyme, còn lớp ITO là tiếp xúc omic ở đáy diode và là cửa sổ bức xạ ánh sáng.

Bởi vì ánh sáng chỉ phát xạ ra tại nơi có điện tích được phun vào, nghĩa là ngay dưới điện cực chỉnh lưu bằng canxi chẳng hạn, nên phần phát quang của lớp bán dẫn polyme có hình dạng của điện cực. Nếu dùng quang khắc để tạo ra điện cực có hình dạng mong muốn (ví dụ chữ viết, con số, hình ảnh...) ta sẽ được hình ảnh mong muốn. Quang khắc hình ảnh có thể thực hiện đối với điện cực trong suốt ITO trước khi phủ lớp polyme bán dẫn.



Hình 10-8: Các bước công nghệ chế tạo LED

Diode với điện cực canxi, với thiên áp 2V đạt được tỷ số khuếch đại bằng 10^5. Diode phát ánh sáng vàng - da cam mắt thường nhận thấy được với thiên áp thuận thấp hơn 4V. Cường độ điện huỳnh quang tăng đơn điệu theo dòng thuận khi điện áp thuận tăng lên. Giá trị điện áp ngưỡng thấp của LED polyme rất thích hợp với điện tử kỹ thuật số, đó là một đặc điểm ưu việt của LED polyme. Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ điện huỳnh quang theo nhiệt độ đã chứng tỏ cơ chế huỳnh quang trong LED polyme là do điện tử từ điện cực chỉnh lưu (điện cực canxi) bằng hiệu ứng đường ngầm xuyên qua hàng rào thế năng đến các trạng thái polaron trong vùng cấm (polaron gap states). Các trạng thái kích thích bị phân huỷ (decay) và bức xạ ra photon. Kết quả đo cường độ điện

huỳnh quang giảm khi nhiệt độ tăng chứng tỏ điện tử phun vào không phải bằng con đường kích thích nhiệt.

10.11. NHỮNG ỨNG DỤNG CỦA BÁN DẪN HỮU CƠ

10.11.1. Ứng dụng những tính chất điện

Ngày nay người ta đã tìm được rất nhiều loại polyme có độ dẫn đạt từ 10^{-3} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$), có hệ số nhiệt điện trở âm và dương, với hạt dẫn loại n và loại p, có tính nhiệt đàn hồi (thermo plastic), có độ linh động của hạt dẫn từ 10^{-8} đến 100 ($cm^2/V.s$), có suất nhiệt điện động từ 1000 ÷ 3 ($\mu W/K$). Ngoài ra còn có các polyme, không chỉ là thuận từ, nghịch từ mà cả sắt từ.

Các polyme này có thể nằm dưới dạng mềm cũng như có thể là những vật liệu rất cứng, có tính chịu nhiệt cao, có thể là trong suốt, dễ đàn hồi...

Kết hợp giữa những tính chất đặc biệt của polyme và những tính chất điện như một bán dẫn, polyme có thể sử dụng vào nhiều mục đích đặc biệt được liệt kê dưới đây:

- Làm vật liệu chế tạo các thiết bị điện, điện tử.
- Chế tạo lớp chuyển tiếp p-n, các điốt.
- Chế tạo các linh kiện màng mỏng.
- Chế tạo các linh kiện dựa trên dòng điện giới hạn bởi điện tích khối.
- Chế tạo nhiệt điện trở.
- Chế tạo các cảm biến cơ học, cảm biến tenxơ.
- Sử dụng như một pin nhiệt điện, các bộ làm lạnh nhiệt điện.

10.11.2. Ứng dụng những tính chất quang và quang điện

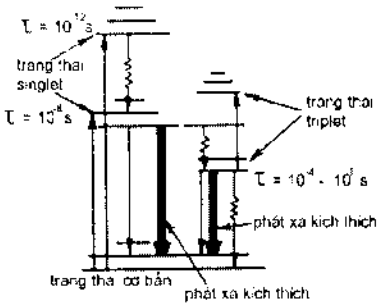
Kết hợp các tính chất đặc biệt của polyme và các tính chất quang và quang điện người ta có thể ứng dụng polyme vào các mục đích sau đây:

- Chế tạo detectơ hồng ngoại.
- Polyme là vật liệu quan trọng để chế tạo các photorexeptơ sử dụng trong kỹ thuật chụp ảnh tĩnh điện và những lĩnh vực liên quan.
- Polyme dùng để chế tạo lớp quang dẫn trong camera vô tuyến truyền hình (vidicon).
- Chế tạo các quang dẫn.
- Chế tạo tế bào quang điện, pin mặt trời.

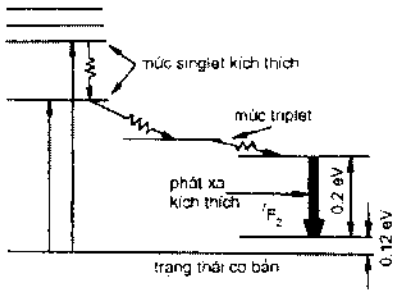
10.11.3. Bán dẫn hữu cơ được sử dụng như một vật liệu tích cực của laser

Hướng thứ nhất sử dụng bức xạ kích thích do chuyển mức điện tử trong phân tử của polyme bán dẫn. Ví dụ trên hình 10-9 biểu diễn sơ đồ các chuyển mức năng lượng trong một loại polyme cacbua hyđro thơm, được sử dụng như vật liệu tích cực trong laser.

Ở đây quá trình bơm quang học và phát xạ cưỡng bức kích thích thực hiện



Hình 10-9: Sơ đồ các chuyển mức năng lượng trong polyme hydrocacbon thơm.



Hình 10-10: Sơ đồ các chuyển mức năng lượng trong polyme chứa Eu (ơrôpi).

theo sơ đồ ba mức giống như trong laser hồng ngọc.

Hướng thứ hai sử dụng polyme bán dẫn như một vật liệu chủ, quá trình bơm quang học và phát xạ cưỡng bức được thực hiện trên hệ các mức năng lượng của ion kim loại đất hiếm chứa trong polyme. Trên hình 10-10 biểu diễn một sơ đồ các chuyển mức năng lượng trong polyme chứa ion đất hiếm Eu (Ơrôpi).

CHƯƠNG 11

BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

11.1. CẤU TRÚC VÔ ĐỊNH HÌNH

Khác với vật liệu đơn tinh thể, trong vật liệu vô định hình các nguyên tử sắp xếp không có trật tự tuần hoàn, nhìn chung là không có trật tự xa. Tuy nhiên do bản chất liên kết, cách sắp xếp các nguyên tử xung quanh một nguyên tử nào đó vẫn có một trật tự nhất định, đó là trật tự gần. Vì vậy cấu trúc vô định hình của chất này và chất kia vẫn có những điểm khác nhau đặc trưng, tuy chúng đều không có trật tự xa.

Cách phổ biến để đặc trưng cho trật tự gần là dùng hàm phân bố nguyên tử xuyên tâm (Atomic Radial Distribution Function - ARDF). Ta xét chất vô định hình chỉ có một loại nguyên tử như bán dẫn vô định hình đơn nguyên. Giả sử vật có N nguyên tử với thể tích là V. Ta lấy một nguyên tử làm gốc, xét một thể tích dV cách gốc tọa độ một khoảng r. Nếu không có tương tác giữa các nguyên tử thì xác suất để tìm thấy có nguyên tử trong thể tích dV tỉ lệ với dV/V. Nếu có tương tác thì xác suất tìm thấy có nguyên tử trong dV còn phụ thuộc vào khoảng cách r từ dV đến nguyên tử lấy làm gốc. Gọi W(r) là hàm liên quan, ta có xác suất tìm thấy trong dV có nguyên tử là tỉ lệ với W(r) và dV/V. Nếu chỉ có tương tác ở khoảng cách gần ta có $W(r) \neq 1$ khi r nhỏ, $W(r) = 1$ khi r lớn.

Gọi $\sigma(r)$ là mật độ nguyên tử ở vị trí cách gốc một khoảng r, ta có $\sigma(r)dV$ là số nguyên tử trong thể tích dV vậy:

$$\sigma(r) = N.\ W(r)/V \qquad (11\text{-}1)$$

Khi r lớn, $W(r) = 1$ ta có mật độ trung bình $\sigma_o = N/V$. Số nguyên tử nằm xung quanh nguyên tử gốc cách gốc trong khoảng từ r đến r +dr là:

$$4\pi r^2 \sigma(r) dr = D(r) dr \qquad (11\text{-}2)$$

$D(r) = 4\pi r^2\sigma(r)$ được gọi là hàm phân bố nguyên tử xuyên tâm.

Để thấy rõ sự thay đổi do có trật tự gần, người ta dùng hàm vi phân của phân

bố nguyên tử xuyên tâm (Differential Atomic Radial Distribution Function - DARDF), đó là hàm

$$4\pi r^2[\sigma(r) - \sigma_o] \qquad (11\text{-}3)$$

Các phương pháp nhiễu xạ tia X, tia điện tử, tia nơtron cho phép từ thực nghiệm xác định được các đường phân bố ARDF và DARDF, từ đó biết được trật tự gần trong cấu trúc vô định hình. Người ta thường dựa vào kết quả nhiễu xạ tia X (tia điện tử, tia nơtron) để phân biệt vật rắn có cấu trúc tinh thể hay cấu trúc vô định hình.

Vật có cấu trúc tinh thể cho ảnh nhiễu xạ tia X với nhiều cực đại rõ nét, trái lại vật vô định hình chỉ cho một số quầng (halo), ở gần tâm của ảnh nhiễu xạ. Mới nhìn thì các quầng của các vật vô định hình khác nhau là giống nhau, nhưng phân tích kỹ thì có nhiều chi tiết khác nhau, chứng tỏ có nhiều kiểu cấu trúc vô định hình.

Người ta đã đưa ra một số mô hình cấu trúc vô định hình và kiểm tra sự đúng đắn của nó bằng cách đối chiếu với thực nghiệm.

Để mô tả cấu trúc vô định hình có ba mô hình gần đúng: vi tinh thể, tinh thể nhiễu loạn, mạng liên tục.

1- Trong mô hình vi tinh thể, người ta xem vô định hình gồm những hạt tinh thể cực nhỏ, sự định hướng các tinh thể cực nhỏ này thay đổi đột ngột khi đi từ hạt này sang hạt khác. Các hạt vi tinh thể này có kích thước chỉ cỡ 10 ÷ 20 Å trong khi đó biên giới giữa các hạt là phần hoàn toàn không có trật tự cũng có bề dày cỡ vài chục Å. Mô hình này đã được ứng dụng cho Si, Ge nhưng không đưa lại sự phù hợp giữa tính toán và thực nghiệm. Các nghiên cứu đối với Se vô định hình, C vô định hình tuy đã giả thiết cho các hạt vi tinh thể có nhiều dạng thù hình nhưng kết quả tính toán cũng chưa thật phù hợp với thực nghiệm.

2- Trong mô hình tinh thể bị nhiễu loạn, người ta xem vật rắn vô định hình được hình thành do nguội nhanh từ nhiệt độ cao. Vì chưa đạt cân bằng đã đông cứng nên vật rắn vô định hình xem như tinh thể không cân bằng chứa rất nhiều sai hỏng cấu trúc. Ở đây các dạng thù hình của tinh thể đã được tính đến, nghĩa là ở trạng thái vô định hình vật rắn đó xem có một hoặc một số dạng tinh thể, nhưng không cân bằng và có nhiều sai hỏng.

Người ta đã tiến hành tính toán theo mô hình tinh thể bị nhiễu loạn đối với Se có ba dạng thù hình (ba phương, một nghiêng α, một nghiêng β), kết quả nhận được đường cong phân bố có sự phù hợp với thực nghiệm tốt hơn so với

trường hợp selen chỉ có một dạng thù hình ba phương. Tuy nhiên khi xem các tinh thể bị nhiễu loạn như vậy phải cho khoảng cách giữa các nguyên tử và góc liên kết bị thay đổi ít nhiều so với trường hợp tinh thể cân bằng. Từ các số liệu này có thể tính ra nhiệt kết tinh, tức là nhiệt tỏa ra khi đi từ trạng thái selen vô định hình sang selen tinh thể. Nhưng những kết quả tính toán về nhiệt kết tinh này lại không phù hợp với nhiệt kết tinh thực nghiệm. Như vậy mô hình tinh thể nhiễu loạn cũng chưa được nghiệm đúng.

3- Trong mô hình mạng lưới liên tục, vật rắn vô định hình được xem như gồm những nguyên tử liên kết nhau theo những dãy không tuần hoàn và dài vô tận theo cả ba chiều. Trật tự gần quanh mỗi nguyên tử tương tự như trong tinh thể là do bản chất liên kết hóa học quyết định. Ở đây có một mâu thuẫn là một mặt phải có trật tự gần của tinh thể, mặt khác lại không có trật tự xa. Mâu thuẫn này được giải quyết bằng cách pha trộn các kiểu trật tự gần ứng với các dạng hình thù khác nhau và pha trộn giữa các khoảng cách đến nguyên tử gần nhất, gần thứ hai và gần thứ ba, như vậy bắt buộc phải có sự thăng giáng về chiều dài liên kết, góc liên kết. Cấu trúc này có thể xem là cấu trúc chuẩn tinh thể.

Các phép tính toán theo mô hình mạng lưới liên tục này đã được tiến hành với Si, Ge, Se và Te. Những kết quả thu được đều có thể coi là phù hợp với thực nghiệm.

Tóm lại trong ba mô hình, mô hình mạng lưới liên tục hay là mô hình chuẩn thể ít bị mâu thuẫn nhất so với thực nghiệm, là cách tiếp cận thỏa mãn nhất.

11.2. CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ TRONG CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

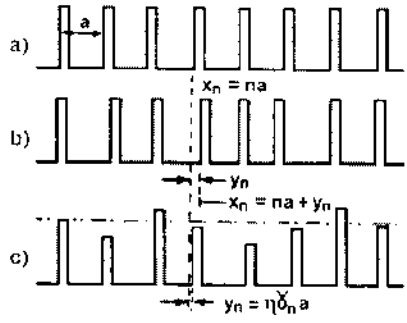
11.2.1. Lý thuyết cấu trúc vùng năng lượng điện tử trong chuẩn tinh thể

Chúng ta có thể coi chất rắn vô định hình như tinh thể có sắp xếp nguyên tử bị vi phạm, giả thiết những vi phạm đó là nhỏ.

Giả sử trường hợp mạng một chiều gồm một loại nguyên tử, chu kỳ mạng là a, có thế năng như ở hình 11-1a, các nguyên tử có vị trí $x_n = na$, đó là tinh thể một chiều.

Bây giờ giả thiết ta có một chất vô định hình một chiều, trong đó vị trí các nguyên tử bị sai lệch, nguyên tử thứ n có vị trí $x_n = na + y_n$, với $y_n = n\gamma_a a$, ta có chuẩn tinh thể như ở hình 11-1b, nếu như $\eta << 1$, γ_a là các biến ngẫu

nhiên. Đồng thời cũng giả thiết là mạng bị nhiễu loạn không giãn nở so với mạng tinh thể, nghĩa là $\bar{\gamma} = 0$. Giả thiết biến ngẫu nhiên có phân bố chuẩn Gauss, có thể suy ra là sẽ mất trật tự xa (mất tính tuần hoàn) nếu khoảng cách gồm N chu kỳ mà N > $1/\eta^2$. Như vậy với một η đã cho chỉ có thể coi là chuẩn tinh thể trong một đoạn ngắn hơn N = $1/\eta^2$.



Hình 11-1: *a- Mô hình tinh thể một chiều, b- Mô hình vô định hình một chiều có sai lệch về vị trí nguyên tử, c- Mô hình vô định hình một chiều có sai lệch cả về vị trí nguyên tử cả chiều cao thế.*

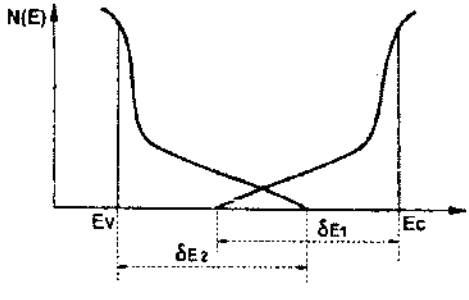
Ngoài nhiễu loạn về vị trí còn có nhiễu loạn về thế năng nghĩa là ở các nút mạng trên dãy có thể có các thế biến đổi ngẫu nhiên xung quanh một giá trị trung bình nào đó. Phức tạp hơn là trong dãy có cả nhiễu loạn về vị trí và nhiễu loạn về thế như trên hình 11-1c.

Các phép tính chứng tỏ rằng trong phạm vi chuẩn tinh thể có sự biến đổi trong các vùng năng lượng như trên hình 11-2 nghĩa là bờ của các vùng cho phép sẽ nhòe ra, vùng cấm thu hẹp lại. Độ nhòe ra của vùng năng lượng cho phép vào cỡ:

$$\delta E = \Delta E.\eta^{4/3} \qquad (11\text{-}4)$$

trong đó ΔE là bề rộng của vùng năng lượng cho phép chưa bị nhòe.

Như vậy vùng cấm sẽ bị phủ kín nếu phần nhòe ra của hai bờ của vùng trên và vùng dưới gặp nhau như ở hình 11-2, nghĩa là $\delta E_1 + \delta E_2 > \Delta E_g$, trong đó δE_1 là độ nhòe của vùng trên, δE_2 là độ nhòe của vùng dưới, ΔE_g là bề rộng vùng cấm của tinh thể tương ứng.



Hình 11-2: *Mật độ trạng thái trong vùng hoá trị và vùng dẫn của vật vô định hình.*

Với mẫu Kroning - Penney, mẫu tinh thể một chiều có hàm thế dạng hàm δ, với nhiễu loạn vị trí mà các hàm δ đều có

cùng cường độ, phép tính gần đúng cũng cho kết quả là vùng cho phép bị nhòe ra với độ nhòe $\delta E \approx \Delta E.\eta$ và vùng cấm bị thu hẹp lại.

Chúng ta có thể mở rộng khái niệm chuẩn tinh thể một chiều ra chuẩn tinh thể ba chiều, có thể hình dung đơn giản là: Xuất phát từ một mạng tinh thể ba chiều rồi từ đó các nguyên tử nút mạng dời chỗ ngẫu nhiên đến các vị trí không còn là một mạng tuần hoàn nữa, nhưng giả thiết sự sai lệch khỏi tính tuần hoàn là nhỏ. Gọi $\vec{\xi}$ là tọa độ gắn với mẫu tinh thể tuần hoàn ban đầu, $\vec{x}$ là tọa độ gắn với mạng sau khi đã bị xê dịch.

Trường tinh thể $V(\vec{x})$ và $V_o(\vec{\xi})$ là trường tương ứng khi đã bị xê dịch và trường tuần hoàn ban đầu.

Có thể viết hệ thức liên quan giữa chúng như sau:

$$V(\vec{x}) = V_o(\vec{\xi}) + \eta V^*(\vec{\xi}) \qquad (11\text{-}5)$$

trong đó η là một thông số nhỏ ($\eta << 1$) để đảm bảo tính chuẩn tinh thể, còn tính biến đổi ngẫu nhiên chứa trong $V^*(\xi)$.

Các phép tính sau khi lấy trung bình thống kê qua các thông số ngẫu nhiên cho hamiltonian của mạng có dạng:

$$H = H_o + \eta U + \eta^2 \Omega \qquad (11\text{-}6)$$

trong đó H_o là hamiltonian khi tính tuần hoàn vẫn như cũ, hai số hạng sau của vế phải ứng với các nhiễu loạn ngẫu nhiên sau khi đã lấy trung bình (các biến đổi ngẫu nhiên chứa trong U và Ω).

Phép tính vùng năng lượng cũng cho kết quả giống như trường hợp một chiều, nghĩa là bờ các vùng năng lượng cho phép cùng nhòe ra với độ nhòe:

$$\delta E \approx \eta^2 . \Delta E \qquad (11\text{-}7)$$

trong đó ΔE là bề rộng của vùng lúc ban đầu. So sánh hai đại lượng $\delta E_{1\ chiều}$ và $\delta E_{3\ chiều}$ chúng ta thấy:

$$\delta E_{3\ chiều} << \delta E_{1\ chiều}$$

Kết quả trên đây có thể được giải thích bởi tính tán xạ của bất cứ nhiễu loạn nào ở trong mạng một chiều đối với sóng điện tử. Trái lại ở mạng ba chiều các sóng điện tử có thể truyền vòng qua các nhiễu loạn nhỏ mà không bị tán xạ. Những kết quả trên đây cũng chỉ mới là định tính.

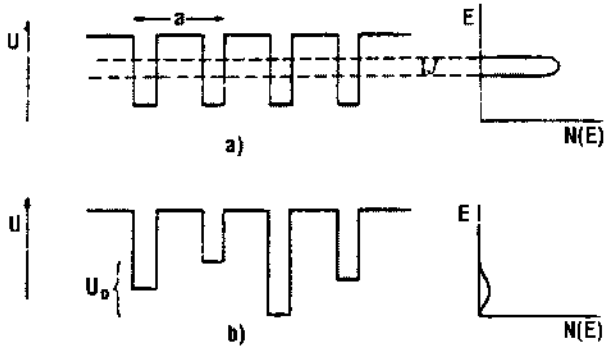
11.2.2. Mẫu Anderson - Mott

Để nghiên cứu các vật rắn không có tính tuần hoàn, Anderson đưa ra mô hình các hố thế có độ sâu biến đổi ngẫu nhiên khác nhau, như trên hình 11-3b, hình 11-3a biểu diễn hàm thế tuần hoàn, dùng phương pháp liên kết chặt cho các mức năng lượng của nguyên tử cô lập.

Chúng ta biết rằng đối với tinh thể, các mức năng lượng của nguyên tử cô lập E_a sẽ xuất hiện các vùng năng lượng tương ứng. Kết quả áp dụng phương pháp liên kết chặt cho trường hợp mạng lập phương đơn giản cho thấy vùng năng lượng có dạng như công thức (11-8):

$$E(K) = E_a + C - 2A(\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a) \qquad (11\text{-}8)$$

trong đó A là năng lượng trao đổi. Giá trị 12A =ΔE cho ta bề rộng vùng năng lượng cho phép.



Hình 11-3: *a- Các hố thế năng trong mạng tinh thể,*
b- Các hố thế năng trong mô hình của Anderson, các hình bên cạnh là mật độ trạng thái tương ứng.

Bây giờ theo mẫu Anderson phải thêm vào hamiltonian thế nhiễu loạn ngẫu nhiên U^* mà sau khi lấy trung bình ta có:

$$\langle U^* \rangle^2 = U_0^2 \qquad (11\text{-}9)$$

U_0 biểu thị cường độ nhiễu loạn.

Anderson đi đến kết luận rằng nếu $(U_0/\Delta E) > 5$thì mọi trạng thái điện tử đều là các trạng thái định xứ (nghĩa là không thể tham gia dẫn điện).

Chúng ta biết rằng trong lý thuyết tính độ dẫn điện của điện tử trong vật rắn (kim loại, bán dẫn), chúng ta thường dùng khái niệm quãng đường tự do trung bình ℓ_{th}, đó là quãng đường trung bình mà hạt dẫn chuyển động giữa hai lần tán xạ. Như vậy ℓ_{th} là đại lượng đặc trưng cho mức độ tán xạ gây ra bởi các thế tán xạ trong vật rắn, có thể thấy nó tỉ lệ nghịch với U_0^2. Nghĩa là khi U_0^2 tăng lên thì ℓ_{th} giảm xuống.

Quãng đường tự do trung bình chỉ còn có ý nghĩa khi ℓ_{th} có độ lớn cùng cỡ hoặc lớn hơn chu kỳ mạng, nghĩa là $\ell_{th} \geq a$.

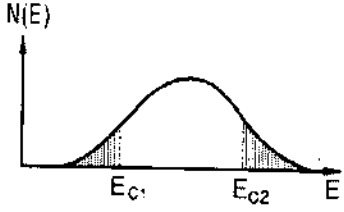
Bởi vậy điện tử chỉ có thể tham gia dẫn điện nếu tích của vectơ sóng và ℓ_{th} phải rất lớn hơn đơn vị (vì vectơ sóng K của điện tử có độ lớn vào cỡ nghịch đảo chu kỳ mạng, K ~ 1/a), nghĩa là $K\ell_{th} >> 1$.

Nếu không thỏa mãn điều kiện $K\ell_{th} >> 1$ thì khái niệm quãng đường tự do trung bình không thích hợp nữa và đó cũng là dấu hiệu cho biết trạng thái tương ứng của điện tử là trạng thái định xứ.

Như vậy cùng trong một vùng năng lượng cho phép có thể có những mức năng lượng (ở giữa vùng) ứng với các trạng thái trải rộng, nghĩa là các điện tử, ở trong các trạng thái đó (đặc trưng bởi $E(\vec{K})$) có thể tham gia quá trình dẫn điện, đồng thời cũng có thể có các trạng thái định xứ, nghĩa là các điện tử ở các trạng thái này không thể tham gia quá trình dẫn điện.

Điều quan trọng là với các vật rắn vô định hình, các trạng thái trải rộng và định xứ không cách nhau bởi một khe năng lượng cấm nào cả, mà chỉ có một mức năng lượng đặc trưng E_C như biểu diễn ở hình 11-4.

Mott và Davis đã nghiên cứu các vùng năng lượng điện tử trong vật rắn vô định hình bằng phương pháp mật độ trạng thái. Ưu điểm của phương pháp này là nó không tách biệt các trạng thái trải rộng và các trạng thái định xứ, bởi vậy thích hợp cho trường hợp vật rắn vô định hình như đã thấy từ kết quả của mẫu Anderson.



Hình 11-4: *Mật độ trạng thái trong mô hình Anderson, trong đó các trạng thái trải rộng nằm ở phần giữa vùng, các trạng thái định xứ nằm trong phần gạch gạch, E_{C1} và E_{C2} là mức năng lượng phân cách giữa các trạng thái trải rộng và định xứ.*

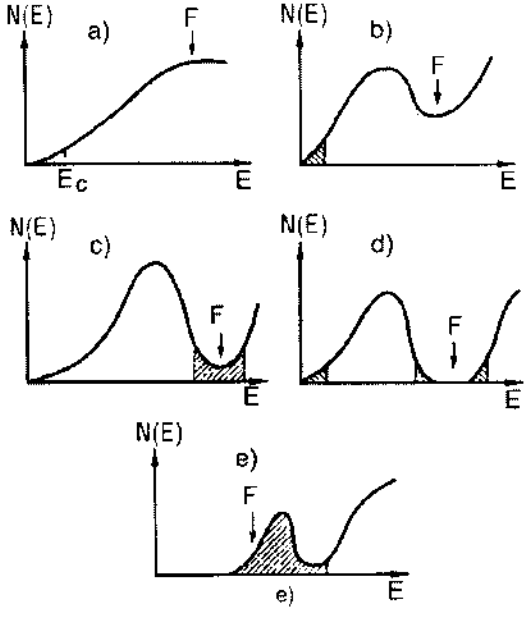
Chúng ta biết rằng trong tinh thể với gần đúng xem phổ năng lượng gần cực trị có dạng parabol: $E = \hbar^2 K^2 / 2m^*$ với mặt đẳng năng là mặt cầu ta có thể tính được mật độ trạng thái:

$$N(E) = 2\pi \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \qquad (11\text{-}10)$$

Trong trường hợp vô định hình sự phụ thuộc $E(\vec{K})$ được tính theo gần đúng bậc hai của phương pháp nhiễu loạn, $E(\vec{K})$ trở nên phức tạp hơn, mặt đẳng năng không còn là mặt cầu, mật độ trạng thái N(E) có 5 dạng khác nhau được biểu diễn ở hình 11-5:

- Hình 11-5a biểu diễn mật độ trạng thái trong trường hợp kim loại nóng chảy hoặc vô định hình;
- Hình 11-5b biểu diễn mật độ trạng thái bán kim vô định hình;
- Hình 11-5c biểu diễn mật độ trạng thái bán kim vô định hình với "chuẩn vùng cấm" sâu hơn.
- Hình 11-5d biểu diễn mật độ trạng thái trong bán dẫn hay điện môi vô định hình.
- Hình 11-5e biểu diễn mật độ trạng thái trong bán dẫn loại n pha tạp mạnh ở nhiệt độ thấp.

Trong các trường hợp kể trên F là mức Fermi ở 0K.



Hình 11-5: *Mật độ trạng thái của các vật liệu phi tinh thể, F là mức Fermi ở 0K, các phần gạch gạch ứng với các trạng thái định xứ: a-. Kim loại lỏng hoặc vô định hình ; b- Bán kim; c- Bán kim với "chuẩn vùng cấm sâu"; d- Điện môi hoặc bán dẫn riêng; e- Bán dẫn loại n pha tạp mạnh.*

Sau khi xây dựng phương pháp xác định các dạng có thể của N(E) trong các chất rắn vô định hình, lý thuyết Mott - Davis đã chứng tỏ rằng, nếu tỷ số giữa cường độ nhiễu loạn và bề rộng năng lượng cho phép $U_0/\Delta E$ vượt quá một giá trị xác định thì các trạng thái điện tử trở

thành định xứ khi $E < E_{c1}$ hoặc $E > E_{c2}$, các trạng thái điện tử với $E_{c1} < E < E_{c2}$ là các trạng thái trải rộng.

Như vậy trong các chất bán dẫn vô định hình thực ra bề rộng vùng cấm được xác định bằng khoảng cách giữa các bờ "vùng linh động", chứ không phải bờ vùng năng lượng cho phép của điện tử.

11.3. CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

Như đã trình bày trên đây, mặc dầu trong chất rắn vô định hình không còn tính tuần hoàn (trật tự xa) nhưng vẫn còn trật tự gần và vẫn tồn tại các vùng năng lượng của điện tử trong chất rắn vô định hình.

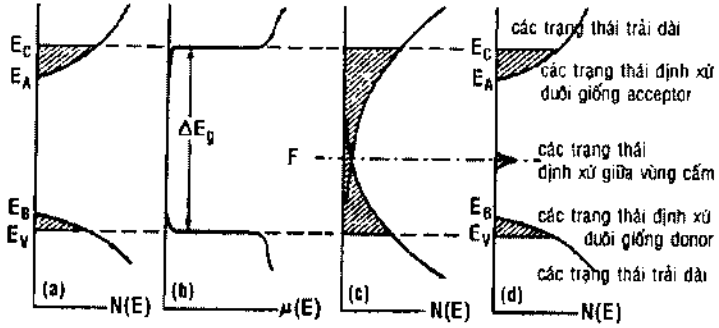
Tuy nhiên tính toán lý thuyết chứng tỏ rằng, phụ thuộc vào các nhiễu loạn của trường thế, do sự mất trật tự xa gây ra, ngay trong các vùng cho phép cũng có thể xuất hiện các trạng thái định xứ, nghĩa là trong vùng cho phép không phải mọi mức năng lượng đều ứng với trạng thái trải rộng. Áp dụng kết quả trên đây vào các chất rắn bán dẫn vô định hình, có các mẫu chủ yếu sau đây:

11.3.1. Mẫu Mott - CFO

Theo mẫu này vùng hóa trị và vùng dẫn cách nhau bởi một vùng cấm, giống như đối với tinh thể. Tuy nhiên do cấu trúc vô định hình, các trạng thái định xứ của các bờ vùng dẫn và vùng hóa trị kéo dài vào trong vùng cấm, mức Fermi, F, lui vào khoảng giữa vùng cấm.

Bờ vùng cấm được xác định không phải bằng bờ vùng hóa trị và vùng dẫn mà bằng bờ của độ linh động của các vùng tương ứng như trình bày ở hình 11-6a,b.

Cohen, Fritzsche và Ovshinsky đã đưa ra một mẫu phân bố mật độ như ở



Hình 11-6: Mật độ trạng thái (a) và bờ "vùng linh động" (b) trong bán dẫn vô định hình theo Mott, mật độ trạng thái theo mô hình CFO (c), mật độ trạng thái theo mô hình Davis-Mott (d).

hình 11-6c, trong đó vùng dẫn và vùng hóa trị có một cái đuôi là các trạng thái định xứ kéo dài vào sâu trong vùng cấm và phủ lên nhau ở giữa vùng cấm. Điện tử từ đỉnh của vùng hóa trị có thể chuyển lên các trạng thái ở đáy vùng dẫn và làm cho mức Fermi nằm trong vùng phủ lên nhau của hai vùng, như ở hình vẽ 11-6c.

11.3.2. Mẫu Davis - Mott

Davis - Mott đưa ra mẫu phân bố mật độ như ở hình 11-6d. Theo mẫu này bờ của độ linh động ở các mức E_C và E_V, nhưng các trạng thái định xứ do mất trật tự xa kéo dài đến E_A và E_B. Còn các trạng thái định xứ gây ra bởi các sai hỏng (tạp chất, nút khuyết...) hình thành một vùng hẹp (cỡ 0,1 eV) nằm gần giữa vùng cấm như ở hình 11-6d và có mật độ khá cao đủ để giữ cho mức Fermi bị ghim lại trong vùng đó trong một dải nhiệt độ khá rộng.

Mẫu này được chấp nhận như một mẫu hoàn thiện tổng quát nhất, bao gồm: các trạng thái trải dài với năng lượng lớn hơn E_C (như trong vùng dẫn của tinh thể), các trạng thái định xứ đuôi giống acceptor, các trạng thái định xứ đuôi giống donor) các trạng thái trải dài với năng lượng nhỏ hơn E_v (như trong vùng hoá trị của tinh thể), các trạng thái định xứ giữa vùng cấm.

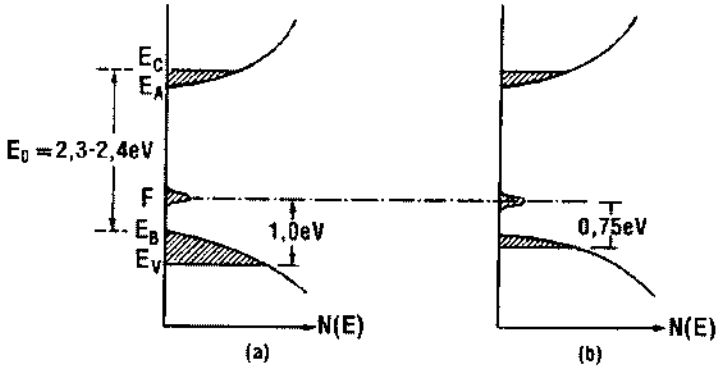
Mô hình này giải thích độ truyền qua khá cao của nhiều loại thủy tinh đối với bức xạ có bước sóng dài hơn bước sóng ngưỡng hấp thụ cơ bản.

Mật độ trạng thái cao tại mức Fermi đã được chứng minh bằng thực nghiệm về độ dẫn của vật rắn vô định hình trong trường xoay chiều, độ dẫn một chiều ở nhiệt độ thấp...

11.3.3. Mẫu Marshall - Owen

Mẫu này đưa ra chủ yếu để giải thích các tính chất của lớp bán dẫn vô định hình kiểu As_2Se_3 cũng như ảnh hưởng của sự pha tạp chất Ag vào As_2Se_3. Hình 11-7a biểu diễn mật độ trạng thái trong As_2Se_3 không pha tạp, hình 11-7b biểu diễn mật độ trạng thái trong $As_2Se_3Ag_{0,05}$. Ở đây người ta cho rằng vùng trạng thái định xứ bị thu hẹp lại do tác dụng của Ag làm thay đổi cấu trúc của vô định hình, tựa hồ như làm giảm sự nhiễu loạn. Mức Fermi trong trường hợp này được xác định bởi vùng trạng thái định xứ liên quan đến các sai hỏng (các trạng thái định xứ giữa vùng cấm).

Tùy theo các cấu hình của cấu trúc vô định hình còn có thể đưa ra nhiều cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn vô định hình, chúng có thể dẫn đến nhiều tính chất đặc thù của vật liệu này.



Hình11-7: Mật độ trạng thái trong As_2Se_3 : a- không pha tạp, b- có pha tạp Ag.

Các phương pháp mô phỏng hiện nay kết hợp với các phương tiện tính toán hiện đại cho phép xác định các dạng vùng năng lượng của vật liệu vô định hình phù hợp với các kết quả thực nghiệm.

11.4. ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

11.4.1. Cơ chế dẫn điện

Với mô hình mật độ trạng thái và độ linh động trên đây, trong bán dẫn vô định hình có thể có ba cơ chế dẫn điện sau đây:

1. Dẫn điện do hạt dẫn chuyển mức vượt qua các bờ linh động (mobility shoulders) vào các trạng thái không định xứ, hay các trạng thái trải rộng. Nếu hạt dẫn cơ bản là lỗ trống, ta có thể viết:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{(F - E_v)/kT\} \qquad (11\text{-}11)$$

trong đó thông số σ_0 cho bởi biểu thức:

$$\sigma_0 = \frac{0,06\,e^2}{\hbar a_E} \qquad (11\text{-}12)$$

Đối với bán dẫn vô định hình có số phối vị bằng 6, a_E là thông số thể hiện ảnh hưởng của sự thăng giáng thế năng trong chất rắn vô định hình lên mật

độ trạng thái, được lấy bằng 4 Å ; ta có $\sigma_o = 350\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Trong phần lớn các bán dẫn vô định hình, σ_o có giá trị từ 100 đến 500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Biểu thức khác của σ_o là:

$$\sigma_o = eN(E_v)kT\mu_o \qquad (11\text{-}13)$$

trong đó μ_o là độ linh động ứng với mức cơ bản của hạt dẫn, nó biến thiên nghịch đảo với nhiệt độ T, bởi vậy σ_o không phụ thuộc nhiệt độ. Do đó ta thấy đường biểu diễn ln(σ) theo 1/T sẽ là một đường thẳng.

2. Độ dẫn điện liên quan đến các hạt dẫn chuyển mức đến các trạng thái định xứ ở gần bờ vùng năng lượng, ví dụ gần E_A, E_B, ta cũng giả thiết rằng hạt dẫn cơ bản là lỗ trống, khi đó độ dẫn do cơ chế nhảy cóc được cho bởi biểu thức:

$$\sigma = \sigma_1 \exp[-(F - E_B + \Delta E_1)/kT] \qquad (11\text{-}14)$$

trong đó ΔE_1 là năng lượng kích hoạt các bước nhảy của hạt dẫn (định xứ), E_B là năng lượng ở bờ vùng. Giá trị của σ_1 nhỏ hơn σ_o từ $10^2 \div 10^4$ lần là do vừa giảm mật độ trạng thái, vừa giảm độ linh động tương ứng. Ta cũng có quan hệ tuyến tính giữa ln(σ) và 1/T.

3. Độ dẫn điện liên quan đến quá trình nhảy cóc (hay hiệu ứng đường ngầm) giữa các trạng thái định xứ gần mức F.

Quá trình này tương tự như quá trình dẫn điện do các trạng thái định xứ trong các bán dẫn pha tạp rất mạnh, ta có thể viết:

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\Delta E_2 / kT) \qquad (11\text{-}15)$$

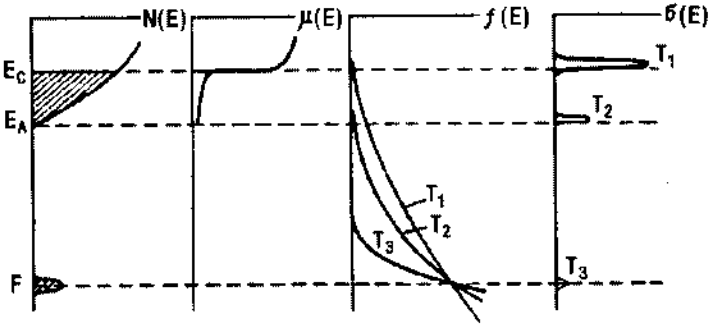
trong đó σ_2 cùng cỡ với σ_1 ($\sigma_1 \approx \sigma_2$), còn năng lượng kích hoạt nhảy cóc của hạt dẫn ΔE_2 xấp xỉ 1/2 bề rộng của vùng năng lượng hẹp do sai hỏng gây nên. Sự phụ thuộc của ln(σ) vào 1/T cũng có dạng đường thẳng nếu σ_2 và ΔE_2 không phụ thuộc nhiệt độ.

Sự phụ thuộc ln(σ) vào 1/T sẽ là đường thẳng chỉ khi độ dẫn chủ yếu là do chuyển mức (nhảy cóc) xảy ra giữa các mức định xứ cạnh nhau. Ở khu vực nhiệt độ thấp, ta có $\ln(\sigma) = A - B\,T^{-1/4}$ là phù hợp với thực nghiệm vì lúc đó vai trò đi ngầm giữa các mức định xứ trở nên quan trọng. Độ dẫn toàn phần bao gồm tất cả các cơ chế có thể biểu diễn như là tích phân theo tất cả các

trạng thái có thể. Với các trạng thái nằm cao hơn mức Fermi ta có thể dùng phân bố Boltzmann và công thức độ dẫn điện có dạng:

$$\sigma = e\int N(E)\mu(E)f(E)dE \qquad (11\text{-}16)$$

trong đó $f(E) = e^{-(E-F)/kT}$ là hàm phân bố Boltzmann.



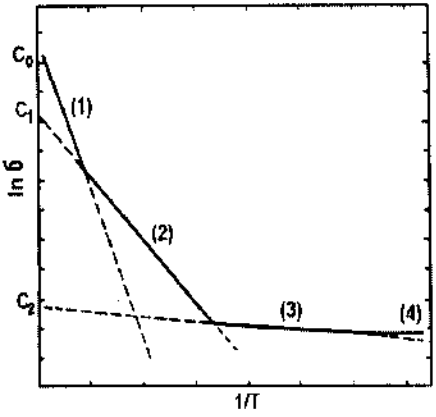
Hình 11-8: *Sơ đồ biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến các cơ chế dẫn điện trong bán dẫn vô định hình $\sigma(E) = eN(E).\mu(E).f(E)$; $T_1 > T_2 > T_3$.*

Trên hình 11-8 biểu diễn sự thay đổi N(E), μ(E) và f(E) theo E với năng lượng E lớn hơn F Từ đây thấy rõ cách thức σ(E) thay đổi theo năng lượng E.

Trên hình 11-9 biểu diễn sự phụ thuộc ln(σ) theo 1/T, trên đó ghi rõ từng đường thẳng thuộc về các cơ chế (1) (2) (3). Nếu mật độ trạng thái sai hỏng cao thì cơ chế (2) sẽ không đáng kể trong một vùng nhiệt độ nào cả, khi đó độ dẫn từ vùng nhiệt độ của cơ chế (1) chuyển thẳng sang cơ chế thứ (3).

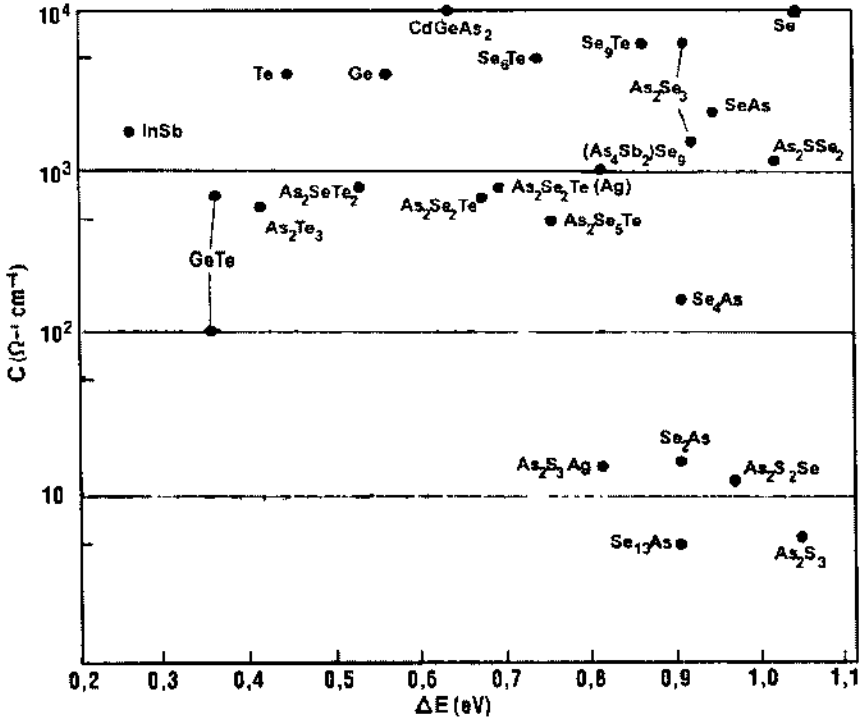
Ở nhiệt độ phòng (20°C) nói chung độ dẫn σ của các bán dẫn vô định hình có thể viết bằng biểu thức:

$$\sigma = C.\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (11\text{-}17)$$



Hình 11-9: *Sự phụ thuộc ln(σ) vào 1/T theo các cơ chế khác nhau: a- cơ chế (1), b- cơ chế (2), c- cơ chế (3).*

trong đó C và ΔE là hai thông số đặc trưng cho mỗi bán dẫn, trên hình 11-10 mỗi điểm trên sơ đồ đặc trưng cho hai giá trị C và ΔE ứng với một bán dẫn có ký hiệu ghi ở bên cạnh. Tuy nhiên chưa tìm ra một quy luật nào chi phối giá trị C và ΔE.



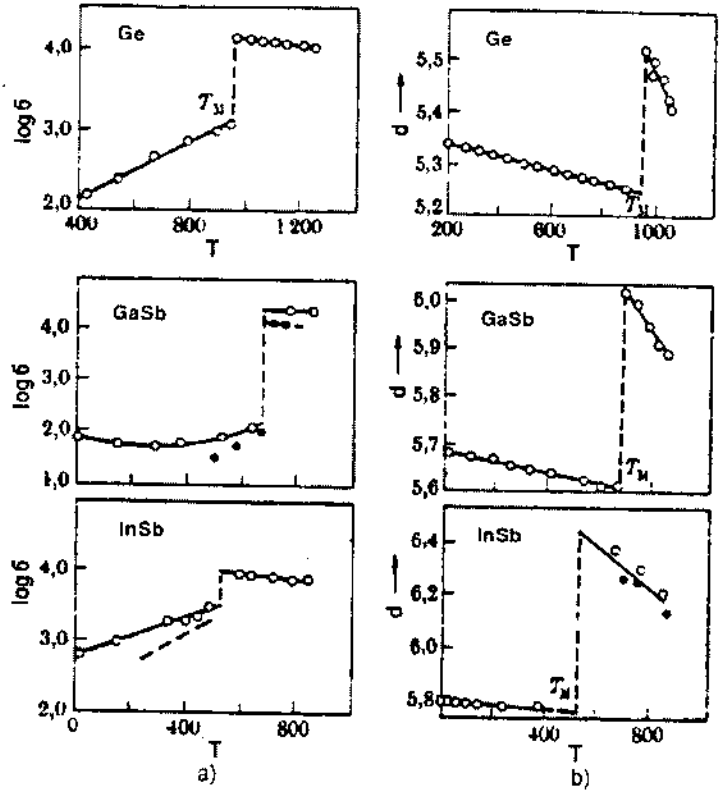
Hình 11-10: *Giá trị C và ΔE với bán dẫn vô định hình có độ dẫn gần nhiệt độ phòng biểu diễn bằng công thức $\sigma = C.\exp(-\Delta E/kT)$.*

11.4.2. Độ dẫn gần điểm nóng chảy

Bây giờ chúng ta xét độ dẫn của bán dẫn không trật tự tại điểm nóng chảy. Về mặt này người ta phân biệt hai nhóm vật liệu:

a- Các vật liệu không phải là thủy tinh không thể chế tạo bằng cách nóng chảy - nguội nhanh, như các chất: Ge, Te, $A^{III}B^{V}$, ở trạng thái lỏng là kim loại thì độ dẫn điện tăng đột biến khi đi qua điểm nóng chảy như trên hình 11-11a.

Trong các vật liệu này khối lượng riêng cũng tăng đột biến khi đi qua điểm nóng chảy như trên hình 11-11b, số phối vị cũng thay đổi khi đi từ thể rắn sang thể lỏng.



Hình 11-11: *Bước thay đổi đột ngột của độ dẫn a) và mật độ b) trong một số chất vô định hình phi thuỷ tinh tại điểm nóng chảy.*

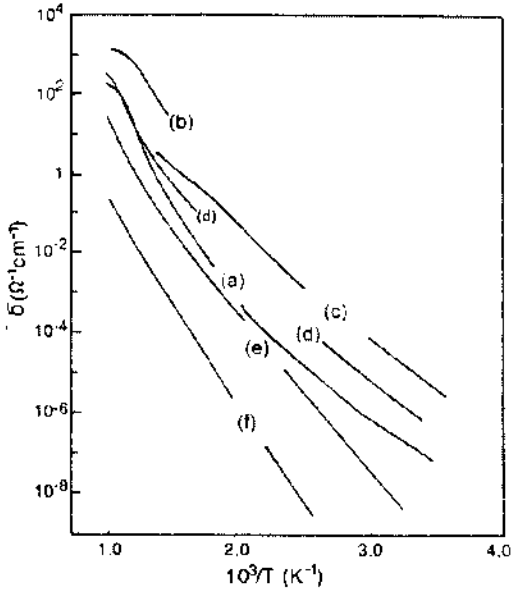
b- Các vật liệu thủy tinh bán dẫn, là bán dẫn vô định hình có thể chế tạo bằng phương pháp nóng chảy - nguội nhanh loại này có thể chia làm hai phân nhóm:

- Phân nhóm thứ nhất là các thủy tinh bền, nó không bị tinh thể hóa khi nung nóng từ từ.

- Phân nhóm thứ hai là các thủy tinh khi nung nhanh nó không bị tinh thể hóa nhưng sẽ tinh thể hoá khi nung từ từ.

Tuy nhiên trong cả hai phân nhóm này hiện tượng lưu giữ tính bán dẫn trong thể lỏng hình như là giống nhau. Đối với các thủy tinh bán dẫn nói chung thì dạng phụ thuộc ln(σ) theo 1/T không có thay đổi đột biến khi đi qua điểm nóng chảy, tuy nhiên ở thể lỏng có thể có độ dốc cao hơn. Điều này có nghĩa là trong thể lỏng bề rộng vùng cấm (nếu còn có thể nói đến đại lượng này) thì hình như nhỏ hơn trong thể rắn và có thể tiến đến không ở nhiệt độ cao.

Trên hình 11-12 biểu diễn đường ln(σ) = f(1/T) của một số thủy tinh bán dẫn.



Hình 11-12: *Bước thay đổi đột ngột của độ dẫn theo nhiệt độ của một vài thuỷ tinh chalcogen ở thể rắn và thể lỏng: a- $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$, b- As_2Te_3, c- $As_2S_3Tl_2Te$, d- As_2SeTe_2, e- As_2Se_2Te, f- As_2Se_3.*

11.4.3. Độ linh động cuốn

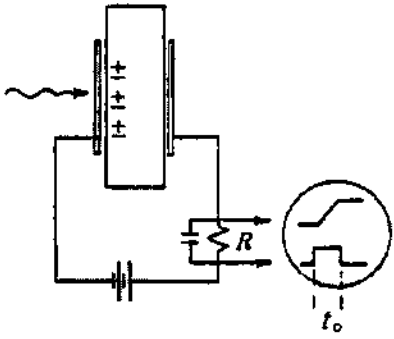
Một trong những cách gián tiếp để xác định xem có tồn tại hay không các trạng thái định xứ ở gần các cực trị của vùng dẫn và vùng hóa trị là sử dụng sự phun hạt dẫn từ một điểm của mẫu và xác định thời gian dịch chuyển τ_t đến một điểm ở khoảng cách d, dưới tác dụng của điện trường $\vec{\mathcal{E}}$. Độ linh động cuốn được xác định bởi công thức:

$$\mu = \frac{d}{\varepsilon\tau_t} \qquad (11\text{-}18)$$

Nếu thời gian hồi phục Maxwell (thời gian hồi phục điện môi bằng 10^{12} ρε/4π, với ρ điện trở suất, ε hằng số điện môi của vật liệu) mà các hạt dẫn trên liên quan đến nhỏ hơn τ_t thì hạt dẫn dư sẽ nhanh chóng được che chắn bởi hạt dẫn ngược dấu, cho nên sự trung hòa về điện vẫn được duy trì.

Vì điều kiện đó nên chúng ta chỉ có thể đo được độ linh động cuốn của hạt dẫn không cơ bản (thiểu số). Phép đo độ linh động cuốn được thực hiện trong các vật liệu có điện trở suất cao ($\rho > 10^7$ Ωcm), trong đó hạt dẫn dư trong quá trình di chuyển không bị bao vây bởi một "làn mây" các hạt dẫn trái dấu. Quá trình di chuyển của cả điện tử và lỗ trống đều có thể quan sát bằng cách chọn điện áp phân cực thích hợp. Trên hình 11-13 trình bày một sơ đồ đo độ linh động cuốn. Lớp mỏng bán dẫn (bề dày cỡ 50 μm) được chế tạo giữa hai điện cực phẳng (giống kiểu bánh kẹp - sandwich). Cực dẫn điện trong suốt (hay bán trong suốt) để có thể chiếu ánh sáng vào mẫu qua điện cực này, thực hiện quá trình quang phát sinh hạt dẫn (optical injection). Các hạt dẫn có thể được phun vào bằng xung điện với độ dài thời gian xung nhỏ hơn τ_t hoặc bằng xung sáng hay chùm điện tử.

Nếu điện lượng phun vào được duy trì nhỏ hơn C_SV (C_S -điện dung lớp mỏng, V - điện áp phân cực trên mẫu) thì điện trường trong mẫu có thể xem là không đổi trong quá trình di chuyển của hạt dẫn.



Hình 11-13: Sơ đồ đo độ linh động cuốn của bán dẫn vô định hình.

Thời gian để điện tích được phun vào di chuyển đến điện cực đối diện được xác định bằng cách quan sát sự di chuyển của xung dòng dạng vuông, hoặc sự di chuyển của xung điện tích dạng nghiêng, trong cách đầu $CR << \tau_t$, trong cách thứ hai $CR >> \tau_t$.

Một điều rất quan trọng là phải biết chắc rằng có thể xác định được chính xác thời gian di chuyển hạt dẫn, điện trường và bề dày mẫu được chọn là thích hợp với phép đo. Nói chung phép đo khó thực hiện nếu xung điện tích phun vào bị nhoè ra trong quá trình dịch chuyển, do sự khuếch tán hoặc do quá trình bắt hạt dẫn và giải phóng hạt dẫn thường là ngẫu nhiên. Các tâm bắt nông có thời gian thả hạt dẫn ngắn hơn thời gian di chuyển làm cho độ linh động cuốn nhỏ hơn độ linh động dẫn (độ linh động vi mô).

Nếu tồn tại các tâm bắt sâu thì hạt dẫn có thể bị bắt giữ trong khi di chuyển và bị mất. Trong trường hợp đó dạng xung bị sai lệch và khó đo thời gian di chuyển.

Khi độ linh động cuốn μ_D bị giới hạn bởi các bẫy nông thì nó bị giảm xuống so với độ linh động dẫn μ_o bởi phần thời gian mà hạt dẫn tồn tại trong vùng cho phép (đối với bán dẫn vô định hình là trong vùng linh động) bị giảm xuống, vì vậy ta có:

$$\mu_D = \mu_o \left(\frac{n_o}{n_o + n_t}\right) \qquad (11\text{-}19)$$

trong đó n_o và n_t là nồng độ hạt dẫn trong vùng cho phép và trong bẫy tương ứng.

Giả sử có sự phân bố cân bằng giữa các hạt dẫn tự do và hạt dẫn bị bắt trong thời gian di chuyển, sự phân bố tuân theo định luật thống kê.

Giả sử trong bán dẫn tinh thể ở mức năng lượng cách phía dưới bờ vùng cho phép một khoảng ΔE_t có mật độ trạng thái tâm bắt là N_t, ta có:

$$\mu_D = \mu_o \left\{1 + \frac{N_t}{N_c}.\exp(\Delta E_t / kT)\right\}^{-1} \qquad (11\text{-}20)$$

Nếu tính gần đúng ta có:

$$\mu_D \approx \mu_o \frac{N_c}{N_t}.\exp(-\Delta E_t / kT) \qquad (11\text{-}21)$$

ở đây N_c là mật độ trạng thái hiệu dụng của vùng cho phép.

Nếu vẽ đồ thị $\ln(\mu_D)$ theo $1/T$ thì độ dốc của đường thẳng sẽ cho ta độ sâu của ΔE_t của các bẫy hạt dẫn. Nếu biết μ_o và N_c thì điểm cắt với trục tung cho ta mật độ trạng thái tâm bắt. Tuy nhiên trong thực tế ta thường gặp trường hợp khi N_t , trạng thái phân bố gần như đồng đều trong khoảng năng lượng từ bờ vùng cho phép đến độ sâu ΔE_t. Trong trường hợp đó dễ dàng thấy rằng:

$$\mu_D = \mu_o.\ (N_c/N_t).\ (\Delta E_t / kT)\ \exp\ (-\Delta E_t/kT) \qquad (11\text{-}22)$$

Trong các bán dẫn vô định hình, nếu mật độ các mức định xứ cũng tăng tuyến tính với khoảng cách năng lượng đến bờ của vùng định xứ thì có thể chứng minh độ linh động cuốn cũng có dạng tương tự:

$$\mu_D = \mu_o \frac{\Delta E}{kT} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \qquad (11\text{-}23)$$

trong đó ΔE là khoảng cách năng lượng tính từ bờ của vùng mật độ trạng thái định xứ. Trong trường hợp này ta cũng sẽ có quan hệ tuyến tính giữa $\ln(\mu_o)$ và t/τ. Kết quả này đã được thực nghiệm xác nhận ở nhiều vật liệu vô định hình, tuy nhiên, vì tính đa dạng của cấu trúc vùng trạng thái định xứ, nên sự phụ thuộc $\ln(\mu_D)$ vào nhiệt độ cũng rất đa dạng và phụ thuộc vào khoảng nhiệt độ. Ví dụ, đối với màng a-Si, $\ln(\mu_D)$ có dạng tuyến tính, nhưng đến khoảng nhiệt độ T = 200K thì lại có sự thay đổi độ dốc.

11.4.4. Độ dẫn trong trường biến thiên của bán dẫn vô định hình

Cũng giống như khi xét độ dẫn tĩnh, chúng ta sẽ xem xét ba cơ chế dẫn điện, nghĩa là ba loại hạt dẫn:

(1) Với các hạt dẫn tự do ứng với các trạng thái không định xứ (trải rộng) ở gần E_c và E_v, ta có biểu thức như trong tinh thể:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (11\text{-}24)$$

trong đó $\sigma(0)$ là độ dẫn ứng với trường tĩnh ($\omega = 0$), τ là thời gian hồi phục . Vì hạt dẫn tự do có thời gian hồi phục rất ngắn ($\tau \approx 10^{-15}$s) nên chỉ với tần số cao ($\nu = 10^{15}$ Hz) thì mới thấy rõ sự phụ thuộc của τ theo ω. Còn với tần tố thấp như tần số thuộc dải sóng vô tuyến ($\nu = 10^7$ Hz) thì sẽ không thấy rõ sự phụ thuộc của τ và ω.

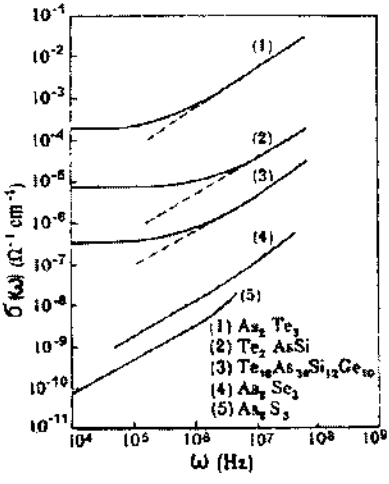
(2) Với các hạt dẫn kích thích từ trạng thái định xứ ở gần các bờ vùng năng lượng (các trạng thái đuôi) và tham gia dẫn điện bằng cơ chế nhảy cóc, thì độ dẫn sẽ phụ thuộc vào ω theo dạng $\omega.(\ln[\nu_{phon}(\omega)]^4$; nghĩa là xấp xỉ $\omega^{0,8}$ khi $\omega << \nu_{phon}$; ν_{phon} là tần số của dao động phonon đặc trưng trong bán dẫn vô định hình.

(3) Với các hạt dẫn kích thích từ các trạng thái định xứ lân cận F gần giữa vùng cấm và tham gia dẫn điện bằng cơ chế nhảy cóc, Davis và Mott tìm được biểu thức:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3}\pi e^2 kT[N(F)]^2 \beta\omega\left[\ln\left(\frac{\nu_{phon}}{\omega}\right)\right]^4 \qquad (11\text{-}25)$$

trong đó β là một thông số phụ thuộc vào cấu hình trật tự gần của chất bán dẫn vô định hình mà không phụ thuộc vào tần số ω. Ở đây ta thấy sự phụ thuộc ω của độ dẫn trong trường hợp này cũng giống như trong trường hợp (2).

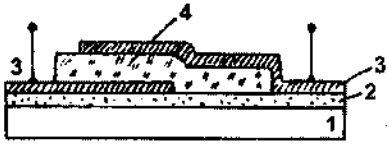
Trên hình 11-14 biểu diễn sự phụ thuộc tần số của độ dẫn đối với một số thủy tinh bán dẫn loại chalcogen. Từ đồ thị chúng ta thấy khi tần số lớn hơn MHz thì độ dẫn ~ $\omega^{0,8}$. Ta thấy độ dẫn dạng này ít phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ta có thể xem đó là trường hợp thuộc cơ chế (3) trên đây.



Hình 11-14: Sự phụ thuộc vào tần số của độ dẫn của một số thuỷ tinh chalcogen.

11.4.5. Hiệu ứng đảo và hiệu ứng nhớ trong màng mỏng bán dẫn vô định hình

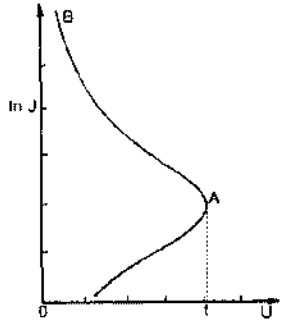
Đầu tiên Ovshinsky và sau đó nhiều người khác nghiên cứu phát hiện thấy trong các màng mỏng bán dẫn vô định hình mà điển hình là các màng mỏng thủy tinh chalcogen (As_2Se_3, As_2Te_3, As_2S_3,...) có hiện tượng đảo và hiện tượng nhớ, tồn tại và lặp lại nhiều lần ổn định (có khi lặp lại đến 10^6 lần mà vật liệu vẫn không bị phá hủy). Để làm thí nghiệm người ta thường chế tạo mẫu đo có cấu hình gồm lớp màng mỏng thủy tinh bán dẫn (gọi là vật liệu Ovonic) kẹp giữa hai điện cực như trên hình 11-15 (tất cả trên một giá đế). Khi tác dụng điện thế V giữa hai điện cực, đặc tuyến I-V có thể có dạng như trên hình 11-16.



Hình 11-15: Sơ đồ mẫu đo hiệu ứng đảo (switching) trong bán dẫn vô định hình:
1- đế, 2- lớp cách điện, 3- lớp kim loại làm điện cực, 4- bán dẫn vô định hình.

Trên hình 11-16 ta thấy khi V tăng lên quá một giá trị tới hạn V_1 (với điện trường khoảng 10^5 V/cm) thì phần tử ovonic chuyển từ trạng thái điện trở cao (A) sang trạng thái điện trở thấp (B) tức là từ dòng điện thấp đến dòng

điện cao một cách đột biến mà lại ứng với hiệu điện thế thấp hơn, nghĩa là ứng với đoạn AB có điện trở vi phân âm. Sự biến đổi đột ngột đó gọi là hiệu ứng đảo, đảo từ trạng thái ngắt (off) sang trạng thái thông điện (on). Khi đã tới B phải giữ điện thế để cho dòng điện được duy trì ở trạng thái thông điện (cỡ 1V và 0,2 ÷ 0,5 mA). Nếu giảm điện áp hoặc dòng điện cần thiết đó thì trạng thái thông điện sẽ mất đi và trở về trạng thái ngắt. Ngoài ra còn có thể gặp một loại đặc tuyến V-A khác của hiệu ứng đảo. Ở đây ngay cả khi ta giảm điện áp xuống gần bằng không, trạng thái thông điện vẫn được duy trì và ta gọi hiệu ứng này là hiệu ứng nhớ. Muốn cho nó trở về trạng thái ngắt thì phải "xóa" bằng một xung có điện áp phân cực ngược lại. Các linh kiện này thường có điện trở ở trạng thái ngắt vào khoảng 10^5 - 10^7 Ω ở 300K. Thời gian đảo thường rất nhanh cỡ ≤ 10^{-10}s. Những quá trình điện tử xảy ra trong bán dẫn vô định hình dẫn đến các hiệu ứng đảo và hiệu ứng nhớ đã được nhiều công trình nghiên cứu đề cập đến.



Hình 11-16: Đặc tuyến V-A trong phần tử ovonic với phần điện trở vi phân âm.

Đã có nhiều cơ chế được đưa ra để giải thích nhưng chưa có cơ chế nào bao quát được các hiện tượng đảo và nhớ rất đa dạng đã phát hiện ra. Mott giải thích hiện tượng đó như sau: Khi điện trường đủ lớn các điện tử được gia tốc nhận được năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng trao cho mạng (làm phát sinh các phonon), khi đó điện tử có thể kích hoạt các điện tử khác tham gia các quá trình dẫn và hình thành một plasma dẫn điện được duy trì gần điện cực. Do đó có sự đảo sang trạng thái thông điện. Để đánh giá điện thế tới hạn ta có thể dùng biểu thức:

$$e\mu\mathcal{E}_t^2 = \hbar\omega_{phon}^2$$

trong đó $\hbar\omega_{phon}$ là năng lượng của phonon khoảng 3.10^{-2} eV, độ linh động của điện tử $\mu = 3$ cm^2/V.s, ta tìm thấy $\mathcal{E}_t \approx 3.10^5$ V/cm.

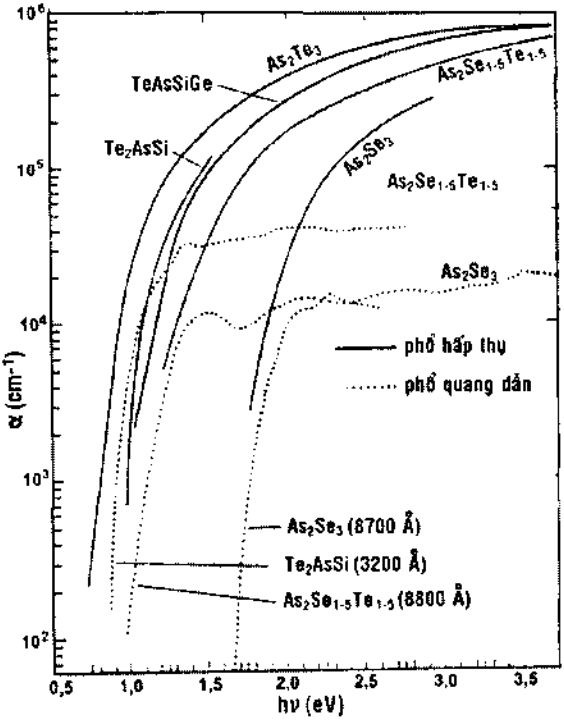
11.5. TÍNH CHẤT QUANG CỦA BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

Tính chất quang của bán dẫn vô định hình có những đặc điểm khác với bán dẫn tinh thể là do trong cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn vô định hình xuất hiện các trạng thái định xứ ở bờ các vùng dẫn, vùng hóa trị và có thể ở gần mức Fermi (giữa vùng cấm).

11.5.1. Độ quang dẫn và hiệu suất lượng tử

Hiệu ứng quang dẫn ở trong bán dẫn vô định hình cũng rất mạnh như trong bán dẫn tinh thể, tuy nhiên nó cũng có một số đặc điểm sau đây:

- Khác với bán dẫn tinh thể, khi mà độ quang dẫn thường đạt giá trị cực đại sau ngưỡng hấp thụ riêng và giảm xuống khá dốc khi năng lượng photon tăng lên, trong bán dẫn vô định hình độ quang dẫn sau ngưỡng hấp thụ riêng vẫn tiếp tục tăng lên giống như phổ hấp thụ khi năng lượng photon tăng lên thể hiện trên hình 11-17. Điều này nói lên rằng quá trình tái hợp bề mặt trong bán dẫn vô định hình không mạnh như trong bán dẫn tinh thể so với tái hợp trong khối.



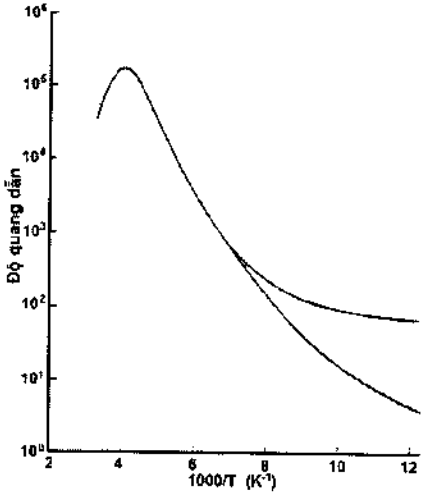
Hình 11-17: Phổ quang dẫn (đường đứt nét) và phổ hấp thụ (đường liền nét) của một số màng chalcogen ở nhiệt độ phòng.

- Sự phụ thuộc độ quang dẫn vào nhiệt độ của một số bán dẫn vô định hình có hệ số hấp thụ ánh sáng cao thường có một cực đại như ở hình 11-18 đối với hợp kim chalcogen loại $As_{45}Te_{30}Si_{11}Ge_{11}P_3$. Để giải thích hiện tượng này người ta giả thiết rằng: dòng quang dẫn tuy do các hạt dẫn ở các trạng thái trải rộng gây nên ở trong cả hai vùng nhiệt độ nhỏ hơn và lớn hơn T_{max}, nhưng cơ chế tái hợp trong hai vùng nhiệt độ đó có khác nhau. Khi nhiệt độ nhỏ hơn T_{max}, số hạt dẫn do nhiệt phát sinh nhỏ có thể bỏ qua, cơ chế tái hợp là lưỡng phân tử (bimolecular), khi nhiệt độ lớn hơn T_{max} nồng độ hạt dẫn do nhiệt phát sinh

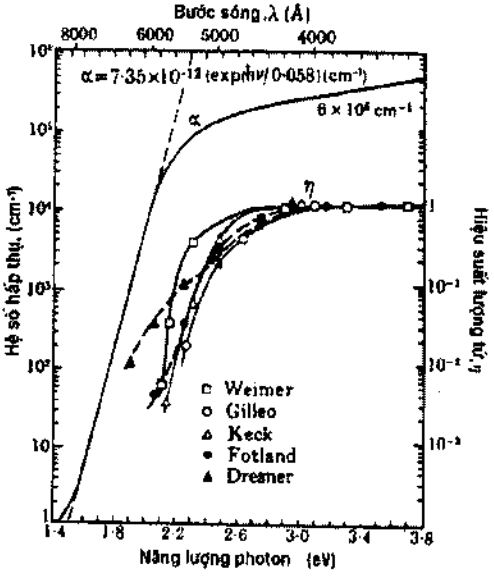
tăng mạnh và lớn hơn nồng độ hạt dẫn quang phát sinh nên cơ chế tái hợp là đơn phân tử (monomolecular).

- Hiệu suất lượng tử là số cặp điện tử-lỗ trống sinh ra khi một photon bị hấp thụ. Hiệu suất lượng tử có thể được đo trên mẫu đo kiểu bánh kẹp như ở hình 11-15 với điện trường đặt lên hai cực đủ cao để tránh cho hạt dẫn khỏi bị bắt bởi các tâm sâu.

Kết quả đo hiệu suất lượng tử đối với Se và As_2Se_3 cho thấy hiệu suất lượng tử phụ thuộc vào năng lượng photon, nhiệt độ, điện trường (khi điện trường không cao) chỉ đạt đến giá trị 1 là cao nhất. Trên hình 11-19 biểu diễn hiệu suất lượng tử từ số liệu của một số tác giả và hệ số hấp thụ trong selen vô định hình ở nhiệt độ phòng. Chúng ta rất khó xác định đâu là bờ hấp thụ, nhưng rõ ràng rằng ở giá trị hν = 2,1 eV, hệ số hấp thụ là khá lớn nhưng hiệu suất lượng tử giảm xuống rất nhỏ và chỉ đạt đến giá trị bão hòa bằng 1 khi hν > 3 eV. Người ta giải thích khoảng "cấm" giữa hệ số hấp thụ và hiệu suất lượng tử bằng giả thiết có sự hấp thụ exiton ở bờ hấp thụ riêng.



Hình 11-18: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ quang dẫn của màng $As_{45}Te_{30}Si_{11}Ge_{11}P_3$.

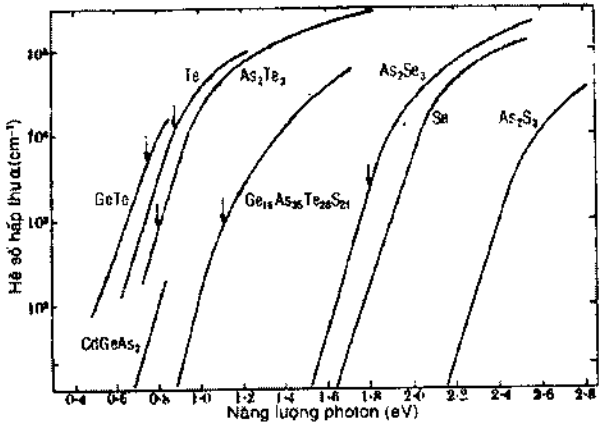


Hình 11-19: Phổ hấp thụ và phổ hiệu suất lượng tử η của selen vô định hình gần bờ hấp thụ cơ bản.

Trong một số vật liệu chalcogenua, trong trường hợp điện trường lớn, người ta có thể xác định được hiệu suất lượng tử η lớn hơn 1 bởi hiện tượng ion hóa do va chạm.

11.5.2. Dạng phổ hấp thụ ở gần bờ hấp thụ cơ bản

Quá trình hấp thụ sóng điện từ của bán dẫn vô định hình cũng tương tự như trong bán dẫn tinh thể. Khi năng lượng photon còn nhỏ thì hấp thụ chủ yếu xẩy ra do các chuyển mức trong vùng hoặc các mức định xứ gần vùng cho phép với vùng cho phép. Khi năng lượng photon tương ứng với bề rộng vùng cấm thì hệ số hấp thụ đột ngột tăng lên. Dạng phổ hấp thụ ở gần bờ hấp thụ cơ bản trong bán dẫn vô định hình bị chi phối bởi nhiều yếu tố giống như trong bán dẫn tinh thể, ví dụ như chuyển mức thẳng, chuyển mức xiên, chuyển mức được phép hay chuyển mức cấm, kích thích exiton...



Hình 11-20: Phổ hấp thụ gần bờ cơ bản của một số bán dẫn vô định hình.

Trên hình 11-20 biểu diễn các đường cong phổ hấp thụ thực hiện gần bờ hấp thụ cơ bản của một số chất bán dẫn. Nói chung ở gần bờ hấp thụ, hệ số hấp thụ tuân theo quy luật Urbach, được thể hiện bằng công thức sau:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\{\gamma(\hbar\omega - \Delta E_g)/kT\} \qquad (11\text{-}26)$$

11.6. MỘT SỐ BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH THÔNG DỤNG

11.6.1. Silic vô định hình

Các lớp silic vô định hình có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp: bốc bay trong chân không, phương pháp phún xạ trong argon (sputtering in argon), tuy nhiên phương pháp có hiệu quả nhất là phương pháp phóng điện trong

khí kém (glow discharge). Phương pháp phóng điện trong khí kém thường dùng hiện tượng phóng điện cao tần (1 MHz) trong hỗn hợp khí H_2 và SiH_4. Tính chất của a-Si thu được phụ thuộc mạnh vào các thông số công nghệ.

Cấu trúc của a-Si được nghiên cứu bằng cách xác định hàm phân bố xuyên tâm. Trên hình 11-21 biểu diễn hàm phân bố xuyên tâm của a-Si và tinh thể silic xác định từ số liệu phân tích nhiễu xạ điện tử. Từ đây có thể rút ra một số nhận xét:

- Theo cực đại thứ 1, ta tính được khoảng cách nguyên tử là 2,35 Å và số phối vị bằng (4,0 ± 0,1) giống nhau cho cả a- Si và Si tinh thể.

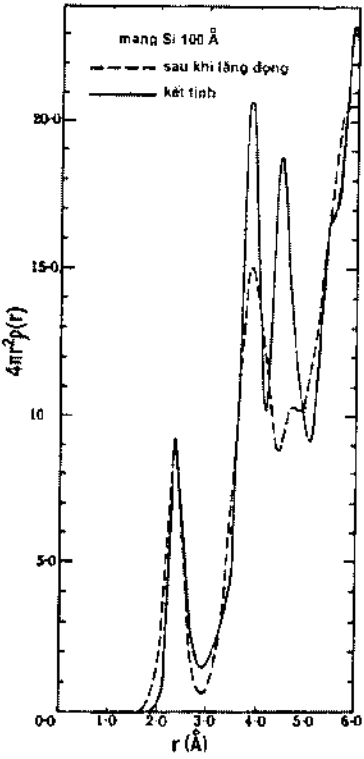
- Theo cực đại thứ 2, ta tính được khoảng cách nguyên tử và số phối vị tương ứng bằng 3,86 Å và (11,6 ± 0,5) gần như nhau cho cả a-Si và silic tinh thể.

- Nhưng cực đại thứ 3 có ở màng Si tinh thể thì hầu như biến mất ở màng a-Si.

- Tính chất điện của a-Si: sự phụ thuộc điện trở suất vào nhiệt độ của silic được trình bày ở hình 11-22, nói chung có thể biểu diễn bằng công thức:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \qquad (11\text{-}27)$$

Tính chất điện của silic phụ thuộc rất phức tạp vào các tham số công nghệ, như nhiệt độ đế, nhiệt độ ủ...

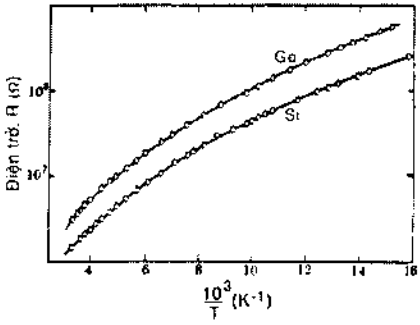


Hình 11-21: Hàm phân bố xuyên tâm của a-Si (đường đứt nét) và của Si tinh thể (đường liền nét).

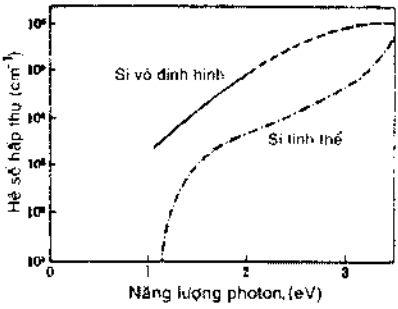
- Tính chất quang của a-Si: Bờ hấp thụ cơ bản của a-Si phụ thuộc rất mạnh vào điều kiện công nghệ chế tạo. Trên hình 11-23 biểu diễn dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của Si tinh thể và a-Si. Trên hình 11-24 biểu diễn dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của a-Si sau khi đã ủ trong hai giờ ở những nhiệt độ chỉ ra ở trên hình, màng tinh thể nhận được khi ủ ở

nhiệt độ 500 °C. Trên hình 11-25 biểu diễn dải hấp thụ cơ bản của a-Si so sánh với dải hấp thụ cơ bản của Si tinh thể. Chúng ta thấy rằng dải hấp thụ cơ bản của a-Si có ngưỡng hấp thụ ứng với năng lượng photon thấp hơn và thay đổi một cách đơn giản hơn so với silic tinh thể.

Những tính chất điện và tính chất quang của a-Si nói chung phù hợp với cách giải thích chung đối với bán dẫn vô định hình đã trình bày trên đây.



Hình 11-22: *Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện trở suất của màng silic vô định hình và germani vô định hình.*

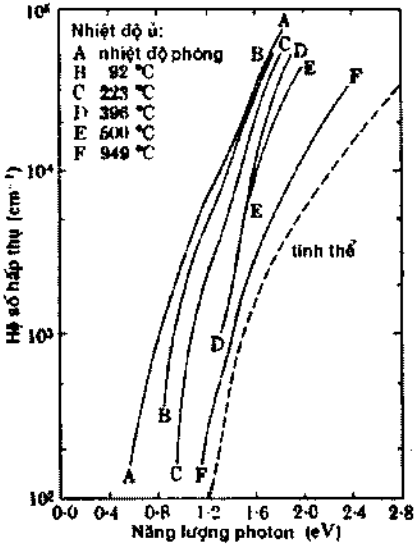


Hình 11-23: *Dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của a-Si và Si tinh thể.*

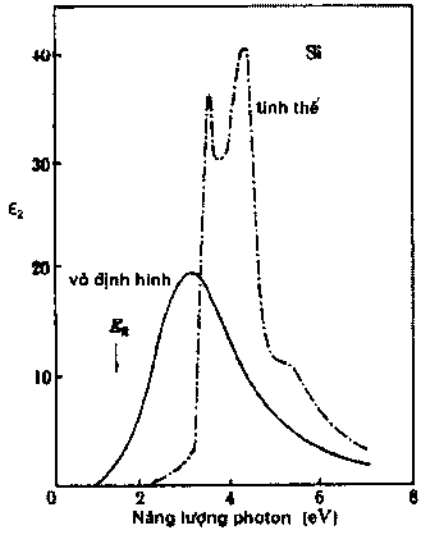
- Bằng phương pháp phóng điện khí kém trong hỗn hợp hơi H_2 và SiH_4 thường thu được các màng silic vô định hình ngậm hydro (hydrogenated a-Si) ký hiệu là a-Si: H. Trong các màng này nguyên tử hydro có liên kết hóa học với các nguyên tử silic theo kiểu (≡ S:H), nghĩa là một nguyên tử silic liên kết với 3 nguyên tử silic trong mạng tứ diện và một nguyên tử hydro bằng một đôi điện tử dùng chung ký hiệu bằng hai chấm. Những nguyên tử hydro còn lại không liên kết hóa học với nguyên tử silic có thể được xếp vào mặt trong của các lỗ hổng nhỏ luôn tồn tại ở trong màng a-Si, mỗi lỗ hổng có thể chứa từ 5-9 nguyên tử hydro, sự có mặt của hydro trong màng a-Si: H làm cho màng có nhiều tính chất quang và tính chất điện đặc biệt, ví dụ a-Si: H có điện trở suất tối rất cao cỡ 10^{10} Ωcm. Loại màng này có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống, ví dụ:

- Chế tạo pin mặt trời;
- Hiển thị bản phẳng;
- Các linh kiện kết nối điện tích;
- Diode phát quang;

- Cảm biến hình ảnh;
- Siêu mạng vô định hình;
- Cảm biến vị trí;



Hình 11-24: Dạng phổ hấp thụ cơ bản của màng a-Si sau khi nung hai giờ ở nhiệt độ ghi trên hình.



Hình 11-25: Phổ hấp thụ cơ bản của silic vô định hình và silic tinh thể.

- Chế tạo các photoreceptor;
- Chế tạo các transitor màng mỏng.

Một số ưu điểm quan trọng của silic vô định hình là:

- Có thể chế tạo những tấm có kích thước lớn sử dụng trong lĩnh vực điện tử tấm lớn;
- Có cơ tính bền vững, ổn định nhiệt;
- Công nghệ chế tạo đã được nghiên cứu nhiều, giá thành hạ, vật liệu phong phú.

11.6.2. Các thủy tinh chalcogenua

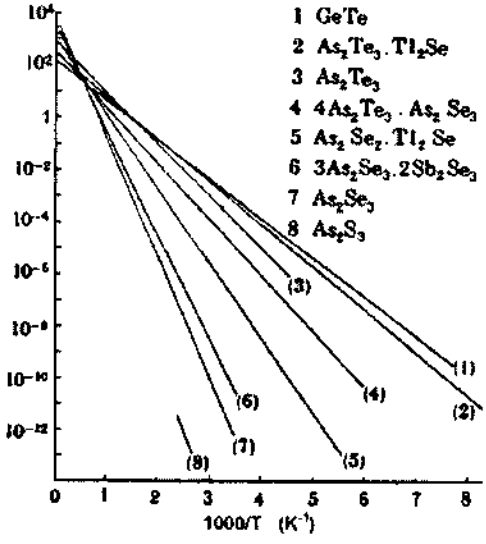
Các chalcogenua là những hợp chất của các chalcogen như: S, Se, Te với các nguyên tố khác như: As, Ge, Si, Tl, Pb, P, Sb và các dung dịch rắn của

chúng. Tuy nhiên chỉ có As_2Se_3 và As_2S_3 là những hợp chất tương đối giống nhau, được nghiên cứu nhiều và có nhiều ứng dụng.

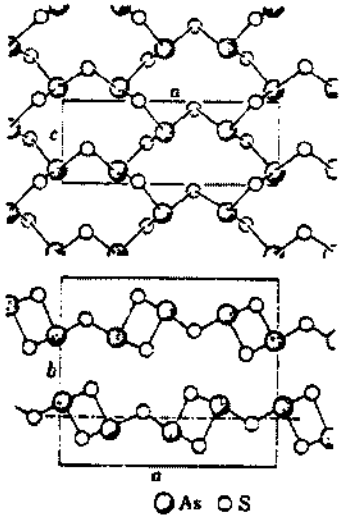
Độ dẫn điện của các thủy tinh chalcogenua phụ thuộc vào nhiệt độ theo dạng hàm mũ được biểu diễn ở hình 11-26:

$$\sigma = C \exp(-\Delta E/kT) \qquad (11\text{-}28)$$

Cấu trúc của As_2Se_3 có dạng cấu trúc đơn tà (monoclinic, C^5_{2h}, có 9 nguyên tử trong một ô cơ bản, mỗi nguyên tử As có 3 nguyên tử Se xung quanh và mỗi nguyên tử Se được dùng chung nhau bởi hai nguyên tử As, như ở hình 11-27. Tinh thể As_2Se_3 có cấu trúc lớp, có thể bóc tách theo mặt chứa trục C và trục a.



Hình 11-26: Sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nhiệt độ của một số chalcogenua vô định hình.

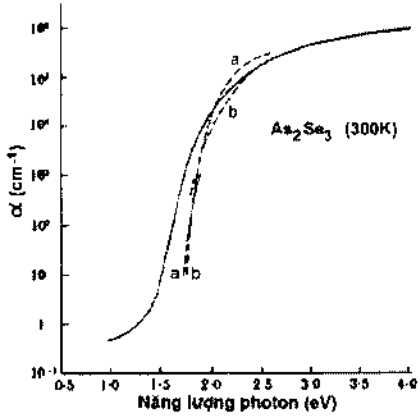


Hình 11-27: Cấu trúc của tinh thể As_2Se_3 (giống như As_2S_3).

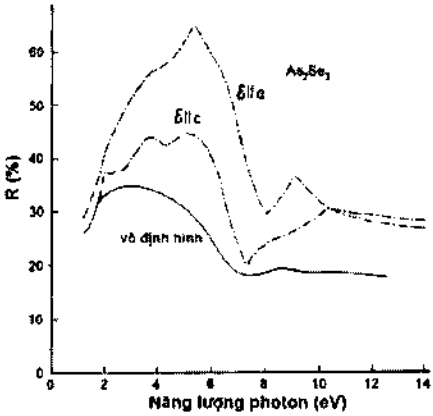
Kết quả nghiên cứu cấu trúc a-As_2Se_3 bằng tia X cho thấy rằng tọa độ các nguyên tử gần nhất và nguyên tử gần thứ hai trong As_2Se_3 vô định hình cũng tương tự như trong tinh thể. Điều này khiến người ta nghĩ rằng cấu trúc lớp trong a-As_2Se_3 vẫn được bảo tồn. Tuy nhiên rất có thể các lớp sẽ bị gãy ra thành những vòng gồm 12 khúc như ở hình 11-27.

Tính chất quang của As_2Se_3: Trên hình 11-28 biểu diễn dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của As_2Se_3 tinh thể (đường đứt nét) với điện trường của bức xạ song song trục a (a), với điện trường của bức xạ song song với trục c (b), phổ hấp thụ của a-As_2Se_3 là đường liền nét.

Trên hình 11-29 biểu diễn phổ phản xạ của As_2Se_3 tinh thể và của a-As_2Se_3. As_2Se_3 là vật liệu quan trọng để chế tạo các photoreceptor sử dụng trong các máy photocopy hiện nay.



Hình 11-28: Dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của As_2Se_3: a- khi điện trường của bức xạ song song với trục a, b- khi điện trường của bức xạ song song với trục c.



Hình 11-29: Phổ phản xạ của As_2Se_3 vô định hình (đường liền nét) và của As_2Se_3 tinh thể (đường đứt nét).

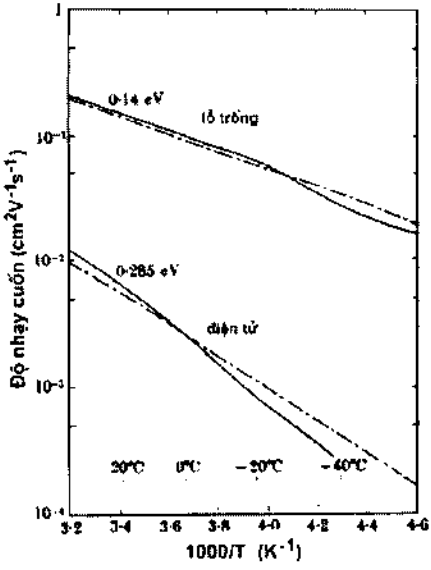
11.6.3. Selen vô định hình

Selen vô định hình được cấu tạo chủ yếu từ hỗn hợp hai loại cấu trúc: cấu trúc chuỗi dài và cấu trúc vòng 8 nguyên tử, liên kết giữa các chuỗi và các vòng là liên kết Van Der Waals. Giữa các nguyên tử trong chuỗi hoặc trong vòng là liên kết đồng hóa trị tương đối bền. Tỷ phần giữa hai loại cấu trúc chuỗi và vòng phụ thuộc vào điều kiện chế tạo. Các màng selen thường được chế tạo bằng bay hơi trong chân không.

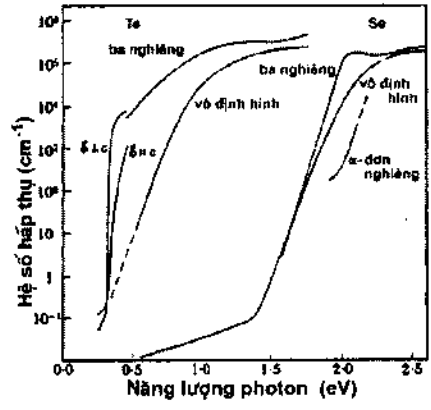
Độ dẫn điện của selen vô định hình tinh khiết ở nhiệt độ phòng khoảng 10^{16} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Tuy nhiên nó không nằm ngoài luồng đối với các bán dẫn vô định

hình có vùng cấm lớn hơn 2 eV và như trên hình 11-10 nếu xem độ dẫn tuân theo quy luật $\sigma = C.\exp(-E/kT)$ thì $C = 10^4.\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Độ linh động cuốn của selen cũng được xác định bằng phương pháp như ở hình 11-13, trên hình 11-30 biểu diễn độ linh động cuốn của điện tử và lỗ trống trong selen vô định hình phụ thuộc vào nhiệt độ. Từ những số liệu trên hình 11-30 người ta xác định được năng lượng hoạt hóa của quá trình chuyển động cuốn của hạt dẫn. Một trong những cơ chế vật lý quyết định quá trình chuyển động cuốn là hiện tượng bắt hạt dẫn bởi các bẫy. Các hạt dẫn trong khi chuyển động cuốn dưới tác dụng của điện trường trong mẫu liên tục bị bắt rồi được thả bởi các trạng thái nằm gần bờ vùng dẫn (hoặc vùng hóa trị). Trong mô hình này thời gian vận chuyển qua mẫu lớn hơn thời gian này trong trường hợp không có tâm bắt.



Hình 11-30: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ linh động của điện tử và lỗ trống trong a-Se.



Hình 11-31: Dạng phổ hấp thụ ở gần bờ hấp thụ cơ bản của selen và telua.

Cơ chế thứ hai trong quá trình chuyển động cuốn có hoạt hóa là chuyển động của hạt dẫn theo mô hình nhảy cóc. Hiện nay vẫn chưa rõ trong selen vô định hình hạt dẫn vận chuyển theo cơ chế nào, tuy nhiên nhiều kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng cơ chế bắt hạt dẫn bởi các bẫy là quyết định. Một kết quả minh

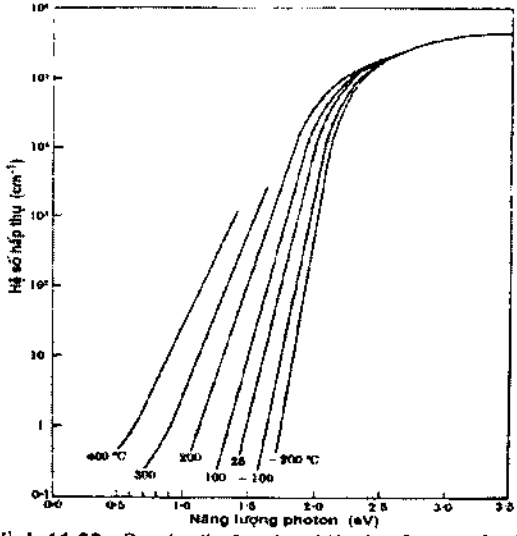
chứng cho điều này là sự khác nhau rất rõ ràng giữa độ linh động của điện tử và độ linh động của lỗ trống.

Dạng phổ hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của selen và telua được biểu diễn ở hình 11-31. Trong vùng gần bờ hệ số hấp thụ của selen có thể biểu diễn bằng công thức:

$$\alpha = 7{,}35.10^{-12}.\exp(\hbar\omega/0{,}085\ eV)$$

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số hấp thụ của selen vô định hình và selen lỏng được biểu diễn ở hình 11-32.

Selen là vật liệu bán dẫn không trật tự đã được dùng rất sớm: Các màng selen lục giác đa tinh thể đã được dùng để chế tạo tế bào quang điện, các chỉnh lưu dòng khá lớn; các màng selen vô định hình trên đế kim loại (nhôm) đã là những photoreceptor đầu tiên được sử dụng trong các máy photocopy, đã được dùng chế tạo các camera (dạng vidicon).



Hình 11-32: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số hấp thụ gần bờ hấp thụ cơ bản của selen vô định hình và selen nóng chảy.

11.6.4. Bán dẫn vô định hình sử dụng trong kỹ thuật chụp ảnh tĩnh điện

Phương pháp chụp ảnh tĩnh điện (electrophotography) còn được gọi là phương pháp chụp ảnh khô (xerography) được Chester Carlson phát minh năm 1937. Nguyên lý hoạt động của kỹ thuật chụp ảnh tĩnh điện dựa trên tính chất quang dẫn của các lớp bán dẫn nhạy quang vô định hình, có điện trở suất tối rất cao, được phủ trên một đế kim loại (nhôm), gọi là photoreceptor. Trên hình 11-33 biểu diễn sơ đồ các khâu trong một chu trình chụp ảnh tĩnh điện (photocopy):

- Tích điện: bằng phương pháp phóng điện hào quang từ một sợi W rất mảnh (ϕ =100 μm) tạo nên trên bề mặt lớp nhạy quang của photoreceptor một lớp điện tích đồng đều trong tối.

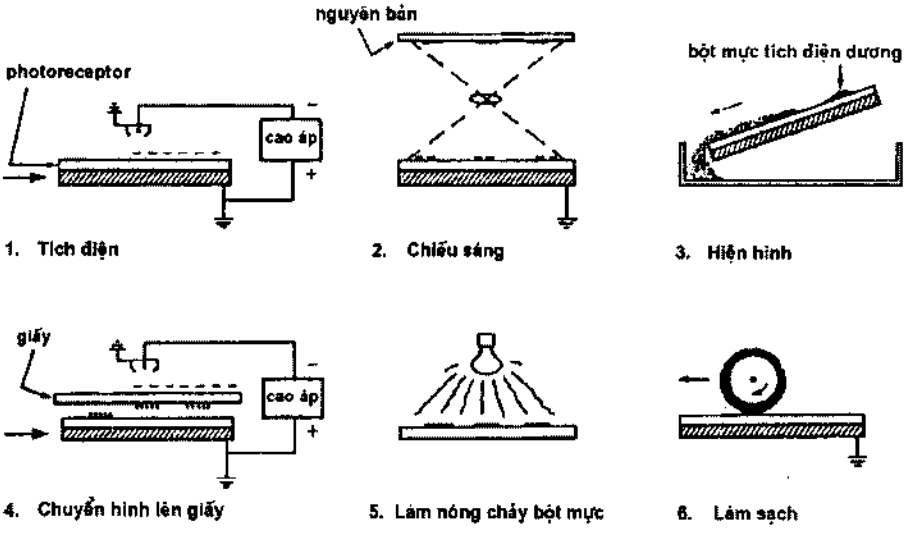
- Chiếu ảnh: Chiếu hình ảnh cần sao chụp lên bề mặt lớp nhạy quang đã tích điện. Nhờ hiệu ứng quang dẫn, trên bề mặt lớp nhạy quang được tạo nên ảnh tĩnh điện ẩn.

- Hiện hình: cho bột mực tích điện trái dấu với điện tích trên ảnh tĩnh điện ẩn tiếp cận với bề mặt của lớp nhạy quang đã có ảnh tĩnh điện ẩn. Do lực tương tác tĩnh điện, bột mực bị hút và dính chặt vào bề mặt lớp nhạy quang tại các vị trí có điện tích của ảnh tĩnh điện ẩn làm cho ảnh ẩn này được hiện hình.

- Chuyển hình ảnh: bột mực trên photoreceptor được chuyển lên giấy bằng cách tích điện trái dấu với điện tích của bột mực lên mặt sau của tờ giấy cũng bằng phương pháp phóng điện hào quang.

- Định hình: cố định hạt mực bằng cách cho nó nóng chảy trên giấy.

- Làm sạch: trung hòa điện tích trên bề mặt và dùng chổi làm sạch bề mặt photoreceptor, chuẩn bị thực hiện chu trình chụp ảnh mới.



Hình 11-33: Sơ đồ các khâu trong một chu trình chụp ảnh tĩnh điện (photocopy).

Nguyên lý chụp ảnh tĩnh điện trên đây đã được nghiên cứu, hoàn thiện và ứng dụng trong nhiều kỹ thuật chụp ảnh, in ấn, truyền hình ảnh camera (vidicon), ghi hình ảnh. Những vật liệu sau đây đã từng được nghiên cứu và ứng dụng để chế tạo các photoreceptor:

- Những photoreceptor đầu tiên được chế tạo thử nghiệm từ lưu huỳnh tinh khiết nóng chảy. Muộn hơn một ít là các bản antraxen (anthracene) nhạy quang.
- Những máy photocopy đầu tiên được chế tạo dùng photoreceptor selen.
- Giấy phủ ZnO được dùng trong phương pháp photocopy trực tiếp gọi là electrofax.
- Polyme hữu cơ dùng làm lớp nhạy quang.
- As_2Se_3 vô định hình dùng làm lớp nhạy quang.
- a-Si: H dùng làm lớp nhạy quang.

Như vậy tất cả các loại photoreceptor đều là một lớp bán dẫn nhạy quang vô định hình được phủ trên một đế kim loại (nhôm). Lớp bán dẫn nhạy quang vô định hình thường phải đạt các yêu cầu sau:

- Có điện trở suất tối cao, có điện áp đánh thủng cao, có tốc độ sụt thế bề mặt trong tối nhỏ, nghĩa là có khả năng giữ được lớp điện tích trên bề mặt ở trong tối lâu.
- Có độ quang dẫn cao, nghĩa là hiệu suất lượng tử cao, độ linh động hạt dẫn cao nhờ đó có tốc độ sụt thế bề mặt khi chiếu sáng cao.
- Có tốc độ đáp ứng quang cao, nghĩa là có nồng độ các tâm bắt hạt dẫn nhỏ, độ linh động của hạt dẫn lớn và do đó quán tính quang thấp.

Ngày nay các vật liệu nhạy quang vô định hình vẫn đang được tiếp tục tìm kiếm, nghiên cứu hoàn thiện ứng dụng rất mạnh trong kỹ thuật hình ảnh (imagics).

11-7. NHỮNG ỨNG DỤNG QUAN TRỌNG CỦA BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH

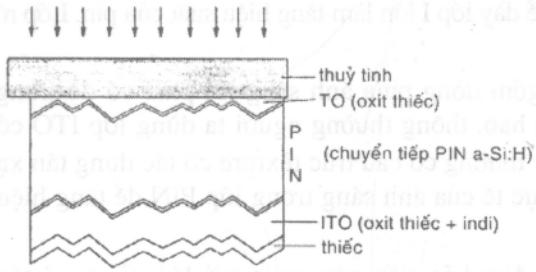
Trong các chất bán dẫn vô định hình thì silic vô định hình đã được chú ý nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi hơn cả, vì vậy trong phần này chúng tôi chủ yếu giới thiệu những ứng dụng quan trọng của silic vô định hình.

11.7.1. Pin mặt trời silic vô định hình a-Si:H

Silic vô định hình a-Si:H có nhiều những đặc biệt dẫn đến những tính chất quý báu của một vật liệu làm pin mặt trời sau đây:

- Có hệ số hấp thụ ánh sáng cao trong cả vùng phổ khả kiến chủ yếu ($\alpha > 10^5 cm^{-1}$) vì vậy chỉ cần dùng những màng mỏng bề dày cỡ (1000 ÷ 1500) Å do đó hạ được giá thành pin mặt trời.

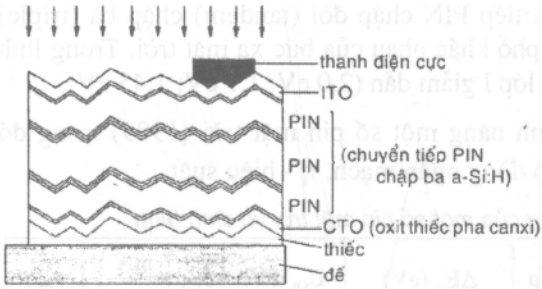
- Nhiệt độ tạo màng thấp (≈ 250°C), dễ đạt được độ đồng đều cao trên một diện tích rộng.
- Bề rộng vùng cấm quang học (optical band gap) cỡ 1,7 eV nằm gần giá trị năng lượng photon ứng với hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao nhất.
- Dễ dàng, đơn giản trong khâu tổ hợp từng phần tử riêng biệt lại, tránh được khâu cưa, cắt tinh thể tốn kém và các phương pháp dán phức tạp.



Hình 11-34: Cấu trúc pin mặt trời đơn chuyển tiếp PIN đế trên.

- Vật liệu để chế tạo pin mặt trời vô định hình như Si, H_2, B, P tương đối dồi dào.
- Silic vô định hình a-Si:H có các tính chất động cần thiết của điện tử, lỗ trống thích hợp để chế tạo pin mặt trời. Cấu trúc của pin mặt trời a-Si:H có hiệu suất cao hiện tại được chú ý đến gồm hai loại chính:

Loại thứ nhất được giới thiệu ở hình 11-34 là loại đơn chuyển tiếp PIN đế trên (single junction PIN superstrate hay "supbstrate up")



Hình 11-35: Cấu trúc pin mặt trời chuyển tiếp PIN chập ba đế dưới.

Loại thứ hai được giới thiệu ở hình 11-35 là loại chuyển tiếp PIN chập ba đế dưới (Triple junction PIN substrate down).

Trong khi nghiên cứu thiết kế pin mặt trời silic vô định hình những vấn đề sau đây đã được quan tâm:

- Cấu trúc pin gồm nhiều lớp vật liệu tiếp xúc với nhau vì vậy cần quan tâm nghiên cứu các trạng thái phân biên.

- Trong pin silic vô định hình sử dụng một hoặc một số cấu trúc chuyển tiếp PIN, trong đó lớp P và lớp N pha tạp mạnh và vì vậy không có sự vận chuyển của các hạt dẫn không cơ bản trong các lớp này. Lớp P ở phía ánh sáng tới có bề dày nhỏ (cỡ 100 Å) để giảm số photon hấp thụ trong lớp này, cũng nhằm mục đích đó lớp p cần có bề rộng vùng cấm lớn nên thường được làm từ carbua silic vô định hình dạng (a-SiC:H) có bề rộng vùng cấm cỡ 2,0 eV. Lớp bán dẫn riêng I không pha tạp có bề dày lớn cỡ 10000Å, các cặp điện tử lỗ trống chủ yếu sinh ra ở đây, bề dày lớp I lớn làm tăng hiệu suất của pin. Lớp n^+ có bề dày cỡ (100 – 500)Å.

- Lớp điện cực trong suốt để gom dòng phía ánh sáng tới phải có độ trong suốt cao và mỏng để tránh tổn hao, thông thường người ta dùng lớp ITO có bề dày (750Å ÷ 1μm). Lớp này thường có cấu trúc texture có tác dụng tán xạ ánh sáng làm tăng đường đi thực tế của ánh sáng trong lớp PIN để tăng hiệu suất của pin mặt trời.

- Lớp tiếp xúc phía dưới phải đảm bảo tiếp xúc omic với lớp n^+ và có tác dụng phản xạ ánh sáng vì vậy nó gồm một lớp ITO và dưới đó là một lớp thiếc.

- Sử dụng pin mặt trời chuyển tiếp PIN chập đôi (tandem) chập ba (triple) cho phép "tận dụng" các vùng phổ khác nhau của bức xạ mặt trời. Trong linh kiện chập ba bề rộng vùng cấm lớp I giảm dần (2,0 eV; 1,7 eV; 1,45 eV).

Trên bảng (11-1) biểu diễn tính năng một số pin mặt trời (1989) trong đó U_{oc} - Thế hở mạch, J_{CS} - mật độ dòng ngắn mạch, η - hiệu suất.

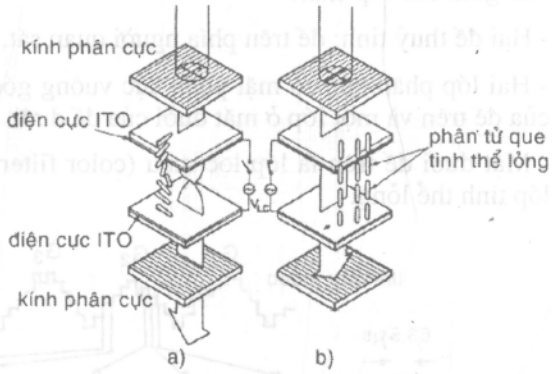
Bảng 11-1. *Tính năng của một số pin mặt trời vô định hình*

Vật liệu	Số chuyển tiếp	ΔE_g (eV)	U_{OC} (V)	J_{CS} $\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	η (%)
a-Si/a-Si	Tandem	1,7/1,7	1,69	8,3	10,0
a-Si/a-SiC	Tandem	1,85/1,7	1,75	8,16	10,2
a-SiC/a-SiGe	Tandem	1,85/1,55	1,75	9,11	10,5
a-SiC/a-Si/a-SiGe	Triple	1,85/1,7/1,55	2,48	4,99	8,3
a-SiC/a-Si/a-SiGe	Triple	1,85/1,7/1,45	2,17	7,30	10,2
a-SiC/a-Si/a-SiGe	Triple	1,85/1,7/1,4	2,38	7,01	10,7

11.7.2. Hiển thị bản phẳng dùng linh kiện bán dẫn vô định hình

Phương pháp hiển thị bản phẳng bằng tinh thể lỏng dựa trên nguyên lý hoạt động của tế bào tinh thể lỏng que xoắn (twisted nematic liquid crystal cells - TNLCC) biểu diễn ở hình 11-36.

Tế bào TNLC gồm hai đế thuỷ tinh, trên mỗi đế có một lớp điện cực trong suốt ITO, hai đế ngoảnh lớp ITO vào nhau và giữa hai lớp điện cực đó là tinh thể lỏng. Bề mặt đế thuỷ tinh và lớp ITO được gia công theo hai chiều vuông góc với nhau, sao cho khi chưa có điện trường giữa hai điện cực ITO các phân tử hình que (nematic) có trục xoắn một góc 90° khi đi từ mặt đế trên xuống mặt đế dưới. Phía trên đế trên và phía dưới đế dưới được bố trí hai kính phân cực có mặt phân cực vuông góc với nhau. Ánh sáng đi qua kính phân cực phía trên trở nên phân cực tuyến tính. Ánh sáng phân cực tuyến tính đi qua lớp tinh thể lỏng do hiện tượng lưỡng chiết bị "xoắn dần" đến mặt đế dưới thì xoắn được một góc 90^0 và đi qua kính phân cực dưới. Người ta nói trong trường hợp này tế bào TNLC hoạt động theo chế độ "thường trắng", nghĩa là khi chưa có tín hiệu điện đặt vào hai điện cực ITO thì tế bào cho ánh sáng đi qua. Khi có điện trường giữa hai điện cực ITO các phân tử que của tinh thể lỏng sắp xếp để cho trục của chúng vuông góc với các mặt phẳng đế, ánh sáng phân cực tuyến tính đi qua lớp tinh thể lỏng không bị xoắn và không thay đổi mặt phân cực nên không thể đi qua kính phân cực phía dưới có mặt phân cực vuông góc với mặt phân cực của kính phân cực phía trên.



Hình 11-36: Sơ đồ nguyên lý hoạt động của tế bào tinh thể lỏng que xoắn (TNLCC):
a) Khi không có điện trường; b) Khi có điện trường.

Trong hiển thị bản phẳng mỗi tế bào TNLC đóng vai trò một phần tử hình ảnh (pixel), được sắp xếp vào một ma trận X - Y và được điều khiển bằng một ma trận các transistor màng mỏng (thin - film transistor - TFT).

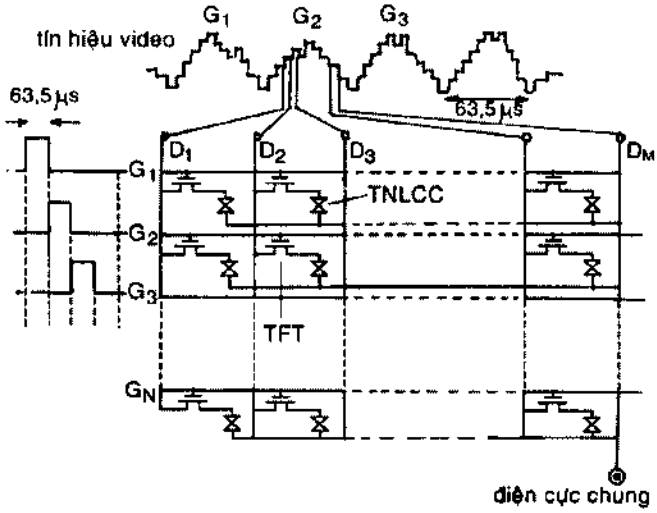
Mỗi một pixel của màn hình hiển thị gồm một tế bào TNLC và một TFT định vị tại điểm giao nhau của hai tuyến dọc và ngang. Tuyến ngang được ký hiệu G_1, G_2... G_N gọi là tuyến địa chỉ (address line - gate line) và tuyến dọc được ký hiệu là D_1, D_2... D_M gọi là tuyến số liệu (date line - signal line) như được biểu diễn ở hình 11-37.

Cấu trúc của màn hình hiển thị tinh thể lỏng được biểu diễn ở hình 11-38 bao gồm các lớp sau:

- Hai đế thuỷ tinh: đế trên phía người quan sát, đế dưới phía nguồn sáng.

- Hai lớp phân cực có mặt phân cực vuông góc với nhau một lớp ở mặt trên của đế trên và một lớp ở mặt dưới của đế dưới.

- Mặt dưới đế trên là lớp lọc màu (color filter) theo cơ chế thay đổi bề dày lớp tinh thể lỏng.



Hình 11-37: *Sơ đồ mạch hiển thị bản phẳng tinh thể lỏng với ma trận tích cực.*

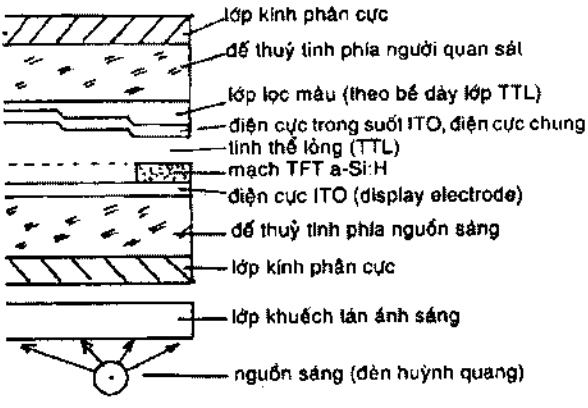
- Tiếp theo là lớp điện cực trong suốt ITO tiếp xúc trực tiếp với lớp tinh thể lỏng, đóng vai trò điện cực chung.

- Mặt trên của đế dưới cùng là lớp điện cực trong suốt ITO tiếp xúc trực tiếp với lớp tinh thể lỏng, đây là điện cực để hiển thị (display electrode). Một phần bề mặt của đế dưới là ma trận các transistor màng mỏng vô định hình Si.

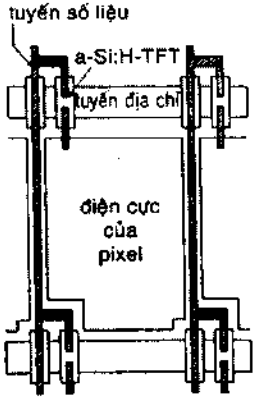
- Cuối cùng là lớp khuếch tán ánh sáng với nguồn sáng là đèn huỳnh quang phía dưới.

Trên hình 11-39 biểu diễn hình ảnh nhìn từ trên xuống một phần tử hình ảnh (pixel) kèm theo một TFT.a-Si:H gần giao điểm của tuyến địa chỉ và tuyến số liệu. Ở đây tuyến số liệu (date line) là những dải kim loại, còn tuyến địa chỉ (address line) là những dải ITO.

Trên toàn bộ bề mặt phần tử hình ảnh này là lớp tinh thể lỏng, tuy nhiên



Hình 11-38: Sơ đồ cấu trúc hiển thị bản phẳng tinh thể lỏng.



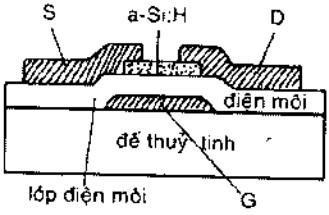
Hình 11-39: Hình ảnh một phần tử hình ảnh nhìn từ trên xuống.

phần diện tích truyền đạt tín hiệu ánh sáng hiển thị chỉ có lớp tinh thể lỏng nằm phía trên điện cực trong suốt ITO của pixel. Một điện cực nữa của pixel là điện cực chung tức là lớp ITO nằm trên mặt dưới của đế trên.

Để điều khiển hoạt động của ma trận pixel có một ma trận các transistor (hay các loại linh kiện tích cực khác), ở đây là các transistor màng mỏng silic vô định hình a-Si:H-TFT. Người ta đã nghiên cứu thiết kế rất nhiều loại TFT khác nhau, trên hình 11-40 giới thiệu sơ đồ nguyên lý của một trong các loại đó.

Đây là loại TFT có cực cửa dưới đáy, cực cửa G, cực nguồn S và cực máng D đều là kim loại. Cực cửa nằm trên bề mặt đế thuỷ tinh và nối với tuyến địa chỉ G_1, G_2... G_N. Cực máng D nối với tuyến số liệu D_1, D_2... D_M. Cực nguồn S nối với điện cực của pixel.

Hiện nay hiện hình bản phẳng tinh thể lỏng transistor màng mỏng đã được ứng dụng rộng rãi, chất lượng hình ảnh rất tốt. Trong công nghệ TFT CLD vai trò chính của các khâu tạo màng mỏng, quang khắc, tẩm thực trên diện tích rộng là quan trọng và không ngừng được nghiên cứu cải tiến, trong đó công nghệ chế tạo màng Si vô định hình có chất lượng cao là quan trọng bậc nhất.



Hình 11-40: Cấu trúc a-Si:H TFT.

11.7.3. Diode phát quang vô định hình và vi tinh thể carbua silic

Năm 1985 một số nhà nghiên cứu Nhật Bản cho thấy rằng có thể phát triển một loại diode phát quang màng mỏng vô định hình carbua silic (a-SiC:H thin film LED - a-SiC:HTFLED) có khả năng phát ánh sáng đỏ, da cam, vàng, xanh trên cơ sở chuyển tiếp PIN. Có thể dùng các loại a-SiC:HTFLED vào mục đích hiển thị bản phẳng diện tích rộng, hoạt động ở điện áp thấp (cỡ 10V) có thể gắn kết với mạch điều khiển (driving circuits), có thể tạo ra các linh kiện quang điện tử ba chiều trên các đế khác nhau (thuỷ tinh, polyme, gốm, thép không gỉ).

Carbua silic vô định hình ngậm hydro (a-SiC:H) được chế tạo bằng công nghệ lắng đọng hoá học pha hơi trong plasma cao tần. Ba lớp P, I và N được chế tạo trong ba buồng phản ứng riêng có phần giá đế thông nhau, dễ dàng di chuyển đế qua lại để lần lượt phủ lên đế các lớp P, I và N. Hỗn hợp khí để chế tạo các lớp khác nhau được chọn như sau:

- Lớp P: $CH_4 + SiH_4 + B_2H_6 + H_2$
- Lớp I: $C_2H_4 + SiH_4 + H_2$
- Lớp N: $CH_4 + SiH_4 + PH_3 + H_2$

Trong quá trình nghiên cứu công nghệ chế tạo các lớp carbua silic vô định hình người ta rút ra được những kết luận sau đây:

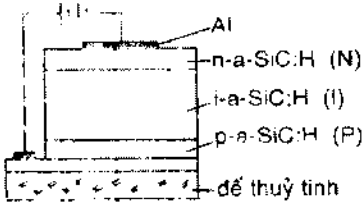
- Bề rộng vùng cấm quang học (được xác định bằng phương pháp quang học) ký hiệu $\Delta E_{g.opt}$ phụ thuộc vào thành phần nguồn khí chứa carbon trong hỗn hợp khí đưa vào.

- Phổ quang huỳnh quang (photo luminescence spectra - PLS) có thể điều chỉnh từ màu đỏ đến màu xanh khi bề rộng vùng cấm quang học thay đổi từ 2,25 eV đến 3,5 eV. Phổ PL chỉ có một cực đại rộng.

- Giá trị năng lượng ứng với cực đại phổ PL (PL peak energy) ký hiệu là E_{pl} tăng tuyến tính theo $\Delta E_{g.opt}$ và luôn luôn nhỏ hơn $\Delta E_{g.opt}$. Hiện tượng $E_{pl} < \Delta E_{g.opt}$ được gọi là stokes shift (sự dịch chuyển stokes) và được giải thích là do những sai hỏng của mạng hay là do quá trình hồi phục của hạt dẫn đến các trạng thái sâu trong vùng dẫn trước khi tái hợp.

Cấu trúc một a-SiC:H TFLED được biểu diễn trên hình 11-41. Ở đây lớp P và lớp N đóng vai trò lớp phun lỗ trống và điện tử vào lớp I, lớp huỳnh quang tích cực.

$\Delta E_{g.opt}$ của lớp N và lớp P được giữ bằng 2,0 eV bảo đảm độ dẫn cỡ $10^{-6}(Scm^{-1})$ còn $\Delta E_{g.opt}$ của lớp I thay đổi trong khoảng từ 2,5 eV đến 3,2 eV. Cường độ điện huỳnh quang (EL) phụ thuộc mạnh vào bề dày và $\Delta E_{g.opt}$ của lớp I.



Hình 11-41: Cấu trúc a-SiH TFLE.

Bức xạ điện huỳnh quang (EL) có thể quan sát được khi diode phân cực thuận, để có được ánh sáng khả kiến thì $\Delta E_{g.opt}$ của lớp I phải lớn hơn 2,2 eV, trong khi đó $\Delta E_{g.opt}$ của lớp P và lớp N chỉ khoảng 2,0 eV. Vì vậy có sự gián đoạn bờ vùng cấm E_c và E_v, bước nhảy mức E_c là ΔE_c, bước nhảy mức E_v là ΔE_v; Người ta xác định được rằng $\Delta E_v = 0,75\delta(\Delta E_g)$ và $\Delta E_c = 0,25\delta(\Delta E_g)$ với $\delta(\Delta E_g)$ là hiệu bề rộng vùng cấm.

Cơ chế phun hạt dẫn từ lớp P vào lớp I và từ lớp N vào lớp I là cơ chế phát xạ tunnel (field-tunneling emission). Để cải thiện những tính năng của a-SiC:H TFLED người ta đã quan tâm nghiên cứu và tìm ra nhiều giải pháp kỹ thuật:

- Tìm bề dày tối ưu của lớp I để đạt được cường độ EL cực đại, bề dày đó cỡ 500Å.

- Nâng cao hiệu suất phun điện tử từ lớp N vào lớp I và lỗ trống từ lớp P vào lớp I bằng cách dùng vật liệu có vùng cấm rộng hay dùng hiệu ứng tunnel hạt dẫn nóng (hot carrier tunneling effect).

- Nâng cao hiệu suất tái hợp bức xạ bằng hiệu ứng nhốt hạt dẫn (carrier confinement effect).

Những nghiên cứu trên đã dẫn đến việc thiết kế ra các cấu trúc sau đây:

- Cấu trúc dạng tandem dạng (PIN/PIN),

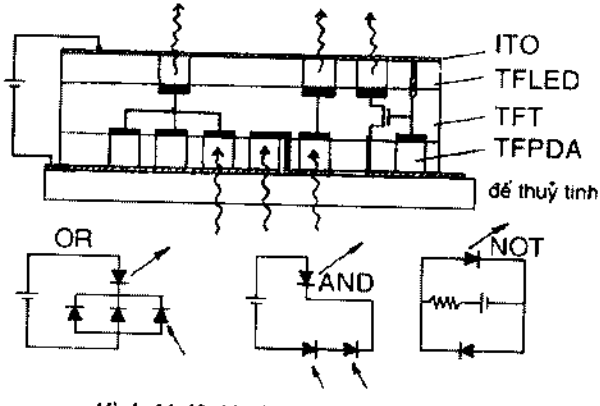
- Lớp huỳnh quang dạng siêu mạng có bề rộng vùng cấm luân phiên rộng, hẹp kiểu (a-Si:H/a-SiC:H), (a-Si:H/a-SiN:H) và (a-SiC:H/a-SiC:H).

- Cấu trúc phun tunnel hạt dẫn nóng (Hot carrier tunneling injection structure) tạo được bằng cách cấy thêm vào một lớp nửa điện môi (semi-insulator) có điện trở cao hơn lớp I vào các mặt phân biên P/I và N/I.

- Sử dụng các lớp carbua silic vi tinh thể loại P và loại N (μc-SiC:H) làm lớp phun hạt dẫn. Lớp (μc-SiC:H) được chế tạo bằng phương pháp EVR plasma CVD (phương pháp CVD plasma cộng hưởng điện tử cyclotron).

Các ứng dụng của a-SiC:H TFLED:

- Đóng vai trò phần tử chức năng quang điện tử (optoelectronic functional element) trong các mạch tích hợp quang điện tử (OEIC - optoelectronic intergrated circuit).



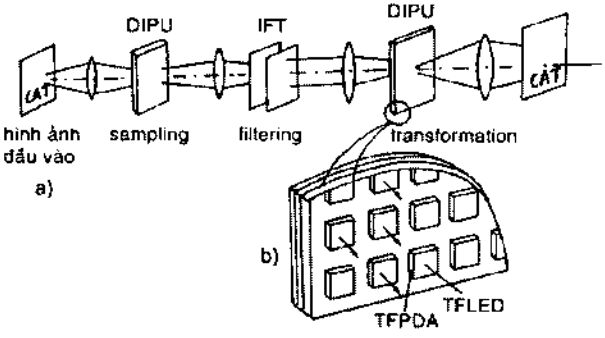
Hình 11-42. Mạch tích hợp quang điện tử.

Trên hình 11-42 biểu diễn một mạch tích hợp quang điện tử ba chiều gồm dãy photodiode màng mỏng (TFPDA - thin film photodiode array), các TFT (transistor màng mỏng) và TFLED (LED màng mỏng). Ở đây biểu diễn các mạch logic cơ bản OR, AND và NOT.

Những mạch logic cơ bản kết hợp với bộ lưu trữ điện hoặc quang có thể sử dụng để tạo nên: bộ ghi dịch quang điện tử (OE - Shift registor), bộ flip-flop, bộ phát chức năng (functional generator), bộ cộng (adder) và như vậy có thể phát triển thành một máy tính quang điện tử (OE- computer).

Sử dụng bộ xử lý thông tin hai chiều (two dimensional information processing) bằng OE-IC có thể phát triển: bộ chuyển đổi hình ảnh (image

convertor), bộ lưu trữ hình ảnh (image storage) bộ nhận diện (pattern recognition). Trên hình 11-43 chúng tôi giới thiệu sơ đồ nguyên lý hoạt động của máy chiếu quang điện tử (optoelectronic image translator) để minh hoạ những ứng dụng quan trọng của các linh kiện chế tạo từ vật liệu vô định



***Hình 11-43**. a. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của máy chiếu quang điện tử; b- Một mảnh của DIPUS.*

hình bán dẫn. Ở đây người ta sử dụng bộ xử lý phân bố hình ảnh (distributed image processing units - DIPUS) được cấu thành từ diode phát quang màng mỏng tổ hợp (integrated TFLED) và các pin mặt trời silic vô định hình (a-Si:H solar cells).

CHƯƠNG 12

BÁN DẪN THẤP CHIỀU

Những cấu trúc bán dẫn có một, hai hoặc cả ba kích thước nằm trong khoảng từ 1 đến 50nm (hay 10Å đến 500Å) được gọi là bán dẫn thấp chiều hay là những cấu trúc nano (nano structures). Trên thực tế kích thước của cấu trúc nano ở mức độ có thể so sánh với bước sóng De Broglie của hạt dẫn. Điện tử trong những cấu trúc nano có thể xem như bị nhốt trong một hố thế năng có một, hai hoặc cả ba kích thước cỡ (1 ÷ 50)nm. Vì vậy để tìm hiểu những tính chất đặc trưng của bán dẫn thấp chiều chúng ta hãy nhắc lại bài toán điện tử trong một giếng thế năng có kích thước nanomet.

12.1. BÀI TOÁN ĐIỆN TỬ TRONG GIẾNG THẾ NĂNG MỘT CHIỀU VỚI VÁCH CAO VÔ CỰC

Giả sử ta xét một hệ các điện tử trong vùng dẫn của một màng mỏng có bề dày d. Điện tử trong màng mỏng bán dẫn được xem như điện tử tự do có khối lượng hiệu dụng m^* (đẳng hướng) được nhốt trong một giếng thế năng có kích thước d theo trục x và kích thước theo hai trục y và z rất lớn (được xem bằng vô cực).

Đây là bài toán một chiều, điện tử bị nhốt trong một giếng thế năng giữa hai vách có chiều cao thế năng bằng $U_o = \chi$ = ái lực hoá học của điện tử trong màng mỏng, nghĩa là bằng khoảng cách năng lượng từ mức chân không đến đáy vùng dẫn E_c.

Giả sử hàm sóng của điện tử trong bài toán một chiều là $\psi(x)$, nó là lời giải của phương trình schrodinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \qquad (12\text{-}1)$$

với hàm thế năng U(x) có dạng như sau:

$$U(x)\begin{cases} = U_o \text{ khi } x \le 0 \quad \text{và } x \ge d \\ = 0 \text{ khi } 0 < x < d \end{cases}$$

Vì U_o có giá trị cỡ 5eV >> kT nên có thể xem như vách thế năng của giếng là cao vô cực $U_o \approx \infty$. Từ điều kiện gần đúng này có thể xem hàm sóng $\psi(x)$ ở ngoài giếng thế năng (nghĩa là $x \le 0$ và $x \ge d$) là bằng 0 và ta có thể viết điều kiện biên:

$$\psi(0) = \psi(d) = 0.$$

Phương trình Schrodinger đối với điện tử trong giếng $0 < x < d$ sẽ là:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi}{dx^2} + E\psi = 0 \qquad (12\text{-}2)$$

Vì $E = T + U = \frac{P^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*}$ nên (12-2) có dạng $\frac{d^2\psi}{dx^2} + K^2\psi = 0$ với điều kiện biên $\psi(0) = \psi(d) = 0$.

Phương trình có lời giải dạng $\psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$. Ứng dụng điều kiện biên ta có:

$x = 0 \quad \psi(0) = 0 \quad A + B = 0 \quad A = -B$

$x = d \quad \psi(d) = 0 \quad Ae^{iKd} + Be^{-iKd} = Ae^{iKd} - Ae^{-iKd} = 0$

hay là $\sin Kd = 0 \qquad Kd = n\pi \rightarrow K = K_n = \frac{n\pi}{d}$ với $n = 1, 2, 3...\infty$. (Chú ý n không thể bằng 0 vì $n = 0$ thì $K = 0 \quad \psi(x) \equiv 0$).

Thay các giá trị A, B vào K_n vào ta có:

$$\psi_n(x) = A_n \sin K_n x = A_n \sin\frac{n\pi}{d}x \qquad (12\text{-}3)$$

Từ điều kiện chuẩn hoá $\int_o^d |\psi_n(x)|^2 dx = 1$ ta tìm được $A_n = \sqrt{\frac{2}{d}}$ và hàm sóng điện tử trong giếng thế năng bị giới hạn một chiều với kích thước d là:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{d}}.\sin\frac{n\pi}{d}x \qquad (12\text{-}4)$$

Năng lượng của điện tử $$E_n = \frac{\hbar^2 K_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \cdot \frac{n^2}{d^2} \qquad (12\text{-}5)$$

với n = 1, 2, 3, ... ∞.

Như vậy chúng ta thấy rằng thành phần động năng theo trục x ta gọi là E_{nx}, là gián đoạn và giá trị của chúng cũng như khoảng cách giữa chúng phụ thuộc vào n và vào d^2.

Từ điều kiện biên tuần hoàn Born-Karman (2-5) ta cũng suy ra được $K_x = K_{nx} = n\frac{2\pi}{L_x} = n.\frac{2\pi}{d}$ do đó:

$$E_{nx} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{2\pi n}{d}\right)^2 \sim \frac{\hbar^2}{m^*} \cdot \frac{n^2}{d^2}$$

Từ nguyên lý bất định Heizenberg $\Delta P_x.\Delta x \geq \hbar$ ta suy ra ΔP_x cực tiểu, $\Delta P_{x\,min} = \frac{\hbar}{\Delta x}$, trong màng mỏng có kích thước theo trục x là d ta có thể coi Δx độ bất định về vị trí theo trục x là d, $\Delta x = d$ và $\Delta P_{x\,min} = \frac{\hbar}{d}$. Nếu chúng ta giả thiết $P_x = n\frac{\hbar}{d}$ ta cũng suy ra được

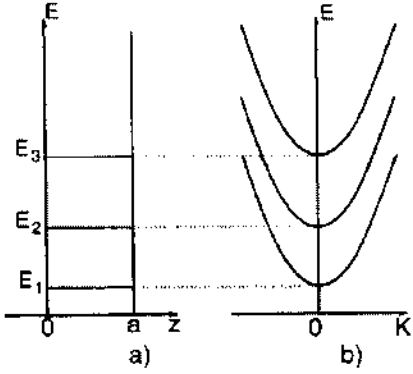
$$E_{nx} = \frac{P_x^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{n^2}{d^2}\right) \sim \frac{\hbar^2}{m^*} \cdot \frac{n^2}{d^2}$$

Như vậy bằng nhiều cách tiệm cận vấn đề chúng ta đi đến một kết luận: năng lượng đặc trưng cho chuyển động của điện tử theo phương x vuông góc với mặt phẳng hai vách của rào thế E_{nx} là gián đoạn, không bằng 0, phụ thuộc vào d^2, d là kích thước của giếng thế năng.

Năng lượng toàn phần của một hệ lượng tử kích thước có phổ hỗn hợp vừa gián đoạn vừa liên tục, nó gồm một tổng các giá trị gián đoạn và một số hạng liên tục. Tổng gián đoạn mô tả chuyển động theo hướng lượng tử hoá (trục x), số hạng liên tục liên quan đến chuyển động trong mặt phẳng của vách hàng rào thế (x, y). Nghĩa là ta có:

$$E = E_{nx} + \frac{P_y^2 + P_z^2}{2m^*} \qquad (12\text{-}6)$$

Như vậy nhờ thành phần liên tục $\left(\frac{P_x^2 + P_y^2}{2m^*}\right)$ điện tử thuộc cùng một mức E_{nx} có thể có năng lượng toàn phần từ E_{nx} khi $P_y = P_z = O$ đến vô cực. Tất cả các trạng thái xác định bởi một giá trị n cố định thường được gọi là một vùng con lượng tử kích thước (quantum - size subband). Trên hình 12-1 biểu diễn phổ năng lượng của điện tử trong hệ lượng tử kích thước theo x (a) và theo $K = \sqrt{K_y^2 + K_z^2}$ (b). Chúng ta nhận thấy rằng sự gián đoạn của năng lượng E_{nx} càng tăng khi d càng giảm, đồng thời mức năng lượng cực tiểu E_1 càng lớn khi d càng nhỏ. Mức năng lượng E_1 lớn hơn mức E_c và càng lớn hơn khi d càng nhỏ, dẫn đến bề rộng vùng cấm tăng lên.



Hình 12-1: Sự phụ thuộc năng lượng vào toạ độ x (a) và vào $K = \sqrt{K_y^2 + K_z^2}$ (b).

Khi d giảm thì các mức năng lượng càng cách xa nhau hơn. Gọi ΔE_n là khoảng cách năng lượng giữa hai mức cạnh nhau E_n và E_{n+1} ta có:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2\hbar^2(n+1)^2}{2m^*d^2} - \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2m^*d^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*d^2}(2n+1) \cong \frac{\pi^2\hbar^2}{m^*d^2}n \qquad (12\text{-}7)$$

Để quan sát được hiệu ứng lượng tử hoá trong hệ điện tử, hệ đó phải đáp ứng một số điều kiện sau đây:

- Khoảng cách năng lượng giữa hai mức năng lượng cạnh nhau phải lớn hơn năng lượng chuyển động nhiệt kT, nghĩa là $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n > kT$.
- Khoảng cách năng lượng ΔE_n phải lớn hơn độ bất định về năng lượng ΔE (độ nhoè) của các trạng thái điện tử được đặc trưng bởi vectơ sóng $\vec{K}$ (K_x, K_y, K_z) hay là (n, K_y, K_z) vì $K_x = n\frac{\pi}{d}$.

Theo nguyên lý bất định Heizenberg ta có $\Delta E \geq \frac{\hbar}{\tau}$ trong đó τ là "thời gian sống" của trạng thái $\vec{K}$, nghĩa là giá trị cực tiểu của $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$. Thời gian sống của trạng thái $\vec{K}$ có thể xem là thời gian hồi phục, trong điều kiện tán xạ đàn hồi và đẳng hướng nó bằng thời gian chuyển động tự do trung bình τ_{th}. Vì vậy ta có:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n > \Delta E = \frac{\hbar}{\tau_{th}} = \frac{\hbar e}{\mu m^*} \qquad (12\text{-}8)$$

Như vậy muốn quan sát được hiệu ứng lượng tử kích thước mẫu cần có thời gian hồi phục lớn, độ linh động hạt dẫn lớn hay là quãng đường chuyển động tự do trung bình ℓ_{th} lớn.

Chúng ta có thể chứng minh rằng, điều kiện để quan sát được hiệu ứng lượng tử hoá kích thước là:

$$\ell_{th} >> d \qquad (12\text{-}9)$$

Điều đó có nghĩa là hạt trong trạng thái gần tự do sẽ dao động tuần hoàn giữa hai vách, điều kiện $\ell_{th} >> d$ bảo đảm cho điện tử có thể thực hiện một số dao động giữa hai lần va chạm (tán xạ).

- Phản xạ của sóng điện tử trên hai bề mặt vách phải là phản xạ gương. Trong phản xạ gương thì K_y và K_z là không đổi nghĩa là trạng thái của điện tử không đổi. Nếu không đảm bảo được điều kiện phản xạ gương nghĩa là sau mỗi lần phản xạ K_y và K_z sẽ thay đổi dẫn đến hạt chuyển sang trạng thái $\vec{K}'$ khác và quãng đường chuyển động tự do trung bình $\ell_{th} < d$, không đáp ứng điều kiện $\ell_{th} >> d$.

Như vậy để quan sát được hiệu ứng lượng tử hoá kích thước các bề mặt vách phải phẳng, những mấp mô gồ ghề phải có kích thước nhỏ, nhỏ hơn nhiều lần bước sóng De Broglie của hạt và không chứa các tâm tích điện.

Tóm lại để quan sát được hiệu ứng lượng tử hoá kích thước thì hệ cần phải có:

- Bề dày đủ nhỏ;
- Nhiệt độ đủ thấp;
- Độ linh động hạt dẫn (thời gian hồi phục) đủ cao;

- Nồng độ hạt dẫn đủ nhỏ;
- Mặt vách đủ độ bằng phẳng.

Các điều kiện này không tồn tại độc lập mà liên quan mật thiết với nhau.

12.2. NHỮNG KHÁI NIỆM, TÍNH CHẤT, ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU BÁN DẪN THẤP CHIỀU

Từ bài toán điện tử trong giếng thế năng trên đây chúng ta thấy rằng tính chất, đặc trưng của vật liệu bán dẫn không chỉ phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, thành phần hoá học mà còn phụ thuộc vào kích thước, hình dạng của những cấu trúc thành phần tạo nên chúng.

Một cấu trúc có một, hai hoặc cả ba kích thước cỡ 1 đến 50nm (10Å đến 500Å) được gọi là cấu trúc nano. Kích thước nano tương ứng với bước sóng De Broglie của hạt dẫn của hệ đã gây nên các hiệu ứng nhốt lượng tử (quantum confinement) các hiệu ứng thấp chiều. Có ba dạng cấu trúc nano:

- Giếng lượng tử (quantum Wells - QW) là dạng cấu trúc trong đó chuyển động của hạt dẫn chỉ được phép xảy ra trong hai chiều (2D) tương ứng là nhốt một chiều. Thật ra cấu trúc này phải gọi là lớp lượng tử.

- Dây lượng tử (quantum wires - Q.wire) là dạng cấu trúc trong đó chuyển động của hạt dẫn chỉ được phép xảy ra trong một chiều (1D) tương ứng là nhốt hai chiều.

- Chấm lượng tử (quantum dots - QD) là dạng cấu trúc trong đó chuyển động của hạt dẫn được phép trong zero (không) chiều (OD) tương ứng là nhốt ba chiều.

Từ kết quả của bài toán điện tử trong giếng thế năng trên đây chúng ta có thể viết lại phổ năng lượng trong các cấu trúc khác nhau.

Trong cấu trúc tinh thể ba chiều (3D) như chúng ta đã biết với những gần đúng khối lượng hiệu dụng của điện tử là đẳng hướng, mặt đẳng năng là mặt cầu, cho $E_c = 0$ ta có:

$$E_{3D} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2\right) \qquad (12\text{-}10)$$

Trong cấu trúc hai chiều (2D) giếng lượng tử (Q.W) ta có:

$$E_{2D} = E_{nx} + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(K_y^2 + K_z^2\right) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^* d_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(K_y^2 + K_z^2\right) \qquad (12\text{-}11)$$

Trong cấu trúc một chiều (1D) dây lượng tử (Q.W) ta có:

$$E_{1D} = E_{nx} + E_{ny} + \frac{\hbar^2 K_z^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^* d_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^* d_y^2} n_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} K_z^2 \quad (12\text{-}12)$$

Trong cấu trúc không chiều (OD) chấm lượng tử (Q.D) ta có:

$$E_{OD} = E_{nx} + E_{ny} + E_{nz} \quad (12\text{-}13)$$

Bây giờ chúng ta xét mật độ trạng thái trong các dạng cấu trúc khác nhau.

Mật độ trạng thái trong cấu trúc tinh thể ba chiều (3D) với E_c đặt bằng 0 (tính cả hai trạng thái với spin khác nhau) ta có:

$$N(E)_{3D} = 4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{m^*}{\pi^2\hbar^3}.\sqrt{m^* E} \quad (12\text{-}14)$$

Bây giờ chúng ta tính mật độ trạng thái trong cấu trúc hai chiều (2D) giếng lượng tử QW, có phổ năng lượng như biểu diễn ở (12-11)

$$E_{2D} = E_{nx} + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(K_y^2 + K_z^2\right) = E_{nx} + \frac{P_y^2 + P_z^2}{2m^*} \quad (12\text{-}15)$$

Trước hết chúng ta hãy tính tổng số trạng thái điện tử có năng lượng từ 0 đến E, gọi hàm này là G(E). Bởi vì năng lượng cực tiểu của điện tử là E_{1x} vì vậy nếu $E < E_{1x}$ thì $G(E) = 0$. Bây giờ ta xét khoảng năng lượng $E_{1x} < E < E_{2x}$. Năng lượng nhỏ hơn E chỉ có thể thuộc về năng lượng ở mức thứ I trong đó xung lượng toàn phần

$$P = \sqrt{P_y^2 + P_z^2} < \sqrt{2m^*(E - E_{1x})} \quad (12\text{-}16)$$

Những điện tử này chiếm một thể tích không gian pha bốn chiều (y, z, P_y, P_z) là $V_p = \pi p^2.L_y.L_z$; thay (12-16) vào ta có:

$$V_p = 2\pi m^*(E - E_{1x})L_y.L_z \quad (12\text{-}17)$$

trong đó L_y, L_z là kích thước của mẫu (không bị giới hạn). Theo nguyên lý của vật lý thống kê, mỗi trạng thái lượng tử của hạt chuyển động trong cấu trúc hai chiều ứng với một thể tích pha là $(2\pi\hbar)^2$. Vì vậy, tổng số trạng thái có năng lượng nhỏ hơn E có tính đến sự suy biến về spin sẽ là:

$$G(E) = 2.\frac{2\pi m^*(E - E_{1x})L_y L_z}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{m^* L_x L_y}{\pi\hbar^2}(E - E_{1x}) \quad (12\text{-}18)$$

Từ (12-18) chúng ta có thể tính được mật độ trạng thái trong cấu trúc hai chiều (2D), đó là số trạng thái trong một đơn vị năng lượng, một đơn vị diện tích:

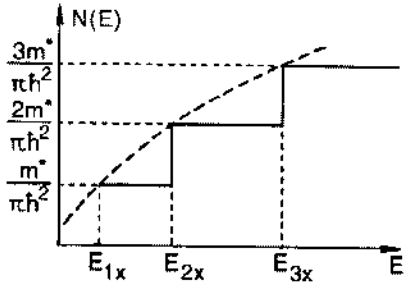
$$N(E) = \frac{1}{L_y L_z} \cdot \frac{dG(E)}{dE} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \qquad (12\text{-}19)$$

với $E_{1x} < E < E_{2x}$.

Đối với năng lượng $E > E_{2x}$ điện tử có thể nằm trong vùng con thứ I mà cũng có thể thuộc về một vùng con khác cao hơn. Mỗi một vùng con sẽ đóng góp vào N(E) một số hạng kiểu như (12-19), vì vậy mật độ trạng thái trong cấu trúc hai chiều (2D) sẽ có dạng bậc thang với mỗi bậc bằng $\frac{m^*}{\pi \hbar^2}$, nghĩa là ta có:

$$N(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sum_n \theta(E - E_{nx}) \qquad (12\text{-}20)$$

trong đó $\theta(E - E_{nx})$ gọi là hàm bậc thang đơn vị, bằng 1 khi $E > E_{nx}$ và bằng 0 khi $E < E_{nx}$. Trên hình 12-2 biểu diễn hàm N(E) của cấu trúc hai chiều giếng lượng tử (Q.W), ví dụ như trong một màng mỏng có bề dày d cỡ nano mét.



Hình 12-2: Mật độ trạng thái trong giếng lượng tử.

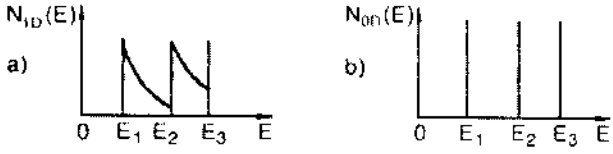
Tính toán lý thuyết xác định được sự phụ thuộc giữa mật độ trạng thái N(E) và năng lượng E tổng quát cho các loại cấu trúc từ ba chiều (3D) đến một chiều (1D). Nếu gọi D là số chiều của cấu trúc thì mật độ trạng thái của cấu trúc N(E) có một dạng phụ thuộc vào E chung như sau:

$$N(E) \sim E^{\left(\frac{D}{2}-1\right)} \qquad (12\text{-}21)$$

- Cấu trúc ba chiều D = 3: $N_{3D}(E) \sim E^{\left(\frac{3}{2}-1\right)} = E^{1/2}$

- Cấu trúc hai chiều D = 2: $N_{2D}(E) \sim E^{\left(\frac{2}{2}-1\right)} = E^{0}$, phù hợp với dạng N(E) ở hình 12-2 không phụ thuộc vào E.

- Cấu trúc một chiều D = 1: $N_{1D}(E) \sim E^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} = E^{-1/2}$. Dạng của N(E) đối với cấu trúc dây lượng tử (Q.Wire) được biểu diễn ở hình 12-3. Chúng ta thấy đối với giá trị $E_1 < E < E_2$ mật độ trạng thái $N(E) \sim E^{-1/2}$. Cũng tương tự như vậy khi $E_2 < E < E_3$...



Hình 12-3: Sự phụ thuộc của mật độ trạng thái N(E) vào năng lượng: a- Trường hợp dây lượng tử; b- Trường hợp chấm lượng tử.

- Đối với cấu trúc không chiều (OD), các chấm lượng tử, mật độ trạng thái $N_{0D}(E)$ chỉ có thể mô tả bằng một loạt các hàm gián đoạn δ (discret δ-function). Chấm lượng tử được xem như một nguyên tử nhân tạo (artifical atoms).

12.3. TỔNG QUAN VỀ CÁC CẤU TRÚC BÁN DẪN HAI CHIỀU

Trên đây chúng ta đề cập đến hiệu ứng lượng tử kích thước trong màng mỏng. Tuy nhiên hiệu ứng lượng tử kích thước không chỉ xảy ra trong màng mỏng hay trong tinh thể có một, hai hoặc ba kích thước cỡ nanot mét mà có thể xảy ra trong những mẫu có kích thước bình thường. Đó là vì nguyên nhân gây ra hiệu ứng lượng tử kích thước là hiện tượng điện tử chuyển động trong một giếng thế năng mà ở đó có một kích thước của giếng rất nhỏ. Vì vậy có thể có nhiều cấu trúc không có kích thước nào đủ nhỏ, nhưng trong đó tồn tại các giếng thế năng "nhốt' điện tử có một kích thước đủ nhỏ để xảy ra hiệu ứng lượng tử kích thước. Chúng ta có thể điểm qua dưới đây những cấu trúc với hiệu ứng lượng tử kích thước thường gặp, ngoại trừ màng mỏng.

12.3.1. Cấu trúc MOS

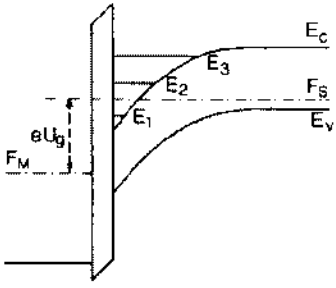
Trên hình 12-4 biểu diễn sơ đồ năng lượng một cấu trúc kim loại - điện môi (oxit) - bán dẫn (MOS) như ở hình 12-4.

Khi cực cửa của cấu trúc MOS có điện thế U_g dương so với đế bán dẫn loại p thì trên lớp phân biên bán dẫn - oxit sẽ hình thành một lớp nghèo và khi U_g

đủ lớn để cho độ cong vùng năng lượng $\psi_s \cong 2\psi_B$ thì trên bề mặt sẽ hình thành lớp đảo, nghĩa là một lớp điện tử. Nồng độ điện tử trên bề mặt n_s được tính bằng công thức

$$n_s = \frac{\varepsilon_{ox}.\varepsilon_o}{e\,d_{ox}}\left(U_g - U_o\right) \qquad (12\text{-}20)$$

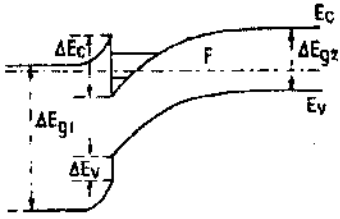
trong đó d_{ox} là bề dày lớp oxit, ε_{ox} là hằng số điện môi lớp oxit, U_g là điện áp cực cửa, U_o là điện áp ngưỡng nghĩa là điện áp cực cửa ứng với trường hợp bắt đầu hình thành lớp đảo. Trong trường hợp này điện tử được nhốt trong một hố thế năng trong đó một vách là bề mặt phân cách bán dẫn-điện môi, một vách là đáy vùng dẫn của lớp bán dẫn bị uốn cong. Hai vách này thực chất tạo thành giếng thế hình chữ V như ở hình 12-4. Trong cấu trúc MOS chúng ta dễ dàng thay đổi nồng độ điện tử n_s bằng cách thay đổi điện áp cực cửa và khác với trường hợp màng mỏng trong giếng thế tạo nên do cấu trúc MOS chỉ có thể nhốt một loại hạt dẫn, trong ví dụ của chúng ta ở hình 12-4 đó là điện tử.



Hình 12-4: *Sơ đồ hố thế năng lượng tử kích thước trong cấu trúc MOS.*

12.3.2. Cấu trúc chuyển tiếp dị chất

Trong chuyển tiếp dị chất được biểu diễn ở hình 12-5 mặt phân biên với các bước nhảy đột ngột của mức năng lượng đáy vùng dẫn ΔE_c (hoặc bước nhảy của mức năng lượng đỉnh vùng hoá trị ΔE_v) cùng với bờ cong của mức năng lượng đáy vùng dẫn đóng vai trò hai vách của một giếng thế năng, trong đó có thể nhốt điện tử. Bước nhảy ΔE_c bằng hiệu số của hai giá trị ái lực hoá học $\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1$, nếu lấy gốc toạ độ là mức chân không ở xa mẫu thì $\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2}$, bước nhảy ΔE_v được tính bằng $\Delta E_v = \Delta E_{g1} - \Delta E_{g2} - \Delta E_c$.



Hình 12-5: *Sơ đồ giếng thế năng lượng tử kích thước trong chuyển tiếp dị chất.*

Khác với tiếp xúc bán dẫn - chân không, bán dẫn - điện môi, vách thế năng có thể có chiều cao cỡ eV, trong chuyển tiếp dị chất bước nhảy ΔE_c chỉ đạt

cỡ 0,3eV. Vì vậy trong chuyển tiếp dị chất không thể áp dụng được giả thuyết hố thế năng sâu vô hạn (vách cao vô cực). Trong cấu trúc chuyển tiếp dị chất, bằng công nghệ hoàn hảo và cách chọn cặp vật liệu có hằng số mạng tương thích có thể có các giếng thế năng với các vách phẳng và có thể đạt mật độ trạng thái bề mặt thấp ($10^8 cm^{-2}$), trong khi các cấu trúc MOS cho giá trị đó thấp nhất là cỡ $10^{10} cm^{-2}$. Điều kiện này làm cho độ linh động của hạt dẫn trong lớp gần phân biên (bị nhốt trong giếng thế) đạt giá trị cao, ví dụ trong cấu trúc GaAs - $Al_xGa_{1-x}As$ có thể đạt độ linh động của điện tử vượt quá giá trị $10^7 cm^2/V.s$, nồng độ hạt dẫn n_s không vượt quá $10^{12} cm^{-2}$.

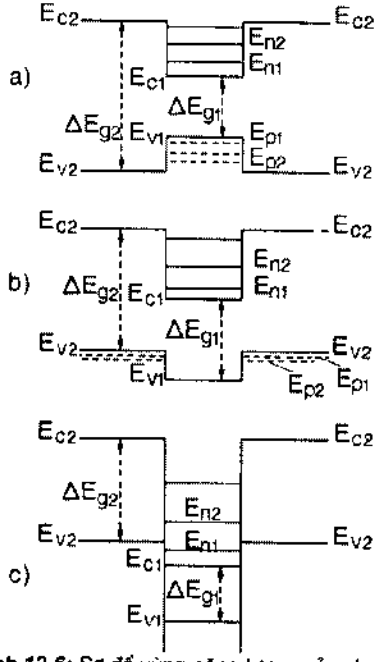
12.3.3. Cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép

Cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép gồm hai chuyển tiếp dị chất được tạo nên từ ba lớp vật liệu trong đó lớp ở giữa thường có bề rộng vùng cấm nhỏ hơn hai lớp hai bên và có bề dày cỡ nanomet. Người ta phân biệt ba loại cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép sau đây:

- Cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép loại I có sơ đồ vùng năng lượng được trình bày ở hình 12-6a. Ở đây các vùng năng lượng tạo nên cực tiểu năng lượng cho cả điện tử, cho cả lỗ trống trong lớp vật liệu vùng cấm hẹp, cả điện tử và lỗ trống được nhốt trong lớp này.

- Cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép loại II có sơ đồ vùng năng lượng được trình bày ở hình 12-6b. Ở đây các vùng năng lượng tạo nên cực tiểu năng lượng của điện tử trong một lớp (lớp giữa trên hình 12-6b) còn cực tiểu năng lượng của lỗ trống trong một lớp khác (nếu lớp này cũng mỏng).

- Cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép loại III có sơ đồ vùng năng lượng



Hình 12-6: Sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp dị chất kép loại I (a), loại II (b) và loại III (c).

được trình bày ở hình 12-6c. Ở đây các vùng cấm không có phần nào chồng lên nhau.

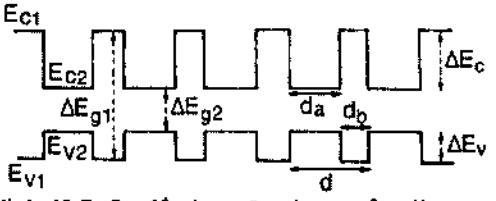
12.3.4. Cấu trúc giếng lượng tử liên kết

Đối với các giếng lượng tử hình thành trong chuyển tiếp dị chất kép các vách thế năng có độ cao là ΔE_c, ΔE_v với độ lớn cỡ 0,3eV trở lại, vì vậy không thể xem là có vách cao vô cực. Với những giếng lượng tử có vách thế năng giới hạn như vậy, hàm sóng điện tử ở ngoài giếng gần bờ giếng không bằng 0 mà giảm dần theo hàm exponent khi đi ra ngoài giếng. Nếu có hai giếng lượng tử cạnh nhau và cách nhau một hàng rào thế mỏng thì các giếng lượng tử này sẽ "liên kết" với nhau thông qua hiệu ứng đường ngầm, kết quả của sự "thâm nhập" của hàm sóng điện tử vào lớp hàng rào thế ngoài giếng. Như vậy nếu hai hay nhiều giếng cách nhau những lớp hàng rào thế có bề dày lớn (để không thể xảy ra hiệu ứng đường ngầm) thì ta có một tập hợp nhiều giếng lượng tử đơn. Tuy nhiên nếu những lớp hàng rào thế ngăn giữa các giếng đủ mỏng (để có thể xảy ra hiệu ứng đường ngầm) thì ta có một hệ các giếng lượng tử liên kết (coupled Q.Ws). Trong những cấu trúc như vậy các tính chất của giếng lượng tử phụ thuộc vào độ sâu của giếng (ΔE_c, ΔE_v) phụ thuộc bề rộng của giếng, khối lượng hiệu dụng của hạt dẫn bị nhốt trong giếng và bề rộng của các lớp hàng rào.

12.3.5. Siêu mạng với cấu trúc chuyển tiếp dị chất

Nếu chúng ta tạo các chuyển tiếp dị chất từ nhiều lớp kế tiếp nhau ta sẽ có một dãy các giếng thế năng giống hệt nhau, cách đều nhau bằng những lớp hàng rào mỏng giống hệt nhau, như ở hình 12-7.

Trong trường hợp bề dày d_b của lớp hàng rào bán dẫn vùng cấm rộng lớn hơn khoảng 100Å thì sẽ không xảy ra hiệu ứng đường ngầm của điện tử giữa các giếng cạnh nhau, các giếng lân cận không ảnh hưởng lẫn nhau, hiệu ứng kích thước mạnh lên đơn giản



Hình 12-7: Sơ đồ vùng năng lượng của siêu mạng cấu trúc chuyển tiếp dị chất.

là do đóng góp của nhiều giếng riêng biệt. Những cấu trúc như vậy được gọi là cấu trúc nhiều giếng lượng tử (multi-quantum wells-MQWs).

Trong trường hợp bề dày d_b của lớp hàng rào đủ nhỏ để cho xác suất truyền qua các lớp hàng rào giữa các giếng theo cơ chế hiệu ứng đường ngầm là đáng kể thì phổ năng lượng của hệ sẽ bị thay đổi. Nói cách khác, trong cấu trúc như thế sẽ có sự tương tác giữa các trạng thái trong các giếng với nhau dẫn đến sự tách các mức năng lượng ứng với các trạng thái trong từng giếng cô lập.

Mỗi mức năng lượng lượng tử kích thước trong giếng cô lập này tách thành một dải năng lượng, giống như các mức năng lượng nguyên tử cô lập khi các nguyên tử liên kết thành chuỗi tương tác lẫn nhau. Loại cấu trúc này chuyển thành một cấu trúc mới gọi là siêu mạng.

Các siêu mạng thường được chế tạo bằng công nghệ epitaxy chùm phân tử (MBE). Để làm ví dụ chúng ta xét một tổ hợp gồm các lớp mỏng GaAs (lớp A) có bề dày d_a và các lớp mỏng $Ga_{1-x}Al_xAs$ (lớp B) có bề dày d_b. Cấu trúc này tạo nên một dãy giếng thế năng có bề rộng d_a, có chiều cao hàng rào thế trên vùng dẫn cỡ ΔE_c = 138meV, có chiều cao hàng rào thế dưới vùng hoá trị cỡ ΔE_v = 162meV. Như vậy ta có $\Delta = \Delta E_c + \Delta E_v$ = 300meV = $\Delta E_{gB} - \Delta E_{gA}$, trong đó ΔE_{gB} là bề rộng vùng cấm của $Ga_{1-x}Al_xAs$ với x = 0,3; ΔE_{gA} là bề rộng vùng cấm của GaAs. Tính toán thông thường cho ta mức năng lượng của điện tử trong dải dẫn mini thứ j của lớp A (Ga As) bán dẫn vùng cấm hẹp $E_{cj}(d_a)$ phụ thuộc vào bề dày d_a là:

$$E_{cj}(d_a) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_a^* d_a^2}\left(j+1\right)^2 \qquad (12\text{-}21)$$

trong đó j = 0, 1, 2, 3...; m_a^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử trong vùng dẫn của lớp A.

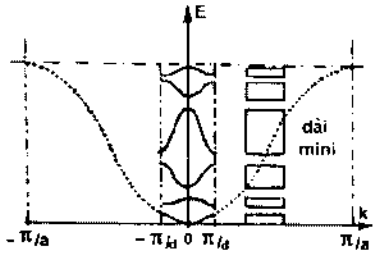
Vì các điện tử trong các lớp mỏng là khí điện tử hai chiều và kích thước theo chiều x là nhỏ - chiều lượng tử hoá của chuyển động điện tử, nên ta phải xác định các mức năng lượng trong dải mini ứng với chuyển động lượng tử hoá, nghĩa là ta tính $E_{cj}(K_x)$.

Giả sử khối lượng hiệu dụng của điện tử trong các lớp giống nhau: $m_a^* = m_b^* = m^*$, ta có:

$$E_{cj}(d_a, K_x) = E_{cj}(d_a) - \Delta_{cj}(d_b)\cos K_x d \qquad (12\text{-}22)$$

trong đó $E_{cj}(d_a, K_x)$ là năng lượng điện tử trong vùng dẫn thuộc lớp A với vectơ sóng theo trục x là K_x; Δ_{cj} là bề rộng của dải mini phụ thuộc mạnh vào d_b - bề dày lớp hàng rào (bán dẫn vùng cấm rộng); d là hằng số siêu mạng $d = d_a + d_b$.

Từ những phân tích, tính toán trên đây chúng ta thấy rằng: thay đổi d_a và d_b ta có thể lựa chọn vị trí của các dải mini E_{cj} và bề rộng năng lượng của dải Δ_{cj}. Chính vì vậy bằng công nghệ epitaxy chùm phân tử ta đã tạo ra khả năng "thiết kế" các vùng năng lượng.



Hình 12-8: Sơ đồ dải năng lượng mini trong siêu mạng.

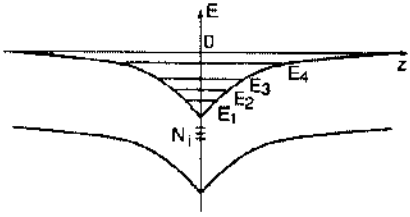
Trên hình 12-8 biểu diễn sự hình thành các dải mini trong siêu mạng với hằng số siêu mạng (chu kỳ) d trong tinh thể có hằng số mạng tinh thể là a. Ở đây khoảng không gian $\vec{K}$ từ $\left(-\frac{\pi}{a}\right)$ đến $\left(+\frac{\pi}{a}\right)$ biểu diễn vùng Brillouin thứ I của mạng tinh thể có hằng số mạng a, khoảng không gian $\vec{K}$ từ $\left(-\frac{\pi}{d}\right)$ đến $\left(+\frac{\pi}{d}\right)$ có thể xem là vùng Brillouin thứ I của siêu mạng với hằng số siêu mạng (chu kỳ) d.

12.3.6. Các lớp delta và siêu mạng nipi

Các lớp delta là những bán dẫn có sự phân bố tạp chất hết sức không đồng nhất, trong đó các ion tạp chất được tập trung trong một lớp hết sức mỏng (trong trường hợp lý tưởng là một lớp đơn). Các hạt dẫn khuếch tán từ các ion tạp chất bị kìm giữ gần lớp tạp chất bởi điện tích của chúng. Điện trường do ion tạp chất gây nên (điện trường của tạp chất, điện trường nội):

$$\varepsilon_t = \frac{2\pi N_t.e}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad (12\text{-}23)$$

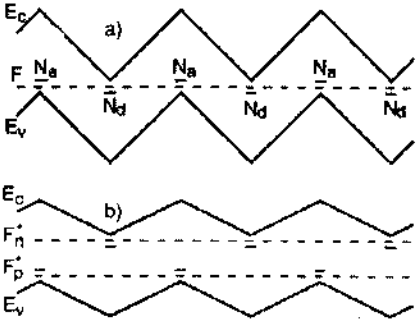
trong đó N_t là mật độ bề mặt của tạp chất tính bằng đơn vị (cm^{-2}). Điện trường của tạp chất ε_t bị chặn bởi điện tử tự do với nồng độ bằng N_t, kết quả tạo nên một giếng thế năng có dạng như biểu diễn ở hình 12-9. Trong giếng thế năng có thể tồn tại một số mức năng lượng gián đoạn E_n. Điểm đặc trưng của các lớp delta là có khả năng nhận được một nồng độ rất cao các hạt dẫn lượng tử kích thước (size-quantized carriers), N_t có thể đạt tới $10^{14}cm^{-2}$ lớn gấp bội nồng độ hạt dẫn lượng tử kích thước trong những cấu trúc đã mô tả trên đây.



Hình 12-9: Sơ đồ vùng năng lượng của một lớp delta đơn.

Siêu mạng nipi là một đơn tinh thể, ví dụ GaAs, trong đó có luân phiên những lớp mỏng pha tạp loại n và những lớp mỏng pha tạp loại p cách nhau những lớp không pha tạp (loại i). Những lớp pha tạp thường rất mỏng như những lớp delta đã nói trên đây. Sơ đồ vùng năng lượng của một đoạn trong siêu mạng nipi được biểu diễn ở hình 12-10a.

Khi siêu mạng được chiếu sáng, các hạt dẫn quang phát sinh bị phân chia bởi điện trường nội ε_t và bằng điện tích của mình chúng làm thay đổi sơ đồ vùng năng lượng và nhiều tính chất liên quan đến sơ đồ vùng năng lượng, ví dụ phổ hấp thụ. Trên hình 12-10b biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng của siêu mạng nipi khi chiếu sáng. Ở đây mức Fermi F trong điều kiện cân bằng là chung cho cả phân bố điện tử và lỗ trống được thay bằng chuẩn mức Fermi của riêng từng loại hạt dẫn F_n^* và F_p^* đặc trưng cho nồng độ hạt dẫn không cân bằng.



Hình 12-10: Sơ đồ vùng năng lượng của siêu mạng nipi: a- Trong điều kiện cân bằng ; b- Khi chiếu sáng.

Hiệu ứng thay đổi dạng vùng năng lượng của siêu mạng nipi có thể đạt được không chỉ bằng cách chiếu sáng, mà có thể bằng cách đặt thiên áp giữa lớp n

và lớp p nhờ các điện cực chọn lọc đặc biệt. Nói một cách khác siêu mạng nipi có thể xem như một bán dẫn với vùng năng lượng có thể điều khiển được. Tính chất này của siêu mạng nipi làm cho cấu trúc này được dùng như một linh kiện nhạy quang với chức năng như một photo-detector.

12.3.7. Siêu mạng các lớp co giãn

Siêu mạng các lớp co giãn (strained layer superlattice - SLS) đã được giới thiệu trong mục (7.4.7), ở đây các lớp co giãn phải có bề dày nhỏ hơn bề dày tới hạn d_K. Bề dày tới hạn là bề dày của lớp epitaxy co giãn mà năng lượng ứng suất do sự co giãn hằng số mạng đã quá lớn cần được giải phóng để trở về cấu trúc mạng vốn có và làm xuất hiện các lệch mạng không tương thích (misfit dislocation) trên phân biên giữa đế và lớp epitaxy. Bề dày tới hạn phụ thuộc vào độ không tương thích, ví dụ nếu độ chênh lệch hằng số mạng là 1% thì d_K bằng bề dày 50 lớp đơn, nếu độ chênh hằng số mạng là 4% thì d_K bằng bề dày 6 lớp đơn. Như vậy các lớp co giãn cũng có kích thước nanomet và siêu mạng các lớp co giãn (SLS) cũng là một cấu trúc thấp chiều, hiệu ứng lượng tử kích thước sẽ làm thay đổi cơ bản vùng năng lượng của cấu trúc. Bằng cách chọn các cặp vật liệu, xác định kích thước các lớp ta có thể "thiết kế" một vật liệu với cấu trúc vùng năng lượng mong muốn. Một điều đặc biệt là từ hai vật liệu có bề rộng vùng cấm khác nhau nhưng đều là bán dẫn vùng cấm xiên như silic và germani (có độ chênh hằng số mạng khoảng 4%) có thể tạo nên siêu mạng các lớp co giãn (Si-Ge) là vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng.

12.3.8. Siêu mạng bán dẫn vô định hình

Từ những năm 1980 những cấu trúc nhiều lớp mỏng bán dẫn vô định hình được nghiên cứu như: (a-Si:H)/(a-$Si_{1-x}C_x$:H); (a-Si:H)/(a-$Si_{1-x}N_x$:H); (a-Si:H)/(a-$Si_{1-x}O_x$:H); (a Si:H)/(a-$Si_{1-x}Ge_x$:H). Sự tồn tại hiệu ứng lượng tử kích thước trong các giếng lượng tử bán dẫn vô định hình, ví dụ (a-Si:H), đã được chứng minh bởi hiệu ứng đường ngầm cộng hưởng của điện tử trong các diode (a-Si:H)/(a-Si_3N_4:H) và gần đây là bằng hiện tượng dịch chuyển vùng con quang học (subband optical transition) được phát hiện trong cấu trúc (a-Si:H.quartz) và (a-$Si_{1-x}C_x$:H)/(a-Si:H). Tuy nhiên những tính chất điện, tính chất quang của các hệ giếng lượng tử vẫn được biểu diễn trên cơ sở hiệu ứng kích thước lượng tử trong siêu mạng tinh thể.

Các cấu trúc siêu mạng vô định hình được chế tạo bằng các công nghệ xưa nay vẫn dùng để chế tạo các lớp bán dẫn vô định hình như: phương pháp phóng điện trong khí kém (glow discharge), phương pháp phun xạ hoạt tính (reactive sputtering), phương pháp ngưng đọng hoá học pha hơi quang (photo-CVD), phương pháp plasma CVD,...

Siêu mạng bán dẫn vô định hình không phải tuân thủ những điều kiện nghiêm khắc về sự tương thích cấu trúc hằng số mạng giữa các lớp vật liệu, vì vậy chế tạo các siêu mạng bán dẫn vô định hình có thể dễ dàng và đơn giản hơn siêu mạng tinh thể. Tuy nhiên để có được những cấu trúc siêu mạng bán dẫn vô định hình có chất lượng cao người ta đã chú ý nghiên cứu những vấn đề sau đây:

- Nghiên cứu tìm những giải pháp công nghệ để tạo được những chuyển tiếp dị chất đột ngột, tạo được những lớp phân biên giữa hai lớp cạnh nhau bằng phẳng ở mức độ nguyên tử.

- Nghiên cứu tìm kiếm công nghệ chế tạo được những lớp mỏng đồng đều với thành phần hoá học mong muốn, tránh được sự nhiễm bẩn do quy trình liên tiếp chế tạo các lớp vật liệu khác nhau.

Siêu mạng bán dẫn vô định hình được chú ý nghiên cứu và đã tìm được nhiều ứng dụng trong thực tế.

12.4. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM, ỨNG DỤNG CẤU TRÚC BÁN DẪN HAI CHIỀU

Đặc điểm chung của cấu trúc bán dẫn hai chiều, các giếng lượng tử (lớp lượng tử) là hiệu ứng nhốt lượng tử trong một chiều kích thước nanomet, nghĩa là hiệu ứng lượng tử kích thước:

- Phổ năng lượng là gián đoạn, mức năng lượng thấp nhất là $E_1 > E_c$ dẫn đến bề rộng vùng cấm quang học tăng lên (hiện tượng dịch về phía tím).

- Vùng năng lượng của các cấu trúc siêu mạng thay đổi và có thể điều chỉnh được từ bán dẫn vùng cấm xiên có thể chuyển thành bán dẫn vùng cấm thẳng.

- Nhiều tính chất của cấu trúc thay đổi nhiều so với mẫu ba chiều, ví dụ: độ linh động của hạt dẫn trong giếng lượng tử thường cao hơn trong mẫu ba chiều. Những tính chất đặc biệt của bán dẫn hai chiều đã được ứng dụng để chế tạo các linh kiện. Chúng ta sẽ điểm qua dưới đây một số ứng dụng đó.

12.4.1. Laser giếng lượng tử hay lasers chuyển tiếp dị chất kép

Sử dụng chuyển tiếp dị chất kép với giếng lượng tử đối với cả điện tử và lỗ trống trong cấu trúc diode laser như ở hình 12-6a có những ưu việt sau đây:

- Nhờ hiệu ứng nhốt hạt dẫn dễ dàng tăng cường được trạng thái đảo mật độ, giảm được mật độ dòng ngưỡng, tăng hiệu suất phát xạ.

- Nhờ hiệu ứng lượng tử hoá kích thước có thể tăng và điều chỉnh được tần số ánh sáng laser thông qua kích thước giếng lượng tử: $h\nu = \Delta E_g^{eff} = (\Delta E_g + E_{1n} + E_{1p})$.

- Thông qua hiệu ứng "cửa sổ" giảm được sự tái hấp thụ các bức xạ laser phát ra từ vùng tích cực là lớp bán dẫn vùng cấm hẹp, giếng lượng tử, khi đi qua lớp bán dẫn vùng cấm rộng.

- Nếu chọn được lớp tích cực chiết suất cao hơn hai lớp hai bên có thể tạo thành một lớp "nhốt photon" nhờ hiệu ứng phản xạ toàn phần.

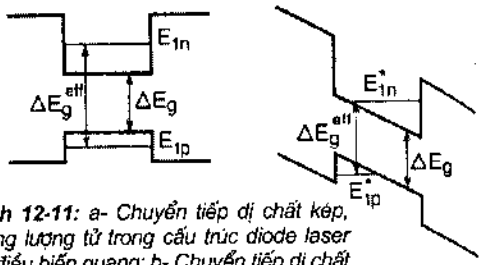
Vì những lý do trên các diode laser ngày nay đều có cấu trúc giếng lượng tử kiểu chuyển tiếp dị chất kép loại I.

12.4.2. Điều biến quang dạng giếng lượng tử với cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép

Giếng lượng tử với cấu trúc chuyển tiếp dị chất kép được sử dụng như một điều biến quang vì những yếu tố sau:

- Trong giếng lượng tử vạch hấp thụ exciton rất nét và cường độ rất mạnh ngay ở nhiệt độ phòng.

- Vị trí của vạch phổ hấp thụ exciton có thể dịch chuyển đáng kể khi đặt vào chuyển tiếp dị chất kép một điện trường vuông góc với các bề mặt vách giếng lượng tử. Yếu tố này có thể hiểu được bằng sơ đồ trên hình 12-11b, khi trên chuyển tiếp dị chất kép ở hình 12-11a được đặt một thiên áp.



Hình 12-11: a- Chuyển tiếp dị chất kép, giếng lượng tử trong cấu trúc diode laser và điều biến quang; b- Chuyển tiếp dị chất kép khi có thiên áp, ΔE_g^{eff} thay đổi.

Vì năng lượng liên kết exciton ΔE_{exc} hầu như không phụ thuộc vào điện trường và vì hiệu ứng

nhốt hạt dẫn nên điện trường cũng không thể phân chia điện tử, lỗ trống. Kết quả là khi đặt thiên áp vào chuyển tiếp dị chất kép vạch hấp thụ exciton vẫn nét bình thường, cường độ vạch exciton vẫn mạnh (hơn trong thể khối) nhưng vị trí phổ của vạch đó sẽ dịch chuyển theo công thức:

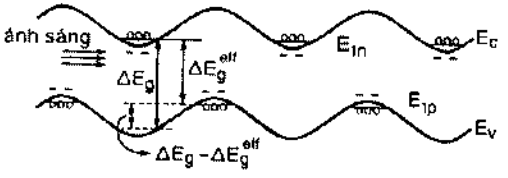
$$h\nu_{exc} = \Delta E_g^{eff} - \Delta E_{exc} \qquad (12\text{-}24)$$

trong đó ΔE_g^{eff} phụ thuộc vào điện trường như trên hình 12-11b. Sự dịch chuyển vị trí phổ làm thay đổi rất mạnh hệ số hấp thụ α đối với ánh sáng cho trước và là nguyên lý hoạt động của điều biến quang.

12.4.3. Photodetector có cấu trúc nipi

Cấu trúc siêu mạng nipi trình bày ở hình 12-12 có thể hoạt động như một linh kiện nhạy quang, photodetector.

Photodetector có dạng là một linh kiện quang dẫn, cấu trúc siêu mạng nipi có hai tính chất đặc biệt so với một quang dẫn ba chiều:



Hình 12-12: Sơ đồ vùng năng lượng của photodetector có cấu trúc siêu mạng nipi.

a. Sự dịch chuyển bờ nhạy quang về phía sóng dài do bờ hấp thụ cơ bản ở đây được xác định bởi giá trị ΔE_g^{eff} bằng khoảng cách năng lượng cực tiểu giữa trạng thái thấp nhất trong vùng dẫn E_{1n} và trạng thái cao nhất trong vùng hoá trị E_{1p}, như biểu diễn trên hình 12-12, $\Delta E_g^{eff} < \Delta E_g$. Chuyển mức của điện tử giữa hai trạng thái này và do đó quá trình hấp thụ xảy ra ở giá trị $h\nu < \Delta E_g$. Quá trình hấp thụ được xác định bởi sự trùng nhau của hàm sóng điện tử và hàm sóng lỗ trống. Biên độ của hàm sóng điện tử trong vùng lỗ trống bị nhốt phụ thuộc vào xác suất "xuyên hầm" của điện tử qua một rào thế hình tam giác có bề rộng $\Delta x = \dfrac{\Delta E_g - \Delta E_g^{eff}}{e\mathcal{E}_t}$ và chiều cao là $\Delta E = \Delta E_g - \Delta E_g^{eff}$, trong đó $\mathcal{E}_t$ là cường độ điện trường nội tồn tại trong siêu mạng nipi. Nếu nồng độ tạp chất N_a và N_d trong siêu mạng bằng nhau và bằng N_i thì cường độ điện trường

$$\mathcal{E}_t = \frac{4\pi e N_i}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad (12\text{-}25)$$

Xác suất hiệu ứng "xuyên hầm của điện tử" sẽ bằng

$$D = \exp\left[-\frac{4\sqrt{2}\left(\Delta E_g - \Delta E_g^{eff}\right)^{3/2}}{3e\hbar\varepsilon_t}\right] \qquad (12\text{-}26)$$

Như vậy trong cấu trúc siêu mạng nipi pha tạp mạnh, ε_t sẽ lớn, sự hấp thụ photon có năng lượng hν nhỏ hơn ΔE_g trở nên đáng kể, trên thực tế giống như hiệu ứng Franz-Keldysh trong điện trường nội.

b. Sự gia tăng đáng kể thời gian sống trong cấu trúc siêu mạng nipi so với trong mẫu ba chiều là do sự phân chia hai loại hạt dẫn không cân bằng trong các lớp khác nhau. Các điện tử không cân bằng tập trung ở cực tiểu vùng dẫn, các lỗ trống không cân bằng tập trung ở cực đại vùng hoá trị. Từ hình 12-12 có thể thấy rằng để hai loại hạt dẫn có mặt tại cùng một vị trí và tái hợp với nhau chúng phải vượt qua một rào thế năng bằng ΔE_g - ΔE_g^{eff} chính vì vậy thời gian sống tăng lên và phụ thuộc vào (ΔE_g - ΔE_g^{eff}):

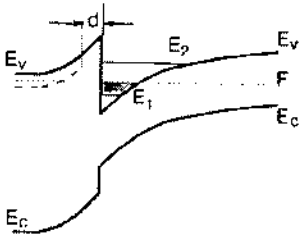
$$\tau = \tau_o \exp\left[\frac{\Delta E_g - \Delta E_g^{eff}}{kT}\right] \qquad (12\text{-}27)$$

trong đó τ_o là thời gian sống trong bán dẫn đồng nhất ba chiều. Sự gia tăng của thời gian sống bù vào sự giảm sút hiệu ứng tunnel trong quá trình hấp thụ làm cho cấu trúc siêu mạng nipi có độ nhạy quang đáng kể trong vùng phổ với hν < ΔE_g và là photodetector thích hợp trong vùng phổ sóng dài hơn so với bán dẫn đồng nhất.

12.4.4. Transistor hiệu ứng trường pha tạp điều biến

Transistor hiệu ứng trường pha tạp điều biến (Modulation doped field effect transistor - MODFET) hay còn được gọi là transistor độ linh động điện tử cao (high electron mobility transistor - HEMT). Đây là một loại transistor hiệu ứng trường (FET) nhưng mang hai cái tên có vẻ rất khác nhau: tên thứ nhất mô tả cấu tạo của transistor, đó là transistor trường có cấu trúc chuyển tiếp dị chất pha tạp điều biến. Tên thứ hai nói lên đặc trưng quan trọng của transitor, trong đó điện tử có độ linh động rất cao, nghĩa là những transitor tác động nhanh trên cơ sở cấu trúc chuyển tiếp dị chất pha tạp điều biến.

Khái niệm pha tạp điều biến (modulation doping) được hiểu là: trong một chuyển tiếp dị chất, bán dẫn vùng cấm rộng được pha tạp (ví dụ loại n) còn bán dẫn vùng cấm hẹp không pha tạp (bán dẫn riêng). Trên hình 12-13 biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng chuyển tiếp dị chất pha tạp điều biến. Từ sơ đồ này chúng ta thấy rằng trong giếng thế năng tạo nên trong lớp bán dẫn vùng cấm hẹp gần bề mặt phân biên được nhốt một lớp khí điện tử hai chiều. Độ linh động của điện tử trong lớp khí hai chiều này được gia tăng đáng kể so với trường hợp bán dẫn đồng nhất vì hai lý do sau đây:

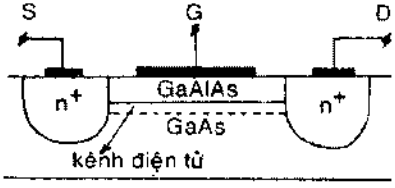


Hình 12-13: Sơ đồ vùng năng lượng của chuyển tiếp dị chất pha tạp điều biến.

- Các vách của giếng lượng tử có chất lượng cao tránh được tán xạ trên bề mặt phân biên, độ linh động của điện tử vì thế được gia tăng.

- Trong cấu trúc này lớp khí điện tử hai chiều và lớp ion tạp chất nằm ở hai phía của lớp phân biên. Sự phân chia về vị trí của lớp ion tạp chất và lớp điện tử hai chiều làm giảm quá trình tán xạ của điện tử và là nguyên nhân gia tăng độ linh động của chúng.

Để tăng hơn nữa độ linh động của điện tử người ta chừa một lớp mỏng ở trong bán dẫn vùng cấm rộng tiếp giáp với lớp phân biên có bề dày d không pha tạp, lớp này được gọi là lớp gián cách. Bằng cách này người ta làm cho khoảng cách từ điện tử tự do đến các tâm tán xạ là ion tạp chất tăng lên và do đó độ linh động của điện tử tăng cao. Trên hình 12-14 biểu diễn sơ đồ một MODFET cấu tạo từ chuyển tiếp dị chất GaAlAs/GaAs, trong đó GaAlAs là bán dẫn vùng cấm rộng, GaAs là bán dẫn vùng cấm hẹp.



Hình 12-14: Sơ đồ MODFET.

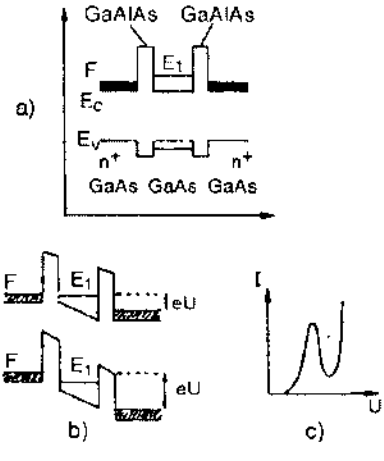
Trong transistor ở hình 12-14 dùng cực cửa là tiếp xúc Schottky với bán dẫn vùng cấm rộng GaAlAs có pha tạp điều biến. Bề dày lớp bán dẫn vùng cấm rộng rất mỏng cho nên lớp nghèo của chuyển tiếp dị chất và của tiếp xúc Schottky chồng lên nhau và tất cả các donor trong bán dẫn vùng cấm rộng đã ion hoá, kết quả là lớp này đóng vai trò lớp điện môi của cực cửa. Vì vậy cấu trúc dị chất này giống như cấu trúc MOS thông thường và lớp điện tử hai chiều đóng vai trò là kênh điện tử thay đổi một cách tuyến tính theo điện áp cực cửa như trong MOSFET.

MODFET có độ linh động điện tử rất cao và hoạt động như một linh kiện tác động nhanh được sử dụng để thiết kế chế tạo các máy tính siêu tốc.

12.4.5. Transistor đường ngầm cộng hưởng

Transistor đường ngầm cộng hưởng (resonant tunneling transistor - RTT) gồm một lớp emitter một lớp collector và một cấu trúc hàng rào tunnel kép (double - tunnel - barrier) có một giếng lượng tử (QW). Một cấu trúc như vậy được biểu diễn ở hình 12-15, nó gồm một lớp bán dẫn vùng cấm hẹp (GaAs) nằm giữa hai lớp bán dẫn vùng cấm rộng (GaAlAs) và hai lớp n^+-GaAs nằm ngoài cùng ở hai bên để cung cấp và gom điện tử. Hai lớp hàng rào bán dẫn vùng cấm rộng GaAlAs có bề dày cỡ (5÷10) nm cho phép xẩy ra hiệu ứng tunnel xuyên qua các lớp này dễ dàng.

Với cấu trúc này, thoạt đầu khi mức năng lượng thấp nhất E_1 trong QW GaAs còn cao hơn mức F trong lớp n^+-GaAs thì không có dòng tunnel xuyên qua lớp GaAlAs. Tuy nhiên với một thiên áp đủ lớn U được đặt vào làm cho mức F của lớp n^+-GaAs nâng lên ngang mức E_1 trong QW GaAs thì sau đó sẽ xảy ra dòng tunnel (hình 12-15b). Hiện tượng này được gọi là hiện tượng đường ngầm cộng hưởng và các điện tử từ giếng GaAs lại xuyên hầm qua hàng rào GaAlAs bên phải gây nên dòng điện đi qua transistor. Nếu tiếp tục tăng thiên áp U đến khi mức F (phía bên trái) không còn thẳng hàng với mức E_1 trong QW GaAs (mức F cao hơn E_1) thì do không còn các trạng thái khác chấp nhận hiệu ứng đường ngầm nên dòng qua transistor sẽ giảm xuống và tạo nên một vùng điện trở âm. Nếu tiếp tục tăng thiên áp U thì điều kiện tunnel sẽ xuất hiện trở lại với mức năng lượng

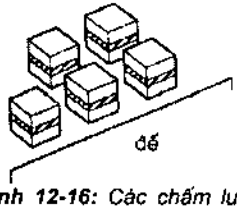


Hình 12-15: Sơ đồ vùng năng lượng trong transistor đường ngầm cộng hưởng: a. Khi chưa có thiên áp, b- Khi có thiên áp; c- Đặc tuyến V - A của diode.

cho phép khác (E_2) trong QW. Kết luận lại, nguyên tắc hoạt động của RTT là điện tử chỉ có thể đi từ emitter đến collector nếu chúng được nối liền bởi một mức năng lượng cộng hưởng. RTT được ứng dụng trong các linh kiện nhớ nhiều trạng thái (multiple-state memory devices).

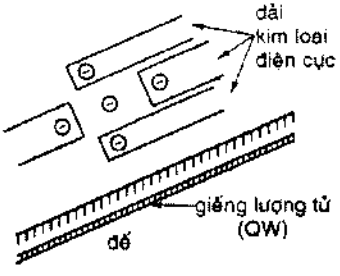
12.5. CHẤM LƯỢNG TỬ VÀ TRIỂN VỌNG ỨNG DỤNG

Trong các linh kiện ứng dụng các giếng lượng tử, các cấu trúc hai chiều trên đây, ví dụ như transistor đường ngầm cộng hưởng (resonant tunneling transistor), hạt dẫn chuyển động vuông góc với bề mặt đế khi chúng chuyển động từ emitter đến collector. Những linh kiện này được mô tả như là những linh kiện thẳng đứng (vertical structure) và chúng ta mới chỉ quan tâm đến kích thước của linh kiện theo hướng thẳng đứng mà thôi. Tuy nhiên nếu muốn bố trí nhiều linh kiện như thế trên một diện tích đế cho trước thì chúng ta cần phải cực tiểu hoá phần diện tích mà mỗi linh kiện chiếm giữ. Nói cách khác chúng ta phải giảm đến tối thiểu kích thước ngang của linh kiện. Việc đó có thể thực hiện được bằng phương pháp quang khắc như trong công nghệ vi điện tử. Bằng cách đó chúng ta có thể nhận được những đảo với diện tích nhỏ trên đế như ở hình 12-16. Khi rút ngắn kích thước ngang đến mức mà bản chất sóng của điện tử theo các phương đó đã trở nên quan trọng thì điện tử coi như bị nhốt trong cả ba chiều và đó là những chấm lượng tử (quantum dots - QD). Trong giếng lượng tử ta xét trên đây tính chất sóng của điện tử xuất hiện rõ rệt khi kích thước giếng đạt khoảng một vài phần trăm μm (~10^{-8}m). Để tạo ra được các chấm lượng tử ta cũng phải giảm hai kích thước ngang xuống đến mức độ như vậy. Với công nghệ quang khắc hiện đại chúng ta cũng chỉ mới giảm kích thước ngang của các đảo đến cỡ một phần mười μm (~10^{-7}m). May mắn là chúng ta có thể đạt được các chấm lượng tử khi kích thước ngang của chúng chỉ đạt cỡ ~10^{-7}m, đó là nhờ các trạng thái bề mặt bắt giữ điện tử trên các bề mặt của chấm lượng tử sau khi tẩm thực. Các trạng thái bắt điện tử này thực chất là những điện tử hoá trị trên bề mặt không tham gia các mối liên kết vì nó thuộc về các nguyên tử ngoài cùng trên bề mặt. Những điện tử được giữ lại trên bề mặt có xu hướng đẩy các điện tử tự do trong chấm lượng tử rời xa bề mặt vào phía trong, nói cách khác chúng tạo nên một điện trường nội "đuổi" các



Hình 12-16: Các chấm lượng tử tạo ra bằng phương pháp quang khắc.

điện tử dẫn vào phía trong. Kết quả là các điện tử tự do bị nhốt trong một hố thế năng giới hạn cả ba chiều với kích thước bé hơn những đảo vật liệu tạo ra bằng phương pháp quang khắc, nghĩa là chúng ta đạt được những chấm lượng tử. Như vậy bằng phương pháp quang khắc hiện đại chúng ta có thể tạo ra một ma trận hàng lối ngay ngắn các chấm lượng tử. Một phương pháp khác để tạo ra các chấm lượng tử là phương pháp nhốt điện tử trong các hố thế năng bằng cách dùng các dải điện cực. Ý đồ này được minh hoạ trên hình 12-17. Trên bề mặt cấu trúc lớp tạo nên giếng lượng tử chúng ta phủ và quang khắc để tạo nên các dải điện cực kim loại. Khi các điện cực kim loại tích điện âm nó sẽ "đuổi" các điện tử trong giếng lượng tử nằm phía dưới các dải điện cực. Kết quả là điện tử bị nhốt trong những phần tử giếng lượng tử bị giới hạn bởi các hàng rào thế hình thành dưới các điện cực tích điện âm. Có một điều đặc biệt là có thể điều khiển số điện tử trong chấm lượng tử bằng cách thay đổi điện thế trên các điện cực.



Hình 12-17: Phương pháp tạo chấm lượng tử bằng các dải điện cực kim loại

Bây giờ chúng ta giả thiết rằng chỉ có một điện tử đơn lẻ được chứa trong chấm lượng tử. Cấu trúc chấm lượng tử chứa một điện tử gợi cho ta hình ảnh nguyên tử hydro.

Tuy nhiên nguyên tử bình thường với chấm lượng tử (được gọi là nguyên tử nhân tạo, nguyên tử thiết kế) có một số yếu tố khác nhau. Ví dụ, nguyên tử có đối xứng cầu, trong đó điện tử chuyển động dưới ảnh hưởng của hạt nhân ở trung tâm, trong khi đó hình dạng của chấm lượng tử được xác định bởi các điện cực phía ngoài và hàng rào thế bao quanh hố thế năng trong đó chứa điện tử. Chính vì vậy có thể thay đổi hình dạng, đều chỉnh kích thước của nguyên tử nhân tạo. Ta có thể tạo nên một chấm lượng tử có dạng lập phương, lăng trụ, dùng ba dải điện cực ta có thể tạo nên một chấm có tiết diện tam giác. Bằng cách đưa vào trong chấm lượng tử hai điện tử chúng ta có thể tạo ra một "nguyên tử heli nhân tạo". Chúng ta có thể tạo ra các nguyên tử nhân tạo với ba, bốn... thậm chí hàng trăm điện tử, nói cách khác các nguyên tử được thiết kế.

Những nguyên tử được thiết kế như thế có thể dùng để tạo ra những "vật liệu mới". Ví dụ chúng ta bố trí một số chấm lượng tử sát nhau để điện tử được nhốt trong chúng có thể tương tác với nhau tạo ra một "phân tử thiết kế".

Nếu ta sắp xếp các chấm lượng cạnh nhau thành một dãy, do tương tác giữa các điện tử trong các chấm mức năng lượng gián đoạn trong chấm lượng tử sẽ tạo thành dải năng lượng, giống như các mức năng lượng gián đoạn trong nguyên tử tạo nên các vùng năng lượng trong tinh thể, hay các trạng thái gián đoạn trong giếng lượng tử tạo thành các dải mini trong siêu mạng.

Bây giờ chúng ta bàn đến những triển vọng ứng dụng của chấm lượng tử. Với công nghệ quang khắc ngày nay chúng ta có thể thực hiện được những dải điện cực để chia bề mặt giếng lượng tử thành những hình vuông kích thước cỡ 0,1μm, nghĩa là một đế có diện tích $1cm^2$ có thể chứa 10 tỷ (10^{10}) chấm lượng tử. Mỗi chấm lượng tử có thể thực hiện chức năng của một transistor cộng hưởng đường ngầm giống như một transistor bình thường khác. Như vậy cấu trúc có một dung lượng vượt quá cả những máy tính siêu tốc cực mạnh ngày nay chỉ nằm gọn trên một chíp đơn lẻ.

Tuy nhiên để ứng dụng được các chấm lượng tử thì còn có rất nhiều những vấn đề hóc búa cần giải quyết.

Vấn đề hóc búa đầu tiên là tạo các điện cực nối với mỗi transistor - mỗi chấm lượng tử. Hơn thế nữa, cho dù có thể giải quyết được các điện cực thì hệ các đường nối giữa các linh kiện cũng làm cho chúng ta nản chí.

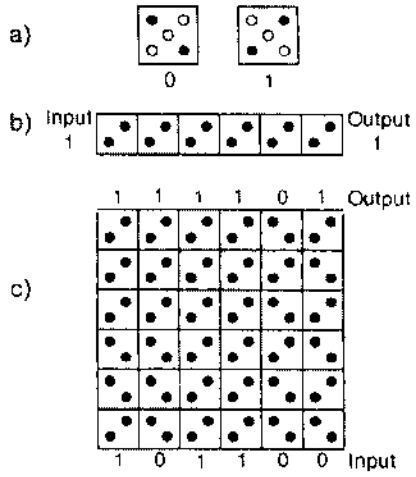
Chính vì vậy để có thể sử dụng được tiềm năng to lớn của chấm lượng tử phải thực sự thay đổi tư duy thiết kế mạch tích hợp, người ta chú ý đến mấy ý tưởng sau:

- Khuynh hướng tương lai là hướng đến các linh kiện chức năng (functional devices).
- Khi các linh kiện bố trí gần nhau thì chúng trở nên khó cách ly nhau, cần thiết phải lợi dụng sự tương tác giữa các linh kiện.

Với những suy nghĩ đó một nhóm nghiên cứu người Ấn Độ đã đưa ra một loại tế bào đơn vị cơ bản: các cấu trúc gồm 5 chấm lượng tử được gọi là một tế bào (cell), số điện tử trong mỗi tế bào được khống chế chính xác là hai điện tử. Do lực đẩy giữa các điện tử mỗi tế bào có thể có hai cấu hình ứng với hai ký hiệu "0" và "1" như biểu diễn ở hình 12-18a. Vậy là chúng ta có cơ số nhị phân giống như trong máy tính thường dùng.

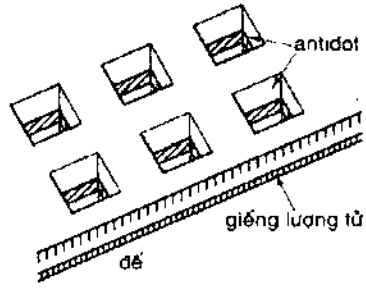
Do sự tương tác của các tế bào cạnh nhau cho nên sự phân bố của điện tử trong một tế bào có xu hướng gây nên sự phân bố điện tử tương tự trong tế bào kế tiếp. Bằng cách đó tín hiệu được truyền đi dọc theo hàng, ví dụ

trong một hàng tế bào biểu diễn ở hình 12-18b chúng ta đặt giá trị của tế bào phía trái hàng ở trạng thái "1", điều đó làm cho tế bào kế tiếp phía bên phải rơi vào trạng thái "1" và cứ như thế quá trình tiếp diễn đến trạng thái cuối cùng ở bên phải, lối ra của hàng. Sự tương tác phức tạp hơn nhiều xảy ra trong một ma trận hàng cột hai chiều của các tế bào như ở hình 12-18c. Nếu chúng ta đưa các tín hiệu vào (input) đến các tế bào ở một phía của ma trận, các tế bào bên trong ma trận sẽ thay đổi trạng thái của mình sao cho toàn hệ ma trận đạt được cấu hình cân bằng. Tại thời điểm này chúng ta xác định được tín hiệu ra (output) của hệ ma trận bằng các trạng thái của các tế bào ở phía cuối của ma trận. Trong trường hợp này chúng ta không thể nói đến những linh kiện riêng biệt, các chấm lượng tử riêng biệt, mà toàn bộ ma trận các chấm hoạt động như một linh kiện chức năng.



Hình 12-18: *a- Tế bào 5 chấm; b- Tương tác giữa các tế bào gây nên sự lan truyền tín hiệu; c- Một ma trận các tế bào đóng vai trò một linh kiện chức năng.*

Người ta còn sáng tạo ra một khả năng hết sức lý thú đó là hệ "phản chấm lượng tử" gọi tắt là hệ "phản chấm" (antidots) là một cấu trúc có thể gọi là hệ bù (complementary) với hệ các chấm. Thay vì nhốt các điện tử trên các mức năng lượng trong các chấm lượng tử, các chấm trở thành vùng cấm (không được phép) và các điện tử bị đẩy sang các kênh bao quanh chấm. Chúng ta có thể chế tạo hệ phản chấm bằng cách tẩm thực tạo ra các hố trong lớp giếng lượng tử trên đế như cấu trúc trình bày ở hình 12-19. Ta cũng có thể tạo nên hệ anti dots bằng cách thay đổi dấu điện thế đặt vào hệ dải điện cực trên bề mặt giếng lượng tử. Khi chúng ta đặt điện thế dương



Hình 12-19: *Hệ các antidot tạo nên bằng các hố tẩm thực.*

lên hệ điện cực, điện tử được nhốt vào các hố thế năng được tạo nên ở phía dưới các dải điện cực kim loại trong lớp giếng lượng tử.

Cuối cùng phải nhấn mạnh rằng hiện nay có rất nhiều hướng nghiên cứu chế tạo và ứng dụng bán dẫn thấp chiều nói chung, giếng lượng tử, chấm lượng tử nói riêng. Trên đây chỉ là một số ví dụ để minh hoạ những vấn đề được nêu ra mà thôi. Trong các phương pháp chế tạo các hệ chấm lượng tử chúng ta cũng chỉ mới nói đến phương pháp quang khắc với kích thước nanomet các lớp mỏng cỡ nanomét. Phương pháp thứ hai để chế tạo các hệ chấm lượng tử được gọi là phương pháp tự lắp ghép (self-assemby). Trong phương pháp này các nguyên tử, phân tử được sắp xếp vào trong cấu trúc nano có trật tự nhờ những nghiên cứu về nhiệt động học. Quá trình tự lắp ghép có thể xảy ra nhờ sự tương tác giữa các nguyên tử hấp phụ trên bề mặt tinh thể, hay là những tinh thể nano tự lắp ghép có thể được chế tạo bằng cách kết tủa trong dung dịch ở những điều kiện đặc biệt.

Phương pháp thứ ba chế tạo các hệ chấm lượng tử dựa vào kỹ thuật hiển vi đầu dò quét (scanning probe mieroscopy - SPM) trên cơ sở các loại tương tác giữa mũi nhọn - đế (tip-substrate) như: lực hút, lực đẩy, tia điện tử, điện trường. Ví dụ: trong kiểu tương tác gây ra hiệu ứng đường ngầm, khi khoảng cách giữa mũi nhọn và đế đủ nhỏ và mũi nhọn tích điện dương, hiệu ứng đường ngầm của các điện tử từ các nguyên tử liên kết bề mặt đến mũi nhọn cho phép "dứt ra" một cách chọn lọc các nguyên tử bề mặt và tiếp theo đó là chuyển các nguyên tử dính vào mũi nhọn đến bề mặt đế khi đặt điện áp âm lên mũi nhọn.

Các mũi nhọn trong hiển vi quét tunnel (STM) có thể sinh ra một chùm điện tử tiêu tụ rất mảnh (cỡ kích thước nanomet) với năng lượng khoảng 20eV, có thể gây nên trên bề mặt đế nhiều quá trình khác nhau như: phản ứng hoá học, bẻ gẫy các mối liên kết, di cư bề mặt của các nguyên tử. Thực hiện quá trình song hành với những dãy mũi nhọn STM có thể là một biện pháp tiện ích trong công nghệ chế tạo các cấu trúc nano bằng kỹ thuật STM.

Tuy nhiên những khó khăn gặp phải là không nhỏ, ví dụ: để có được một dãy ($10^4 \div 10^6$) các mũi nhọn STM cần một công nghệ nano - quang khắc rất tinh vi. Những vấn đề quan trọng trong kỹ thuật này là: sự đồng nhất, cách bố trí chính xác và độ lặp lại của công nghệ.

Để kết thúc chương này chúng tôi nêu ra đây những vấn đề quan trọng nhất đối với các cấu trúc bán dẫn nano:

- Điều khiển, khống chế chính xác kích thước, thành phần và sự sắp xếp các cấu trúc nano.
- Xác định rõ vai trò của bề mặt và các phân biên.
- Nghiên cứu đạt được những tiến bộ trong kỹ thuật chế tạo và xác định đặc trưng của các cấu trúc nano.
- Chế tạo với khả năng lặp lại cao các cấu trúc nano.
- Ổn định được các cấu trúc nano về mặt hoá học và về mặt nhiệt độ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Vũ Đình Cự, Vật lý chất rắn, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 1997.

[2]. Phùng Hồ và Phan Quốc Phô, Giáo trình Vật lý Bán dẫn, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội 2001.

[3]. A.I. Anxelm. Nhập môn lý thuyết bán dẫn, (tiếng Nga). Nhà xuất bản Khoa học, Matxcơva, 1976.

[4]. K.Seeger, Semiconductor Physics, 5th Edition, Springer - Verlag, 1991.

[5]. R.A. Smith, Semiconductor, Second Edition, Cambridge University Press, London - New York - Melbourne, 1982.

[6]. P.C. Kireev, Vật lý bán dẫn (tiếng Nga). Nhà xuất bản Đại học, Matxcơva, 1969.

[7]. V.V. Gorbachev, L.G. Sptixina, Vật lý bán dẫn và Kim loại (tiếng Nga), Nhà xuất bản "Luyện kim", Matxcơva, 1976.

[8]. J.S. Blakmore, Semiconductor Statistic, Pergamor, 1962.

[9]. S.M.Sze, Semiconductor Devices, Physics and Technology, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

[10]. Kevin F. Breunan, The Physics of Semiconductors, Cambridge University Press, 1999.

[11]. B.G. Yacobi, Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 2003.

[12]. V.I.Phistun, Nhập môn vật lý bán dẫn (tiếng Nga). Nhà xuất bản Đại học, 1975.

[13]. Dieter K. Schroder, Semiconductor material and device charaterization, second Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York. 1998.

[14]. Peter Y. Yu Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductor Physics and Material properties, Springer 2003.

[15]. A.A. Naselski, Đơn tinh thể bán dẫn (tiếng Nga), Nhà xuất bản "Luyện kim", Matxcơva, 1978.

[16]. S.Wolf and R.N. Tauber, Silicon Processing for VLSi Era, Volume 1 - Process Technology, 1987.

[17]. P.I. Branski, V.P.Klochocov, I.V. Potukevich, Cẩm nang điện tử học bán dẫn (tiếng Nga). Nhà xuất bản khoa học, Kiev, 1975.

[18]. O. Madelung, Physics of III-V Compounds. John Wiley & Sons, 1964.

[19]. R.K. Willardson, H.L.Goering, Compound semiconductors Reinold Publishing corporation, New York, 1962.

[20]. William D. Callister Jr., Material Science and Enineering, Second Edition, John Wiley & Sons, 1991.

[21]. N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in noncrystalline Materials, Clarendon Press. Oxford, 1971.

[22]. Jael R. Pried, Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, 1995.

[23]. L.B.Schein, Electrophotography and Development Physic, Springer - Verlag, 1987.

[24]. Amorphous and Microcrysstalline Semiconductor devices: Optoelectronic devices. Edior: Jerry Kanicki, Artech Hourse, Boston-London, 1991.

[25]. A. Shick, Quantum Wells, Physics and Electronics of Two-Dimensional Systemes, World Scientific. 1998 (Có bản dịch của Lê Tuấn - ĐH Bách Khoa Hà Nội)

[26]. Richard Turson, The Quantum dot, W.H.Freeman Spektrum, Oxford, New Yor, Heidelberg, 1995.

[27]. Phùng Hồ, Giáo trình vật lý điện tử, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội 2001.

[28]. Dieter K. Schronder, Semiconductor Material and Device Characterization, 3th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

GIÁO TRÌNH

VẬT LIỆU BÁN DẪN

Tác giả: Phùng Hồ - Phan Quốc Phô

Chịu trách nhiệm xuất bản: ĐỒNG KHẮC SỦNG

Biên tập và sửa bài: NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH

Trình bày bìa: XUÂN DŨNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo Hà Nội

In 200 cuốn khổ 16 x 24 cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc.
Quyết định xuất bản số: 82-2008/CXB/51-02/KHKT-14-1-2008.
In xong và nộp lưu chiểu Quý II năm 2008.

Giá: 108.000đ