

CHƯƠNG 11

TÍNH CHẤT ĐIỆN VÀ TỪ

11.1 Tính chất điện

11.1.1 Khái niệm

- Tính chất điện là đáp ứng của vật liệu đối với tác động của điện trường bên ngoài,
- Tính chất điện thể hiện ở khả năng tạo ra dòng điện chạy qua vật liệu khi áp đặt điện thế lên vật liệu.

11.1.1.1 Định luật Ohm

$V = IR$ với R là điện trở (resistance) $[\Omega]$

Điện trở suất (Resistivity) $\rho = (A / L)R$

A: diện tích mặt cắt ngang $[m^2]$, L: chiều dài $[m]$, ρ : điện trở suất $[\Omega.m]$

11.1.1.2 Độ dẫn điện (Conductivity)

$\sigma = 1/\rho = nq\mu$ $[\Omega^{-1}m^{-1}]$, $[mho/m]$ (mho = ohm^{-1})

n: Số chất mang điện tích / 1 đơn vị thể tích (Số chất mang điện tích $/m^3$).

- Đối với dẫn điện tử: chất mang là điện tử hoặc lỗ.
- Đối với dẫn ion: chất mang là ion dương, ion âm, trống cation, trống anion.

q: Điện tích chất mang.

- Dẫn điện tử $q = q$ (điện tử) $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ($1\text{C} = 1\text{A.s}$)
- Dẫn ion $q = Z \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ với Z là hóa trị của ion

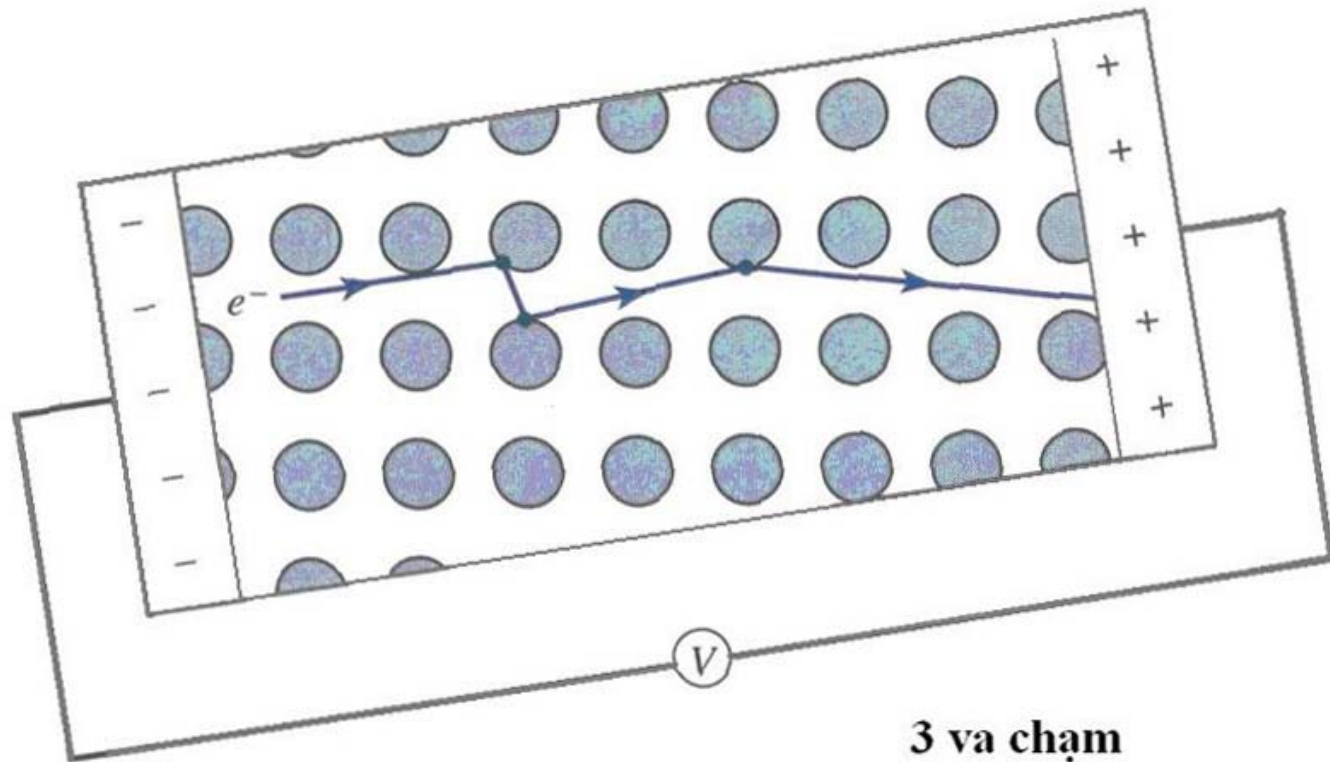
Chất rắn ion thường chứa nhiều loại ion nên $\sigma = \sum (n_i q_i \mu_i)$

μ : Độ chuyển dịch của chất mang [$\text{m}^2/\text{V.s}$]: biểu thị khả năng di chuyển của chất mang ngang qua chất rắn dưới tác dụng của gradient điện thế

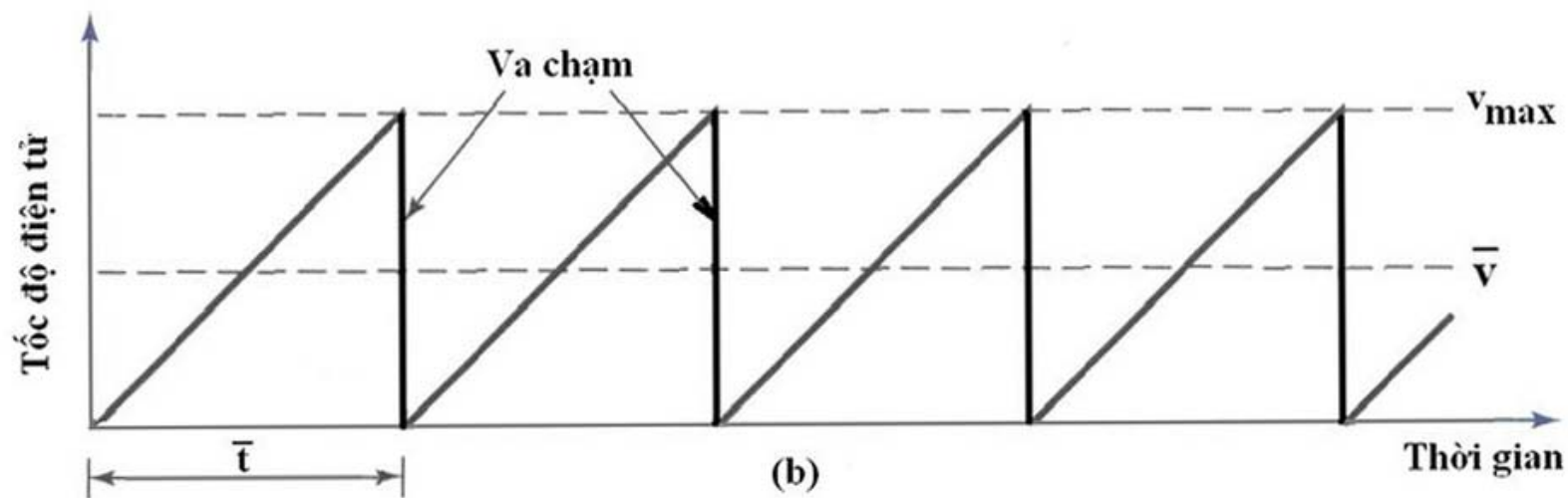
- Các ion di chuyển qua chất rắn nhờ khuếch tán.
- Các điện tử do có kích thước nhỏ hơn nhiều so với ion nên dễ đi ngang qua chất rắn vì ít bị cản trở hơn, vì vậy cơ chế dẫn của ion và điện tử là khác nhau

11.1.2 Cơ chế dẫn điện tử

- Để đơn giản xem điện tử như các hạt rắn.
- Khi có điện trường áp đặt thì điện tử sẽ được tăng tốc để đi về phía cực dương.
- Điện tử sẽ có gia tốc không đổi cho đến khi nó va chạm với nhân của một nguyên tử. Giả sử khi đó tốc độ điện tử $= 0$.
- Sau khi va chạm, điện tử lại tăng tốc và tiếp tục thực hiện chu kỳ tăng tốc – va chạm.



3 va chạm



- Tốc độ trung bình của điện tử $\bar{v} = a\bar{t}$

với $\bar{t}$ là thời gian trung bình giữa các va chạm và a là gia tốc điện trường.

Do gia tốc tỉ lệ với cường độ điện trường, nên $\bar{v}$ cũng sẽ tỉ lệ với cường độ điện trường E [V/m]. Hệ số tỉ lệ chính là độ chuyển dịch điện tử μ .

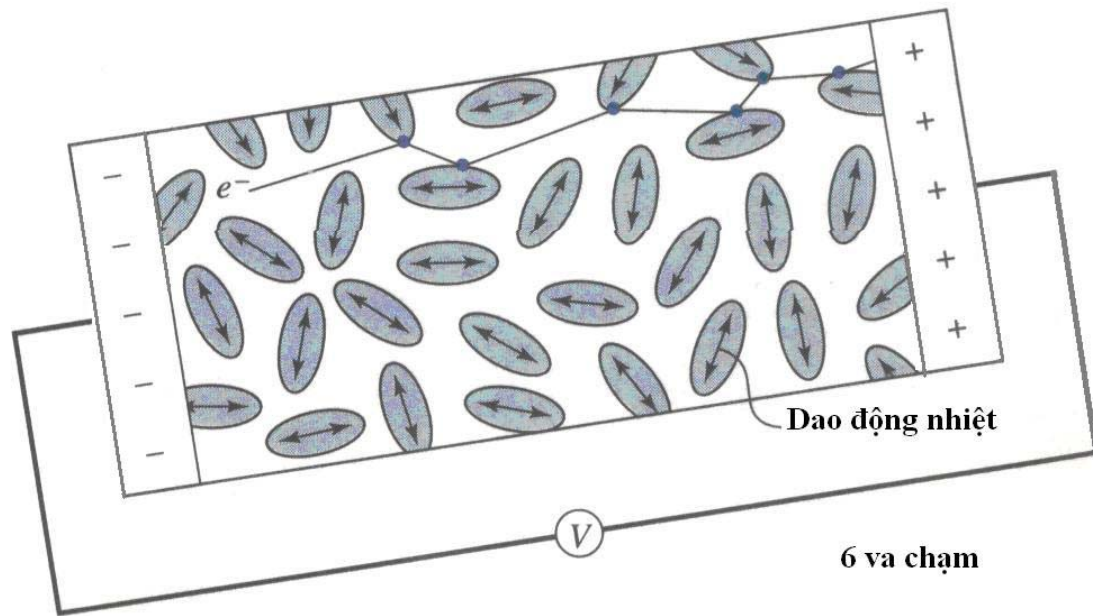
$$\bar{v} = \mu E = a\bar{t}$$

- Khi $E = \text{const} \rightarrow a = \text{const}$, μ sẽ tỉ lệ với thời gian trung bình giữa hai va chạm $\bar{t}$
- Khi nhiệt độ tăng, nguyên tử sẽ nhận nhiệt năng, động năng và bắt đầu dao động quanh vị trí cân bằng.
- Nhiệt độ càng tăng, biên độ dao động càng lớn sẽ làm tăng sự rối loạn trong cấu trúc tinh thể, làm giảm thời gian trung bình giữa hai va chạm, từ đó giảm μ .
- Vì vậy khi nhiệt độ tăng thì độ dẫn điện của chất dẫn điện tử giảm (hình a).
- Tăng các khuyết tật của mạng (điểm, đường, mặt) sẽ làm tăng sự rối loạn cấu trúc, giảm μ , giảm μ và giảm σ (hình b).
- **Một số công thức khác:**

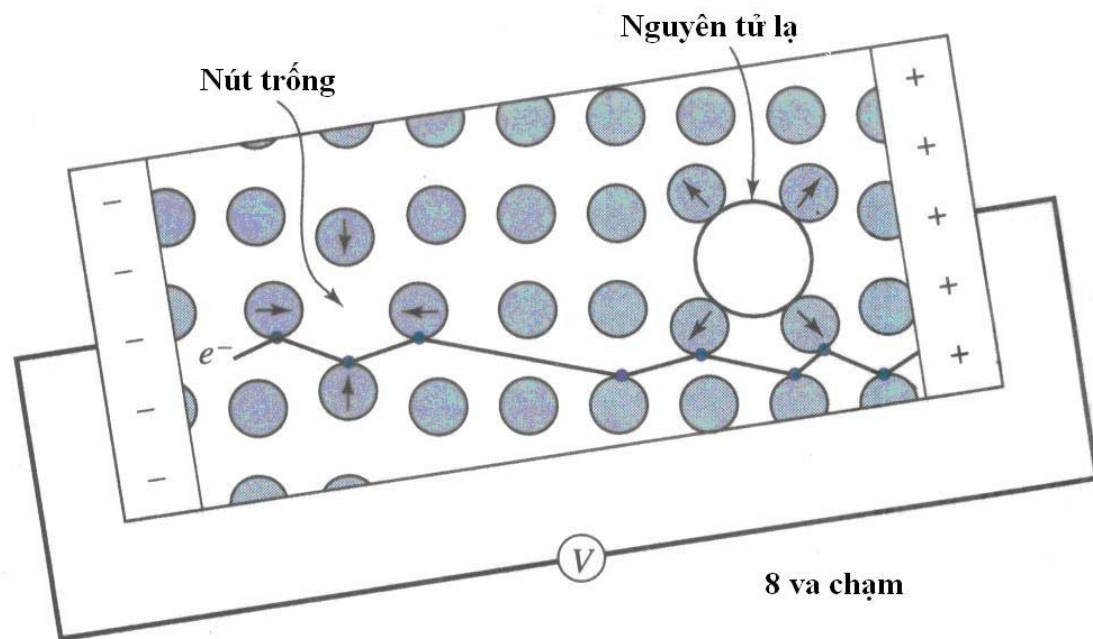
Cường độ dòng điện: I [A] = q/t [Coulomb/s] = $nq\bar{v}A$

Mật độ dòng điện: i [A/m²] = $I/A = nq\bar{v}$

Cường độ điện trường: E [Volt/m] = V/L , Độ dẫn điện: σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] = i/E



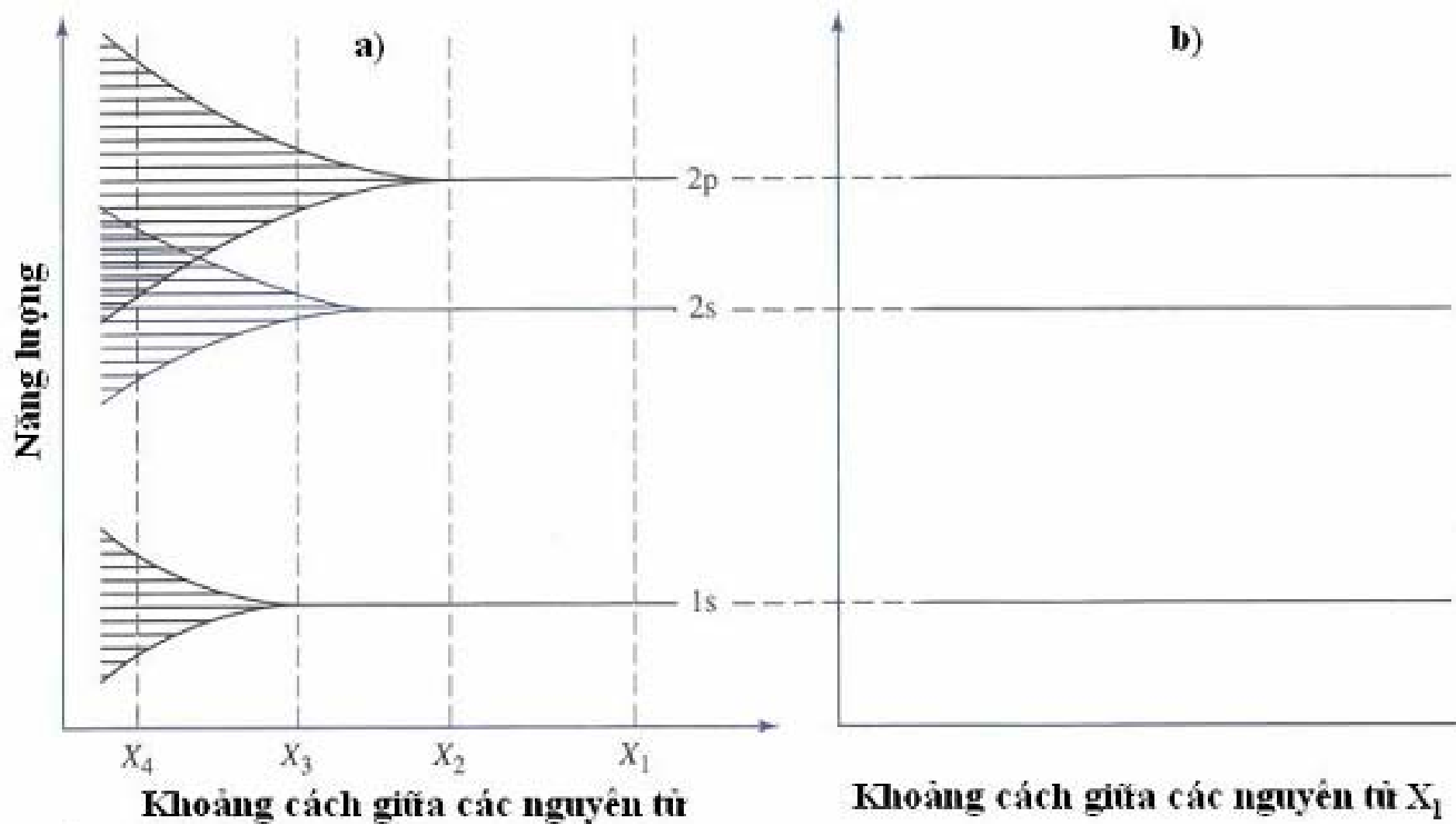
(a)

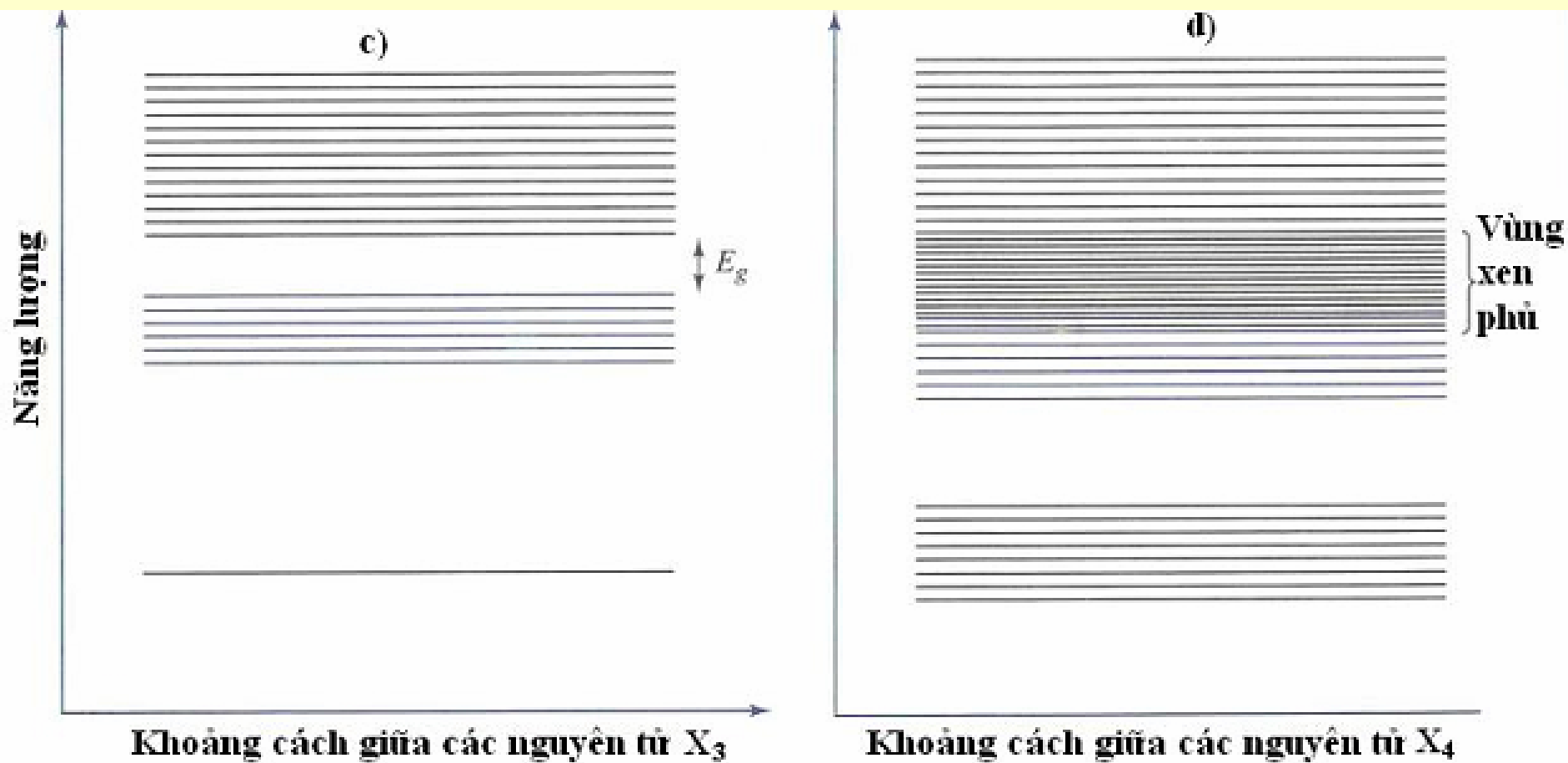


(b)

11.1.3 Miền năng lượng

- Theo cơ học lượng tử, đối với một nguyên tử riêng lẻ, năng lượng điện tử chỉ là các mức năng lượng rời rạc.
- Ngoài ra, theo nguyên lý loại trừ Pauli, thì không có hai điện tử nào có cùng spin mà lại chiếm cùng một mức năng lượng
- Khi một số lớn nguyên tử kết hợp với nhau tạo thành chất rắn thì:
 - ✓ Mức năng lượng cho phép sẽ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử.
 - ✓ Các mức năng lượng rời rạc trong nguyên tử riêng lẻ, sẽ trải rộng ra tạo thành miền năng lượng.
 - ✓ Các điện tử hóa trị hoặc điện tử ở lớp ngoài cùng sẽ không còn định vị ở một nguyên tử nữa, mà trở thành điện tử tự do chuyển động hỗn loạn trong tinh thể.
- Trong chất rắn kim loại và ion thì số mức năng lượng trong miền bằng số nguyên tử trong chất rắn nhân với số mức năng lượng rời rạc trong nguyên tử riêng lẻ.
- Để sử dụng miền năng lượng phù hợp cần phải xác định khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử.
- Các mức năng lượng thấp nhất sẽ được điền đầy trước tiên. Mức năng lượng điền đầy ngoài cùng gọi là mức năng lượng Fermi, E_f . Ở 0 K, $E < E_f \rightarrow$ điền đầy



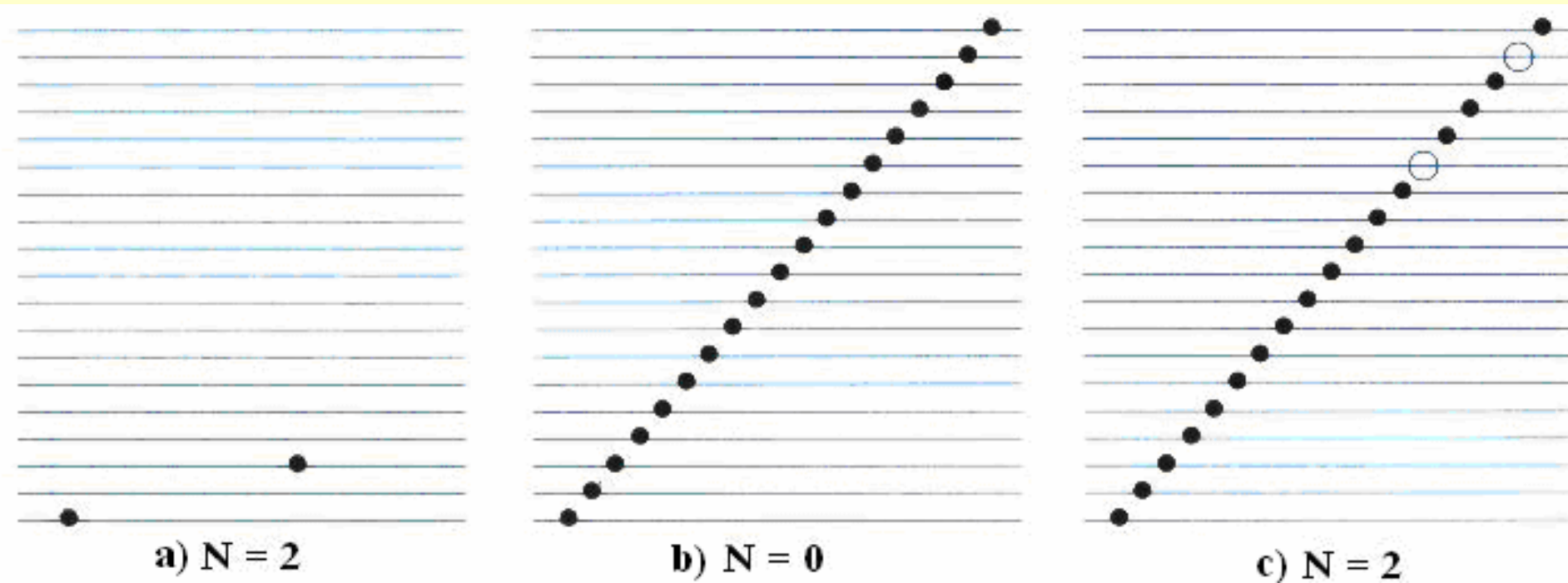


- Khi $X > X_1$ các mức năng lượng giống như trong nguyên tử riêng lẻ (hình b).
- Khi $X < X_2$ các mức năng lượng ban đầu sẽ trải rộng ra tạo thành miền năng lượng. Độ rộng của miền tăng khi X giảm và mức năng lượng càng cao thì độ rộng của miền càng lớn (hình c và d).
- Miền năng lượng cao nhất (chứa các điện tử ngoài cùng và miền này phải bị điện tử chiếm một phần hoặc toàn bộ) gọi là miền hóa trị (valence band).
- Các miền nằm dưới miền hóa trị gọi là miền lõi (core band).
- Miền nằm trên miền hóa trị gọi là miền dẫn (conduction band).
- Miền nằm giữa miền dẫn và miền hóa trị gọi là miền cấm (band gap).

11.1.3.1 Quan hệ giữa miền năng lượng và số e di chuyển được

- Xét một điện tử ban đầu ở mức năng lượng E_0 .
 - Khi áp đặt điện thế, điện tử sẽ tăng tốc và năng lượng của nó sẽ tăng lên một lượng nhỏ ΔE .
 - Muốn điện tử di chuyển thì phải có một mức năng lượng còn trống ở $E_0 + \Delta E$.
- việc dẫn điện đòi hỏi phải có một mức năng lượng trống không khác nhiều so với mức năng lượng mà điện tử đang chiếm chỗ.

Khả năng phân bố điện tử trong miền năng lượng



- a) Miền năng lượng còn trống nhiều, $N = 2$
 - b) Miền năng lượng đầy hoàn toàn, $N = 0$
 - c) Miền năng lượng gần đầy, $N = 2$
- Chuyển động của lỗ $\equiv$ chuyển động của điện tử nhưng theo chiều ngược lại
→ lỗ cũng là một loại chất mang điện tích.
 - Điện tích lỗ bằng về độ lớn nhưng ngược dấu với điện tích điện tử.
 - Thông thường $\mu_p < \mu_n$

11.1.3.2 Hàm phân bố Fermi - Dirac

❖ Hàm phân bố Fermi - Dirac biểu diễn xác suất để một mức năng lượng bị chiếm bởi một điện tử ở nhiệt độ T (K)

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}$$

$f(E)$: Xác suất để mức năng lượng E bị chiếm chỗ

E_f : Mức năng lượng Fermi,

k : hằng số Boltzmann $= 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

❖ Các trường hợp có thể xảy ra:

a) Miền hóa trị đã điền đầy một phần

- Khi $T = 0 \text{ K}$: với E_f là mức năng lượng cao nhất bị chiếm chỗ.

- ✓ $E < E_f$: $f(E) = 1 \Rightarrow$ Tất cả mức năng lượng $< E_f$ đều bị chiếm chỗ

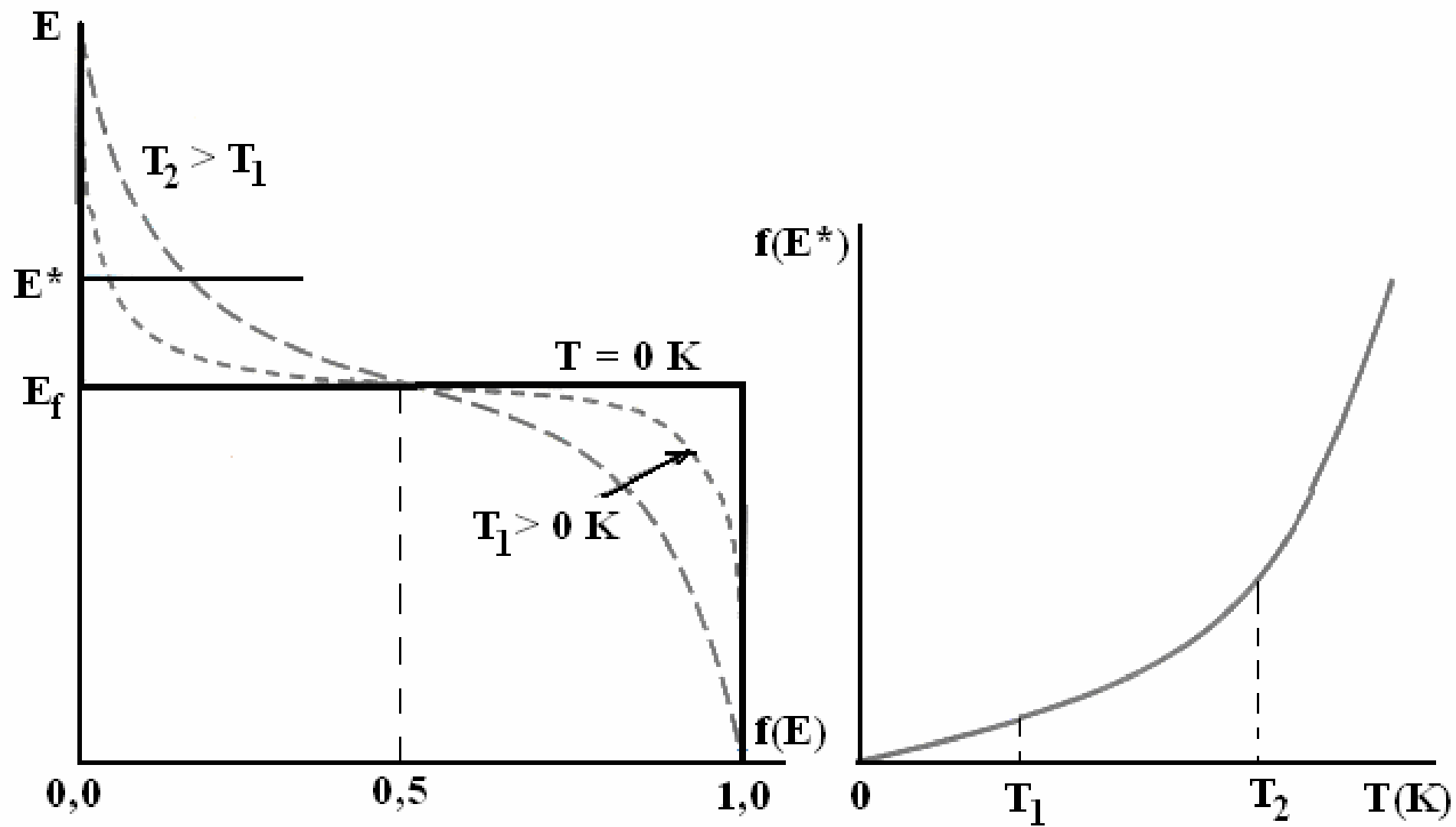
- ✓ $E > E_f$: $f(E) = 0 \Rightarrow$ Tất cả mức năng lượng $> E_f$ đều bị bỏ trống

- Khi $T > 0 \text{ K}$

- ✓ $E > E_f$: $f(E) \neq 0 \Rightarrow$ mức năng lượng $> E_f$ có thể bị chiếm chỗ

- ✓ $E < E_f$: $f(E) \neq 1 \Rightarrow$ mức năng lượng $< E_f$ có thể bị bỏ trống

- $f(E > E_f)$ ở $T_1 < f(E > E_f)$ ở T_2 với $T_1 < T_2 \Rightarrow$ Xác suất chiếm chỗ một mức năng lượng $E > E_f$ sẽ tăng khi tăng nhiệt độ.



→ Để một điện tử chiếm chỗ một mức năng lượng ở nhiệt độ cho trước:

- Xác suất chiếm chỗ phải $\neq 0$
- Mức năng lượng này không được nằm trong miền cấm

b) Miền hóa trị đã bão hòa (có tồn tại miền cấm): E_f sẽ nằm giữa miền cấm

- $T = 0 \text{ K}$: Theo hàm Fermi- Dirac thì phân nửa miền cấm có $E < E_f$ sẽ bị chiếm chỗ, nhưng do là miền cấm, nên các mức năng lượng sẽ không bị chiếm chỗ
- $T > 0 \text{ K}$: Với $E > E_f$ thì $f(E) \neq 0$ nhưng do là miền cấm nên sẽ không bị chiếm chỗ.
- $T_2 > T_1$:

- ✓ Mức năng lượng thấp nhất trong miền dẫn có $f(E) \neq 0$ nên có thể bị chiếm chỗ
- ✓ Mức năng lượng cao nhất trong miền hóa trị có $f(E) \neq 1$ nên có thể bị bỏ trống.

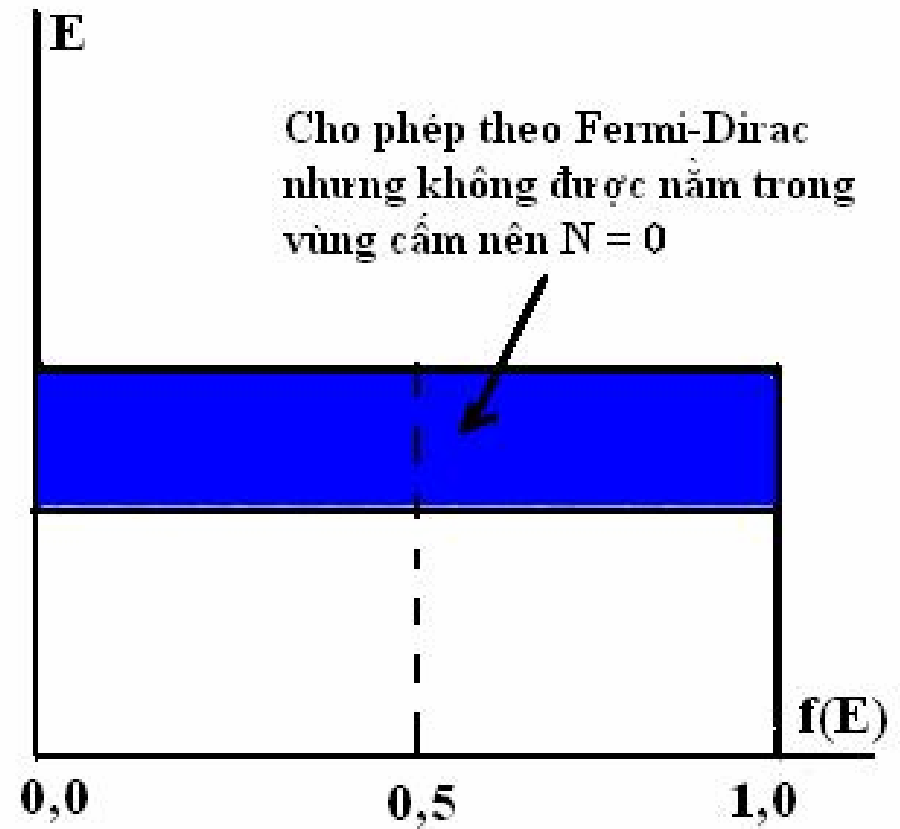
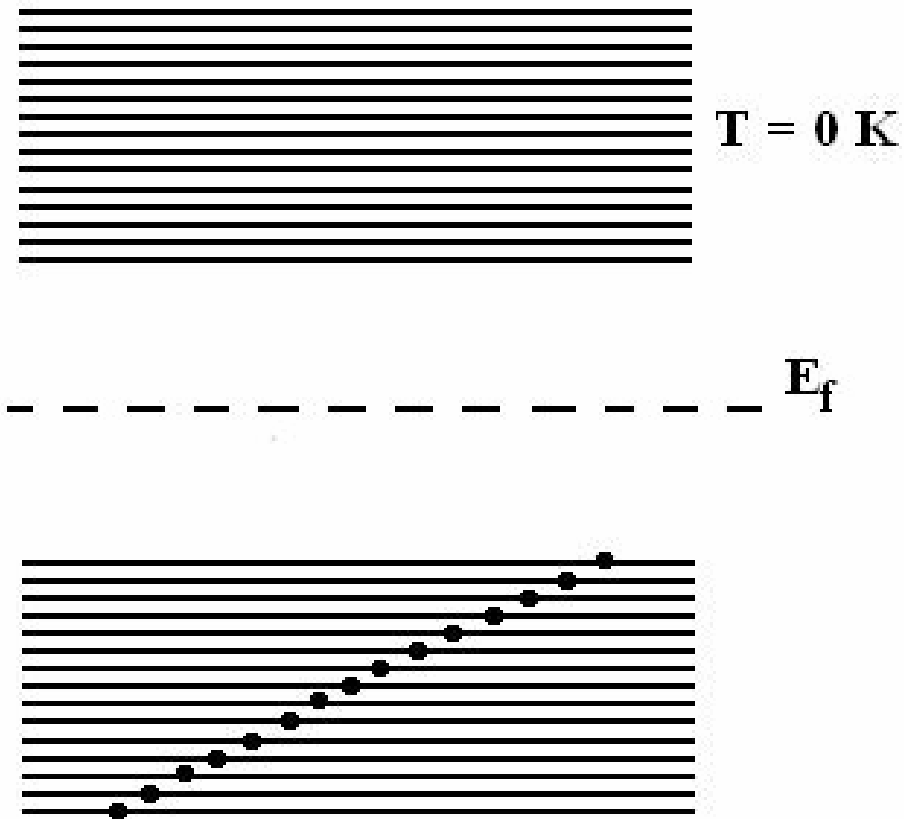
→ tại một nhiệt độ thích hợp, sẽ có một xác suất cho phép điện tử nhận năng lượng và nhảy từ miền hóa trị sang miền dẫn.

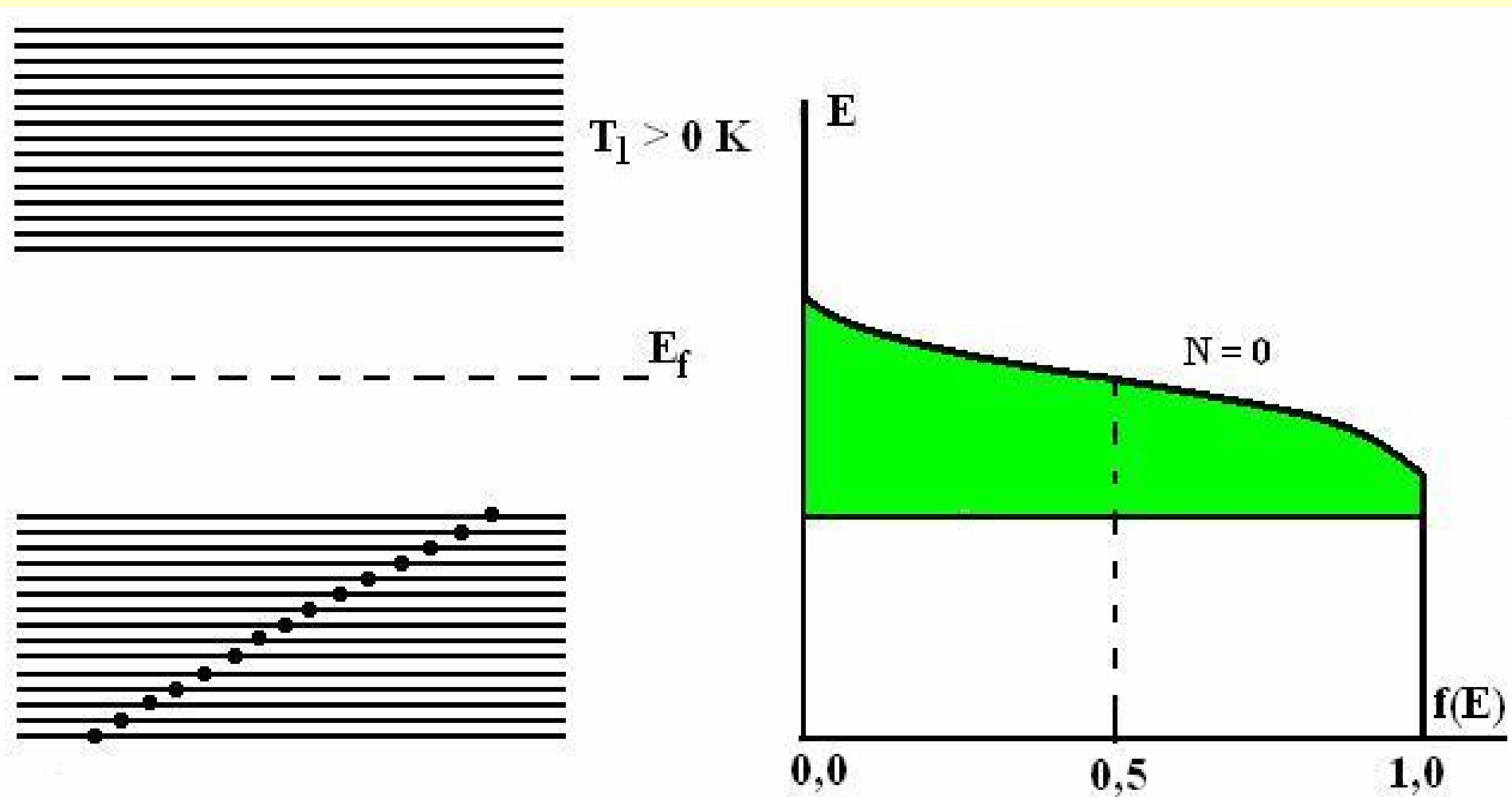
- Đối với vật liệu có tồn tại miền cấm thì số điện tử trong miền dẫn/ m^3 sẽ tính theo:

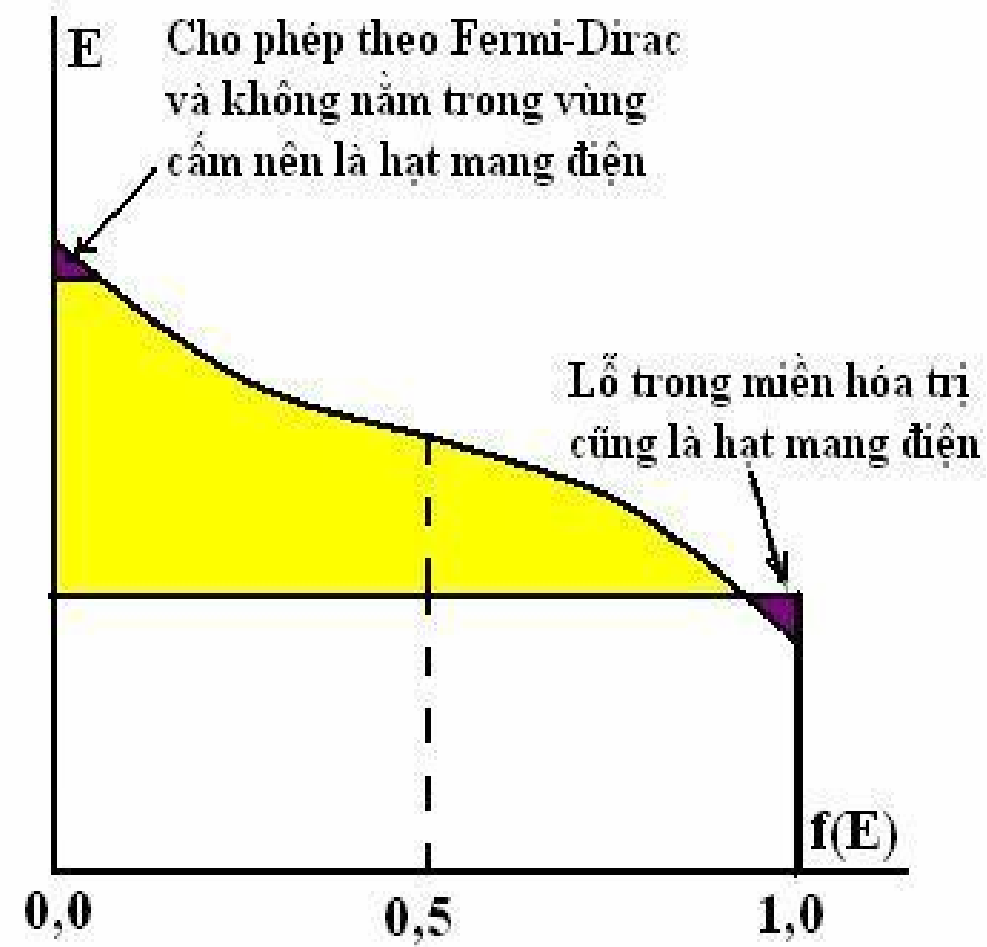
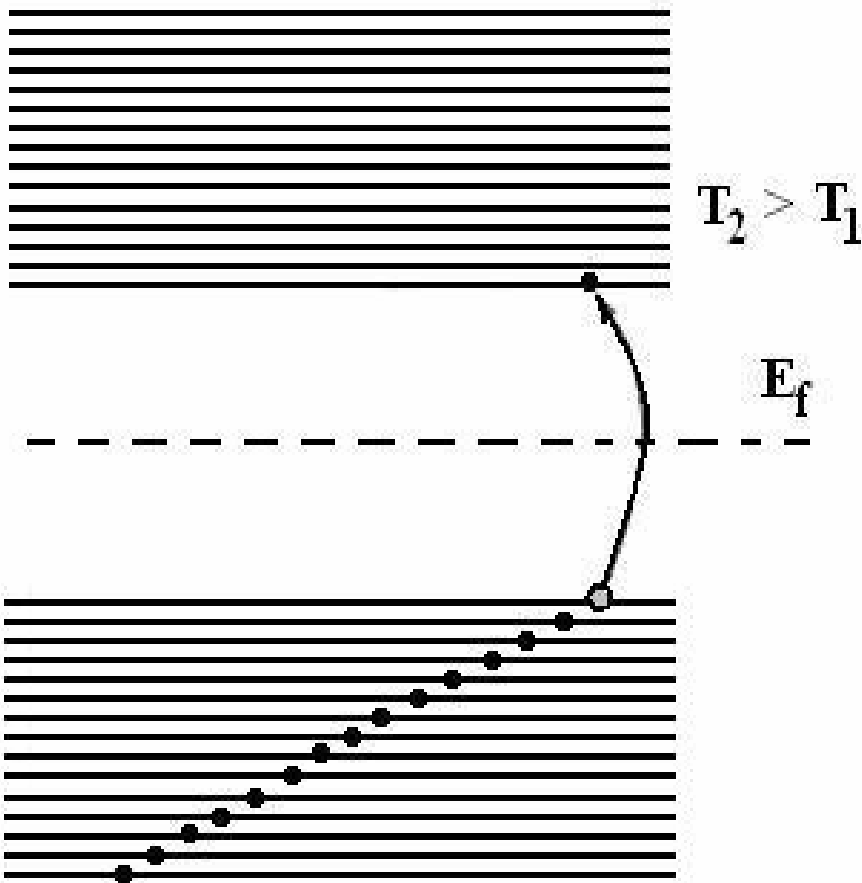
$$n = N_0 \exp(-E_g / 2kT) \quad N_0: \text{Hằng số vật liệu}$$

- Điện trở suất là nghịch đảo của độ dẫn, sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Đối với hầu hết chất dẫn điện, sự phụ thuộc điện trở suất theo nhiệt độ là:

$$\rho(T_2) = \rho(T_1)[1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

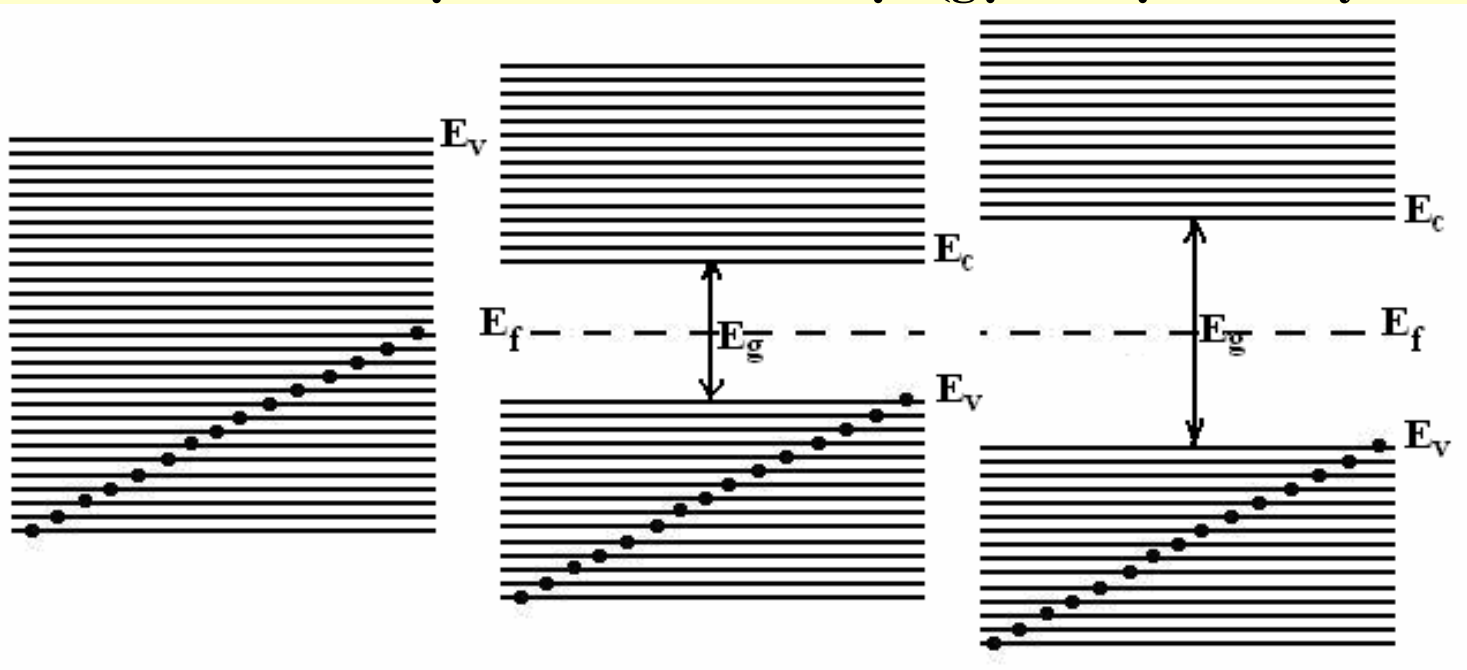






11.1.4 Phân loại vật liệu theo tính chất điện

- ❖ **Chất dẫn điện:** Ở 0 K, miền hóa trị chưa bão hòa hoặc miền hóa trị đã bão hòa nhưng xen phủ với miền dẫn.
- ❖ **Chất bán dẫn và chất cách điện:** Ở 0 K miền hóa trị đã bão hòa nhưng giữa miền hóa trị và miền dẫn là miền cấm với độ rộng E_g
 - $E_g \leq 2,5 \text{ eV}$: Chất bán dẫn (E_g nhỏ, ở T cao hoặc dưới E, e có thể lên miền dẫn)
 - $E_g > 2,5 \text{ eV}$: Chất cách điện (E_g lớn nên điện tử không thể đi lên miền dẫn).
 - Tuy nhiên, nếu dùng điện thế rất cao để cung cấp năng lượng cho điện tử đi lên miền dẫn thì chất cách điện trở thành dẫn điện (gọi là điện thế xuyên thủng).



11.1.5 Cơ chế dẫn ion

11.1.5.1 Khái niệm

❖ Trong chất rắn ion và polyme, sự truyền điện tích có thể xảy ra nhờ sự chuyển dịch của các ion.

❖ Đối với kim loại:

- Chất mang điện tích là các đám mây điện tử bao quanh hạt nhân nguyên tử.
- Do kích thước nhỏ, liên kết lỏng lẻo nên điện tử có thể di chuyển tương đối dễ dàng trong kim loại, vì vậy độ chuyển dịch của điện tử cao.
- Do mật độ điện tử dẫn cao và độ chuyển dịch cao nên kim loại dẫn điện tốt.

❖ Đối với ion:

- Mỗi ion trong chất rắn có lớp vỏ hóa trị đã điền đầy nên điện tử không thể dễ dàng bứt ra khỏi ion chủ.
- Ngoài ra, sự chuyển dịch của cả ion tương đối chậm chạp và khó khăn,
→ mật độ ion vận chuyển được sẽ nhỏ → ion có độ dẫn điện thấp hơn kim loại.

- Sự chuyển dịch của các ion trong chất rắn ion sẽ tuân theo cơ chế khuếch tán.
- Sự khuếch tán thực hiện được nhờ sự có mặt của các ion và nút trống trong mạng (do khuyết tật có sẵn hoặc do phụ gia thêm vào).
- Khi đó các ion nhỏ khuếch tán qua các lỗ hổng trong cấu trúc theo cơ chế xen kẽ, còn ion lớn khuếch tán qua các nút trống.
- Độ chuyển dịch của ion tuân theo công thức:

$$\mu_{\text{ion}} = (q/kT)D_{\text{ion}}$$
với k : Hằng số Boltzmann, D_{ion} : Hệ số khuếch tán của ion
 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ với D_0 : const, Q : năng lượng hoạt hóa [J/ mol]
- Khi nhiệt độ tăng thì μ_{ion} sẽ tăng.
- Tổng quát, độ dẫn điện của chất rắn ion tính theo công thức

$$\sigma = q_e [n\mu_n + p\mu_p + \sum_i (N_{\text{ion}} Z_{\text{ion}} \mu_{\text{ion}})_i]$$
 n : điện tử, p : lỗ, $(N_{\text{ion}})_i$: mật độ ion/đơn vị thể tích, $(Z_{\text{ion}})_i$ hóa trị của ion thứ i và $(\mu_{\text{ion}})_i$: độ chuyển dịch của ion thứ i .
- Tỷ lệ đóng góp của các loại chất mang vào độ dẫn phụ thuộc vào cấu trúc miền năng lượng, nhiệt độ và mật độ khuyết tật.
- Khi chất rắn ion có miền hóa trị được điền đầy một phần, sự đóng góp của điện tử vào độ dẫn là rất đáng kể.

- Nếu chất rắn ion có miền cấm $< 2,5$ eV thì điện tử và lỗ đều đóng góp vào độ dẫn chung, tuy nhiên nếu miền cấm lớn thì độ dẫn chủ yếu là do ion.
- Tỷ lệ đóng góp vào độ dẫn được biểu thị bởi t_i là tỷ số giữa độ dẫn của chất mang i / độ dẫn tổng của chất rắn ion.
- Ví dụ: đối với cation, $t_{\text{cat}} = \sigma_{\text{cat}} / \sigma_{\text{tổng}} = N_{\text{cat}} q_{\text{cat}} \mu_{\text{cat}} / \mu_{\text{tổng}}$
- Độ dẫn ion phụ thuộc nhiệt độ theo công thức

$$\sigma(T) = N_{\text{ion}} q_{\text{ion}} \mu_{\text{ion}} = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$$

với σ_0 : hằng số vật liệu và Q : Năng lượng hoạt hóa cho việc truyền điện tích.

- Lưu ý khi nhiệt độ tăng thì độ dẫn điện tử giảm, độ dẫn ion tăng (do μ_{ion} tăng).

11.1.5.2 Ảnh hưởng của khuyết tật đến độ dẫn ion

Các khuyết tật sẽ ảnh hưởng đến mật độ chất mang điện tích và khả năng chuyển dịch của chất mang

→ đối với chất rắn ion thì các khuyết tật và phụ gia sẽ làm tăng mật độ chất mang điện tích và tăng khả năng chuyển dịch của ion nên độ dẫn sẽ tăng

11.1.6 Bán dẫn

11.1.6.1 Giới thiệu

- Có 2 loại bán dẫn
- Bán dẫn nội tại, bán dẫn nguyên chất (intrinsic semiconductor): tính bán dẫn là do cấu trúc miền năng lượng của nguyên tố hoặc hợp chất nguyên chất.
- Bán dẫn ngoại lai, bán dẫn có phụ gia (extrinsic semiconductor): bán dẫn có chứa phụ gia.
- Độ dẫn điện của bán dẫn khi độ dẫn ion không đáng kể tính theo:
 $\sigma = q (n\mu_n + p\mu_p)$ với q là điện tích điện tử, n là điện tử /cm³ và p là lỗ /cm³

11.1.6.2 Bán dẫn nguyên chất

- Khi nhiệt độ tăng, điện tử sẽ nhận năng lượng và nhảy lên miền dẫn, để lại lỗ trong miền hóa trị → chất mang điện tích là điện tử và lỗ.
- Trong bán dẫn nguyên chất: số điện tử trong miền dẫn n_i sẽ bằng số lỗ trong miền hóa trị $p_i \Rightarrow n_i = p_i = n$
 $\Rightarrow \sigma = qn (\mu_n + \mu_p)$

Mặt khác $n = N_0 \exp(-E_g / 2 kT) \Rightarrow \sigma = \sigma_0 N_0 \exp(-E_g / 2 kT)$

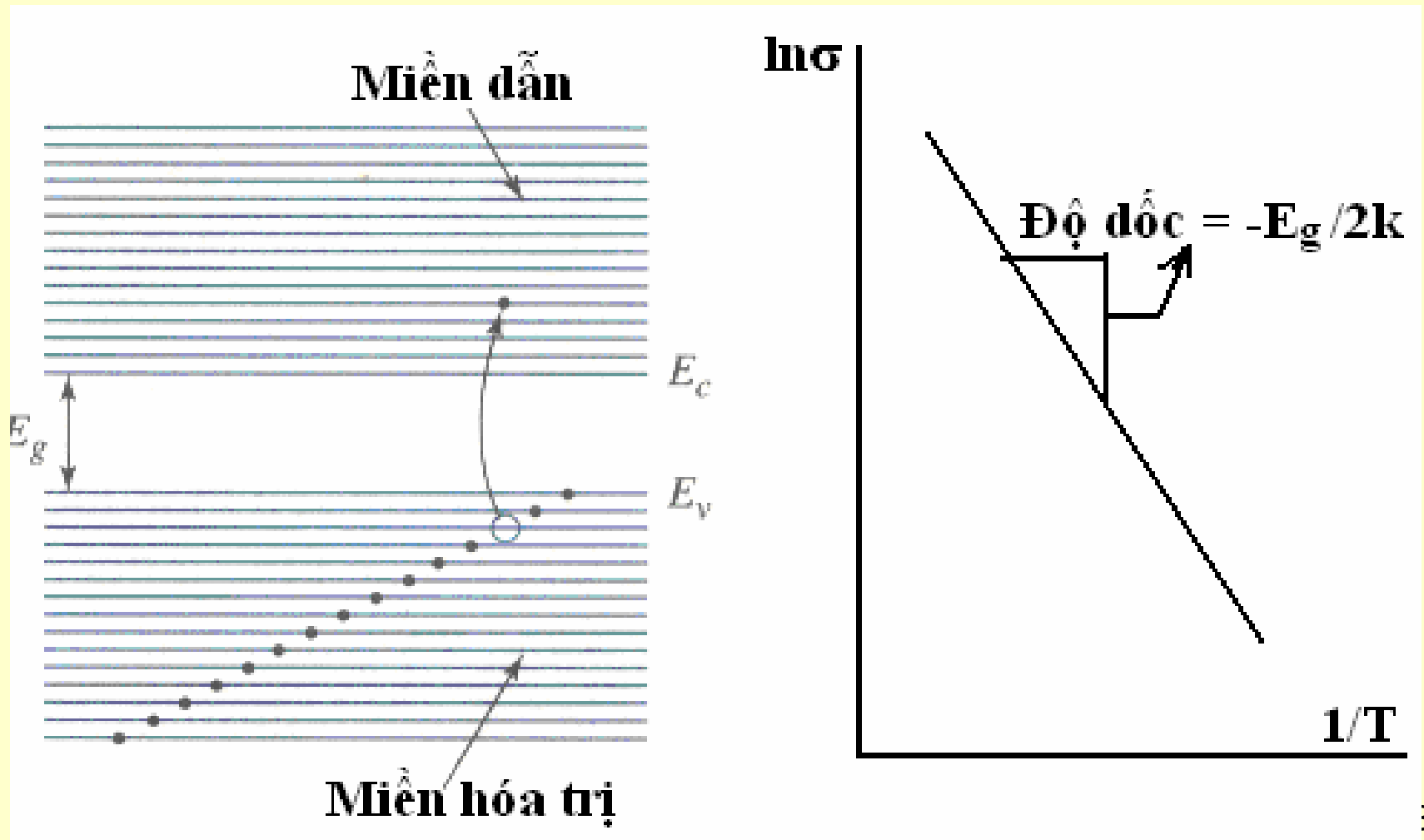
với $\sigma_0 = qN_0 (\mu_n + \mu_p)$

N_0 : Hằng số vật liệu

$$\Rightarrow \ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_g / 2k)(1/T)$$

• Vẽ σ theo $1/T$ sẽ xác định được σ_0 và E_g

$$\Rightarrow \ln \frac{\sigma_{T_2}}{\sigma_{T_1}} = -\frac{E_g}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



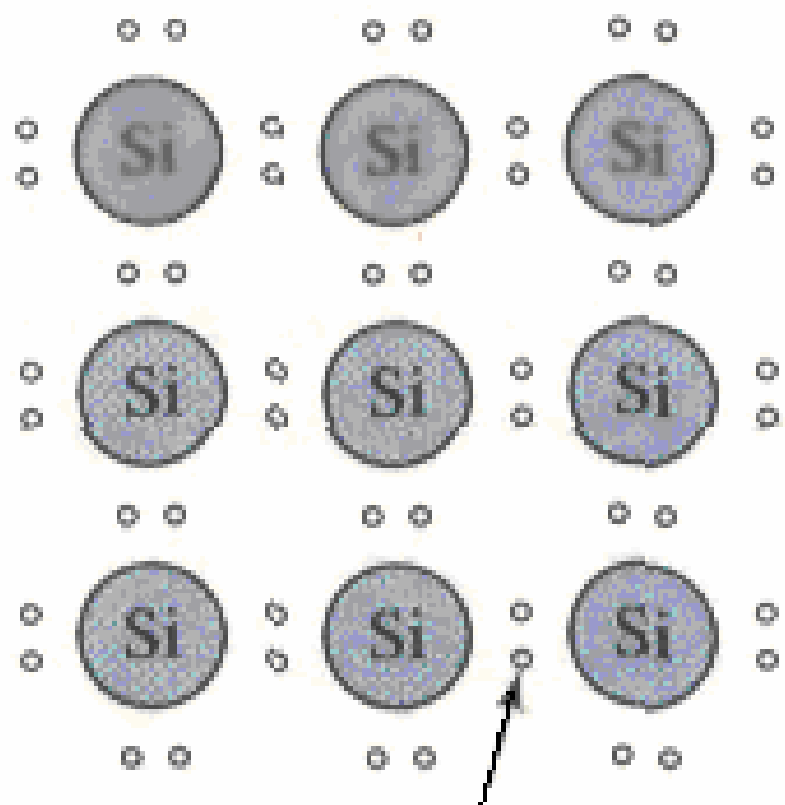
11.1.6.3 Bán dẫn có phụ gia

Do điện tử của nguyên tử phụ gia không bị hạn chế về mức năng lượng như điện tử trong nguyên tử ban đầu → điện tử của phụ gia có thể nằm trong miền cấm của nguyên tử ban đầu.

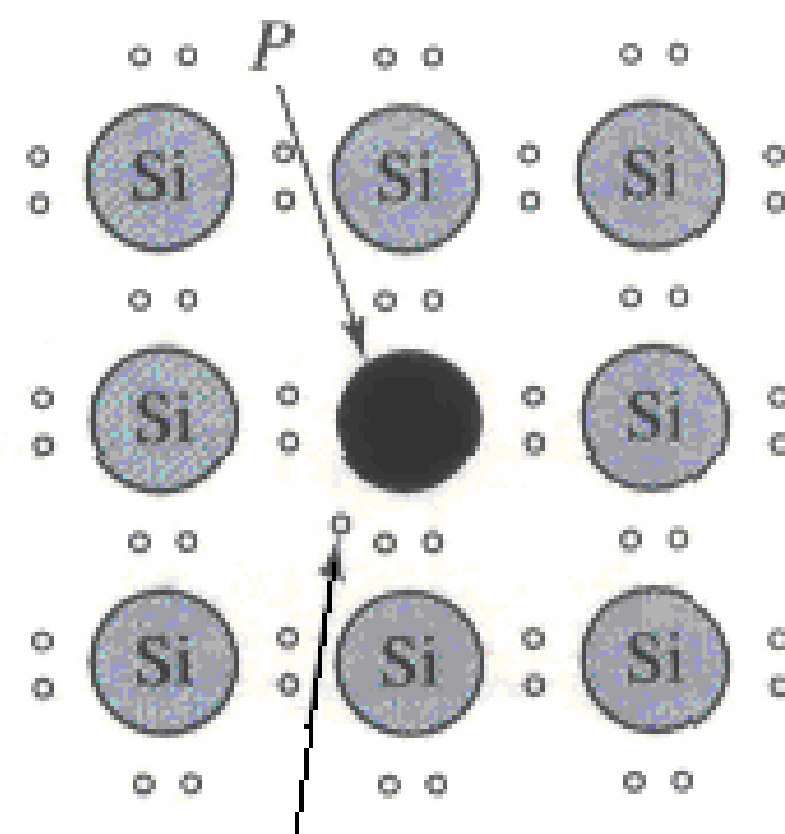
11.1.6.3.1 Bán dẫn loại n

- Xét sự thêm vào của nguyên tử nhóm V (như P, As, Sb, Bi) vào Si
- Si có 4 điện tử ngoài cùng nên sẽ góp chung điện tử tạo liên kết cộng hóa trị. Khi cho P vào sẽ sinh ra điện tử dư.
- Điện tử dư này có liên kết lỏng lẻo với P nên đòi hỏi ít năng lượng để đi vào miền dẫn → Các điện tử dư sẽ nằm trong miền cấm của Si.
- Do nguyên tử P cho điện tử nên mức năng lượng của điện tử dư gọi là mức cho
- Bán dẫn này gọi là bán dẫn loại n do dư điện tích âm (negative)
- Khi đó chỉ cần cung cấp năng lượng nhiệt ứng với $E_D = E_c - E_d$ là điện tử có thể nhảy sang miền dẫn.
- Trong bán dẫn nguyên chất, mỗi điện tử trong miền dẫn đều đi kèm với một lỗ trong miền hóa trị.

- Đối với bán dẫn loại n, sự có mặt của điện tử dư trong miền dẫn sẽ không sinh ra lỗ trong miền hóa trị, vì vậy sẽ không có hệ số 2 trong công thức.



Điện tử ghép chung trong liên kết cộng hóa trị



Điện tử dư do thêm phụ gia nhóm V

- Gọi n_i , p_i là điện tử và lỗ/m³ trong bán dẫn nguyên chất; n_e , p_e là điện tử và lỗ/m³ trong bán dẫn có phụ gia thì

$$n = n_i + n_e$$

$$p = p_i + p_e$$

$$\text{mà } n_e \gg n_i, n_i = p_i \rightarrow n_e \gg p_i$$

$$p_e = 0 \text{ nên } \sigma = qn (\mu_n + \mu_p) = qn_e \mu_n$$

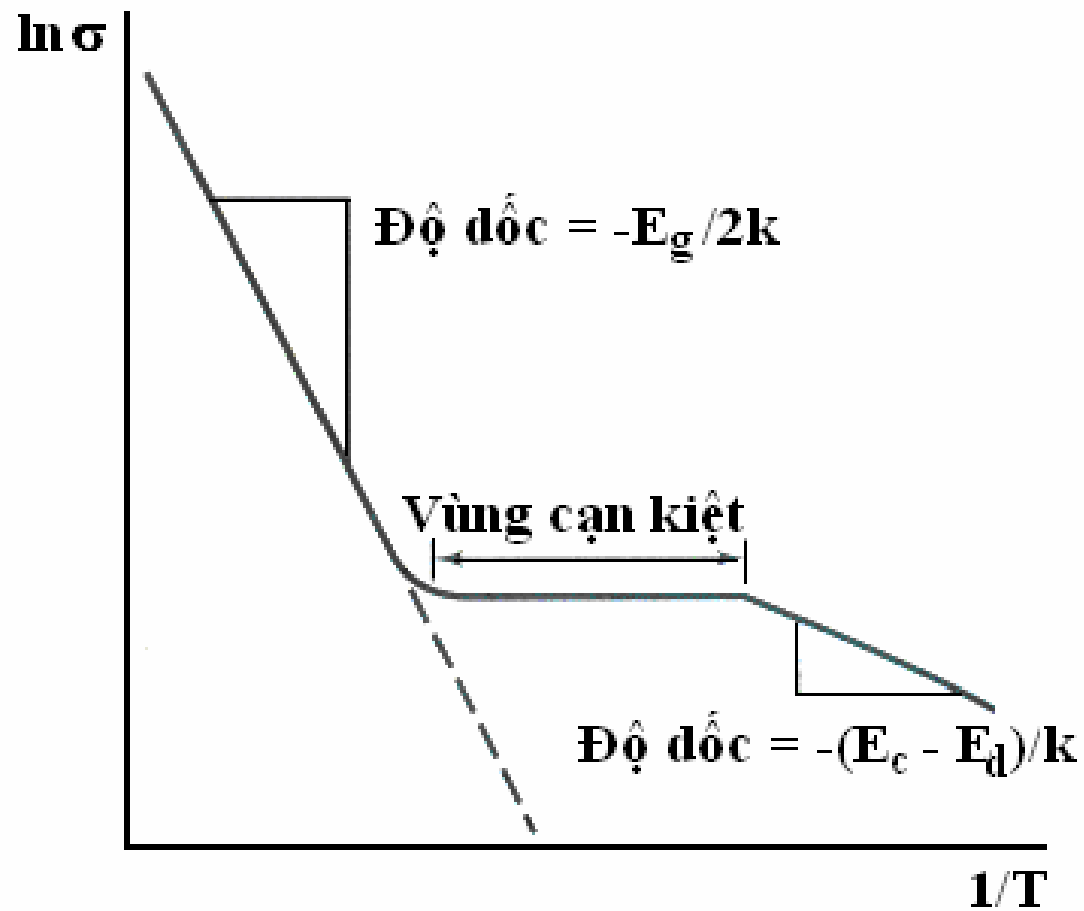
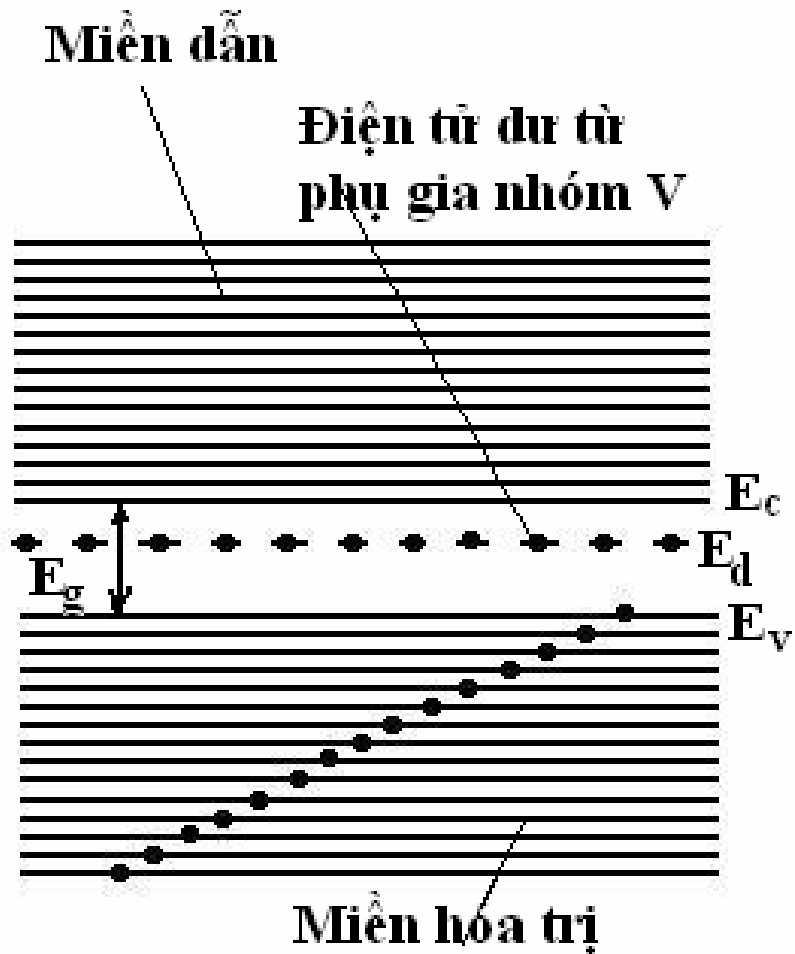
$$\bullet \text{ Mặt khác } \sigma = \sigma_0 \exp(-E_D / kT) \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{\sigma_{T_2}}{\sigma_{T_1}} = -\frac{E_D}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Biểu đồ $\ln \sigma - 1/T$ có 3 vùng:

✓ Vùng 1: dẫn bởi điện tử dư với hệ số góc là $-E_D/k$

✓ Vùng 2: do số điện tử dư ở mức cho là có giới hạn cho nên sau khi tất cả điện tử dư đi lên miền dẫn (vùng cạn kiệt của miền cho – exhaustion region) thì σ sẽ giữ không đổi cho đến khi nhiệt độ bắt đầu làm cho các điện tử trong nguyên tử nguyên chất ban đầu đi lên miền dẫn.

✓ Vùng 3: dẫn với điện tử trong nguyên tử nguyên chất với hệ số góc là: $-E_g/2k$



11.1.6.3.2 Bán dẫn loại p

- Sự kết hợp của nguyên tử nhóm III (ví dụ B, Al, Ga, In, Tl) vào Si sẽ gây ra lỗ dư (do thiếu điện tử),
- Lỗ dư này sẽ nằm trong vùng cấm của Si và có thể nhận điện tử từ miền hóa trị của Si.
- Mức năng lượng của lỗ dư tương ứng gọi là mức nhận (acceptor level).
- Bán dẫn loại này là bán dẫn loại p do dư điện tích dương (positive).
- Khi đó chỉ cần cung cấp năng lượng nhiệt ứng với $E_A = E_a - E_v$ là điện tử từ miền hóa trị có thể nhảy sang mức nhận, sinh ra lỗ trong miền hóa trị.
- Các điện tử chỉ nằm ở mức nhận và không trở thành điện tử dẫn, cho nên dẫn điện chủ yếu là dẫn lỗ trong miền hóa trị.
- Vì vậy, số lỗ trong miền hóa trị sẽ bằng số lỗ dư.

$$n = n_i + n_e, \quad p = p_i + p_e$$

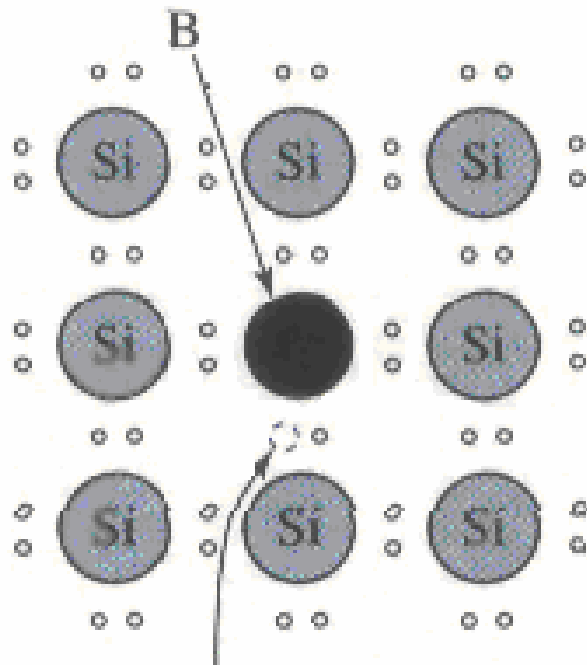
$$\text{mà } p_e \gg p_i, \quad n_i = p_i \rightarrow p_e \gg n_i$$

$$n_e = 0 \text{ nên } \sigma = qn(\mu_n + \mu_p) = qp_e\mu_p$$

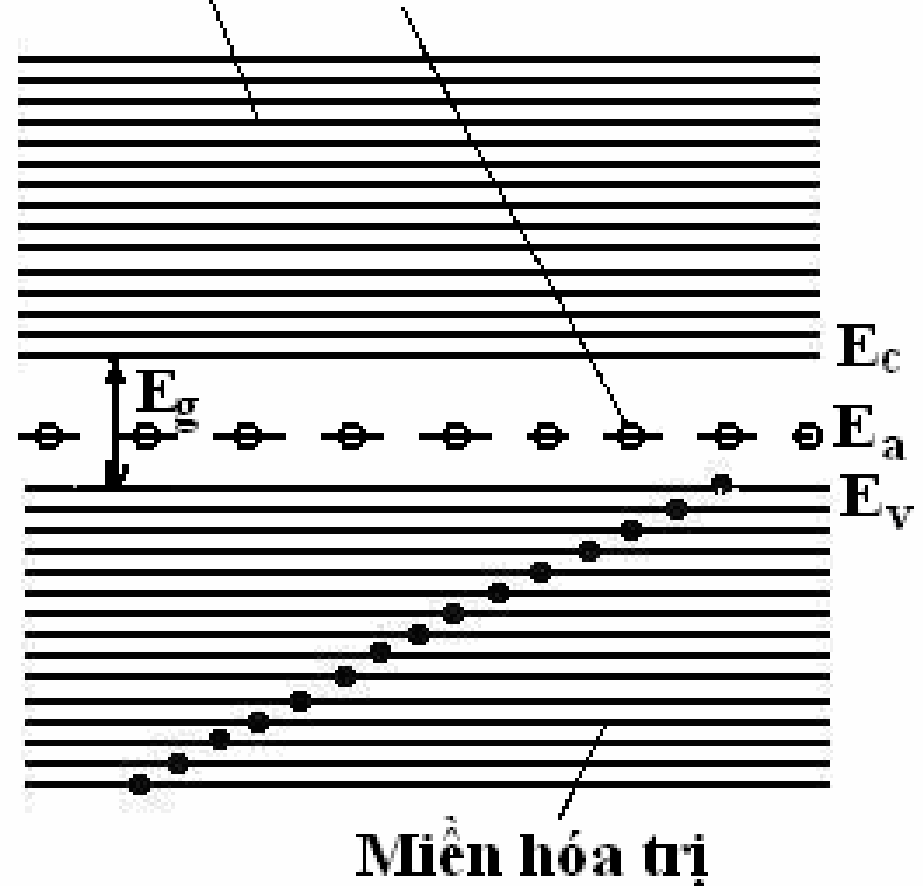
$$\bullet \text{ Mặt khác } \sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / kT) \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{\sigma_{T_2}}{\sigma_{T_1}} = -\frac{E_A}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

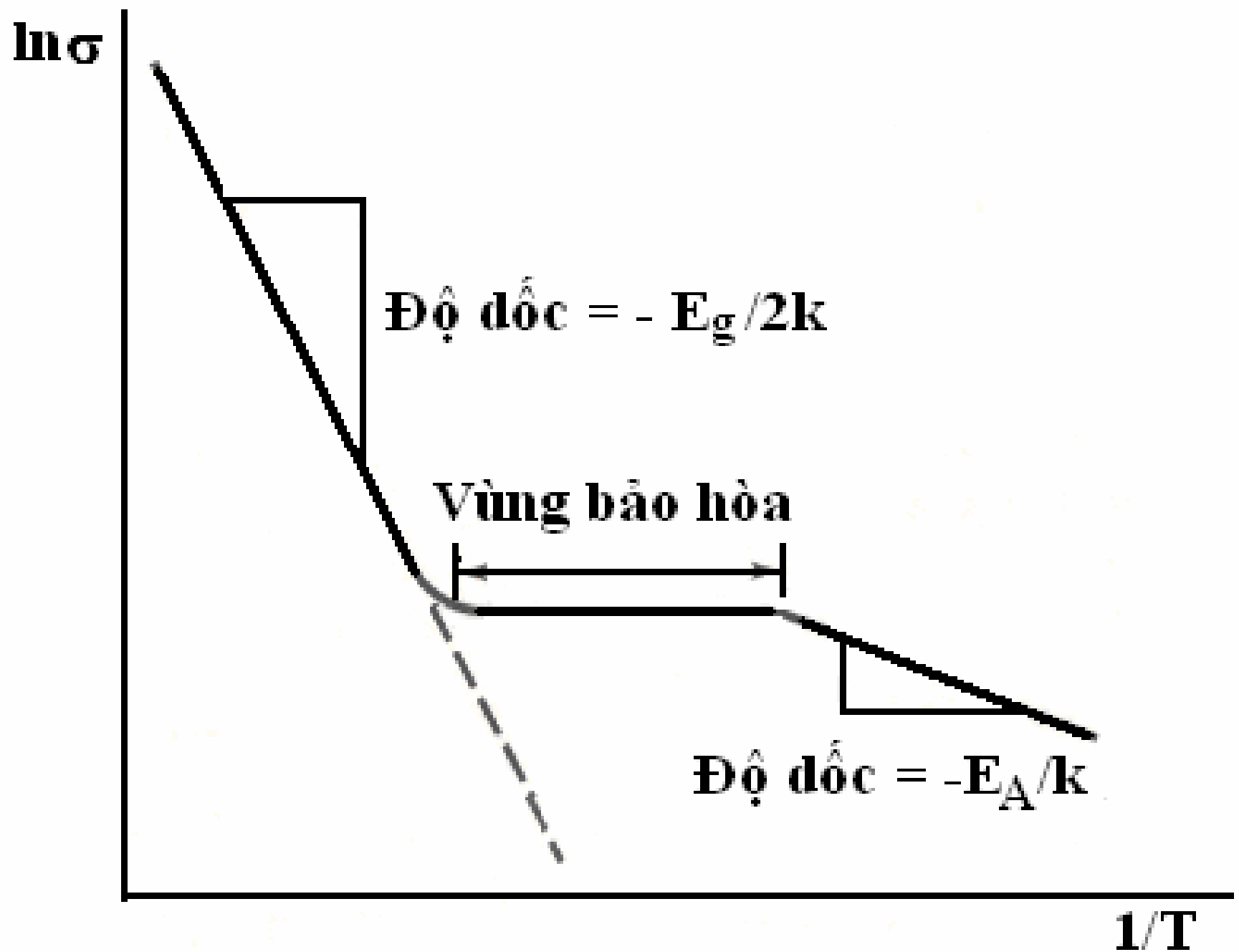
Miền dẫn

Lỗ dư từ nguyên tử nhóm III



Lỗ (điện tử bị thiếu) do thêm nguyên tử nhóm III





- Giảm đồ $\ln-1/T$ cũng có vùng II nằm ngang như trong bán dẫn loại n.
- Khi mà tất cả lỗ dư ở mức nhận đã được điền đầy hoặc bão hòa bởi điện tử ở miền hóa trị (vùng bão hòa miền nhận – saturation region) thì σ giữ không đổi cho đến khi điện tử của nguyên tử nguyên chất bắt đầu được kích thích để đi vào miền dẫn.

11.1.6.4 Bán dẫn có khuyết tật

- Khi NiO bị oxyhoá sẽ tạo thành một số ion $\text{Ni}^{3+} \rightarrow$ cấu trúc có công thức Ni_{1-x}O hay $\text{Ni}^{2+}_{(1-3x)}\text{Ni}^{3+}_{2x}\text{V}_x\text{O} \rightarrow 3$ ion Ni^{2+} sẽ bị thay thế bởi 2 ion Ni^{3+} và một trống Ni^{2+} .
- Việc thay thế này vẫn duy trì sự cân bằng điện tích, nhưng nó cho phép ion khuếch tán dễ dàng hơn và làm tăng một phần độ dẫn ion.
- Các điện tử có thể nhảy từ ion Ni^{2+} sang các lỗ ở ion Ni^{3+} ($\text{Ni}^{3+} = \text{Ni}^{2+} + h$).
- Như vậy các lỗ sẽ di chuyển từ ion Ni này sang ion Ni khác để đi đến cực âm dẫn đến cơ chế dẫn điện là cơ chế dẫn lỗ.
- NiO và các oxyt có kiểu M_{1-x}O là các bán dẫn loại p.
- Trường hợp này thường xảy ra đối với các kim loại chuyển tiếp có nhiều mức hóa trị khác nhau (Fe, Co, Ni, Cr....).

- Ngược lại, ZnO khi bị phơi trong hơi kẽm sẽ tạo ra Zn_{1+x}O .
- Trong trường hợp này sự thay thế xảy ra theo $(\text{Zn}^+)'_{\text{Zn}^{2+}} = (\text{Zn}^+)_i$
- Số ion Zn^+ thế chỗ cho Zn^{2+} sẽ bằng số ion Zn^+ ở vị trí xen kẽ.
- Mỗi ion Zn^+ dù ở vị trí thay thế hay xen kẽ đều cho 1 e dư đi vào miền dẫn để tạo thành bán dẫn loại n.



- Chú ý: bán dẫn loại n có thể viết dưới dạng $\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x$ (khi cho P vào Si), còn bán dẫn loại p có thể biểu diễn bởi $\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x$ (cho Al vào Si).

11.2 Tính chất từ

11.2.1 Khái niệm

- Tính chất từ của một vật liệu là do chuyển động spin và chuyển động trên các orbital quanh nhân của điện tử.
- Khi một điện tích chuyển động thì sẽ sinh ra từ trường xung quanh nó, vì vậy khi điện tử tự xoay quanh nó hoặc quay xung quanh nhân thì sẽ tạo ra các lưỡng cực nam châm chống lại hoặc tăng cường tác động của từ trường áp đặt bên ngoài.
- Chuyển động của điện tử quanh nhân sẽ tạo ra moment từ orbital P_n (khi có từ trường ngoài thì moment từ orbital sẽ song song với từ trường ngoài)

$$P_n = meh/4\pi m_e$$

m : số lượng tử từ $= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ với l là số lượng tử orbital.

Nhắc lại:

n : số lượng tử chính $= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ứng với chu kỳ K, L, M, N, O, P, Q

l : số lượng tử orbital $= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ ứng với các lớp s, p, d, f, ...

h : hằng số Planck $= 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

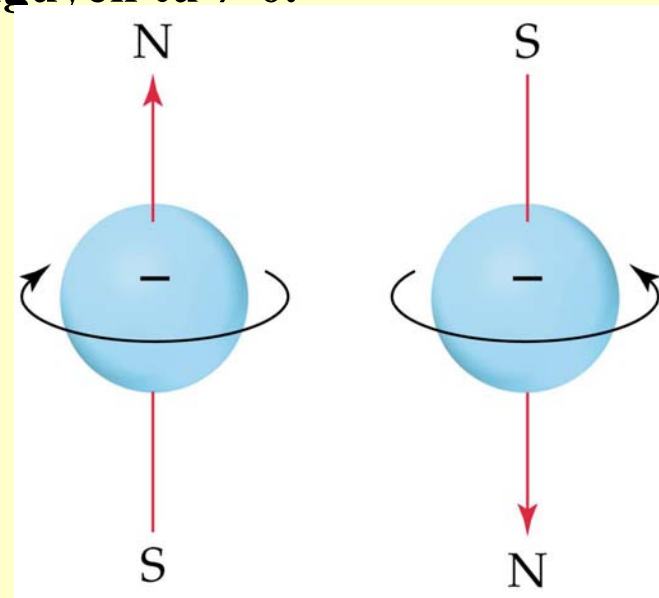
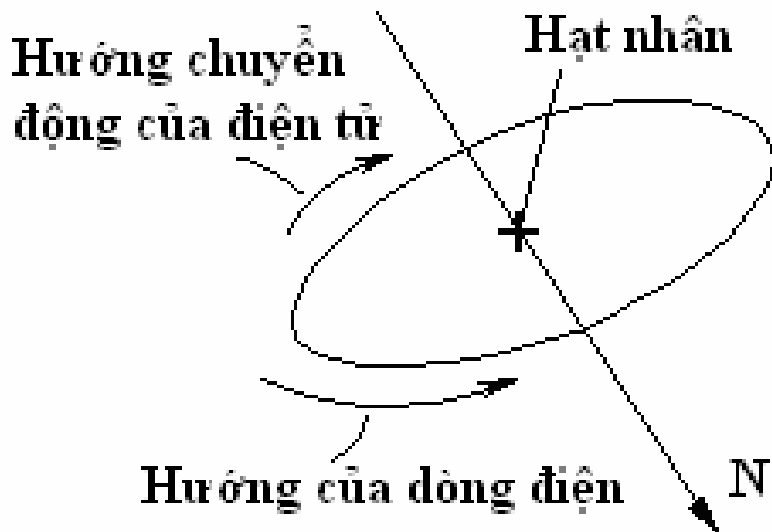
m_e, e : Khối lượng và điện tích của điện tử.

Đặt $\mu_B = eh/4\pi m_e$, μ_B gọi là magneton Bohr $= 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$.

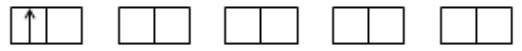
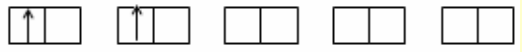
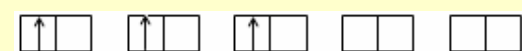
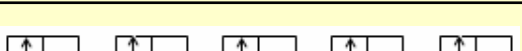
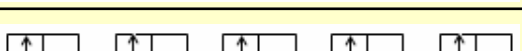
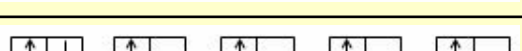
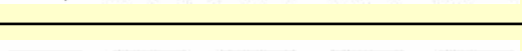
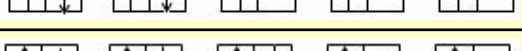
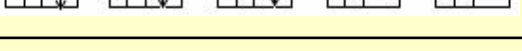
- Chuyển động tự quay xung quanh điện tử (spin) sẽ tạo ra moment từ spin P_{ms} , có độ lớn là $+\mu_B$ khi số lượng tử spin $s = +1/2$ và là $-\mu_B$ khi $s = -1/2$.
- Moment từ nguyên tử là tổng moment từ orbital và moment từ spin của tất cả các điện tử (bỏ qua moment từ của hạt nhân vì $\approx 2/1000$ moment từ của điện tử).

$$P = \sum P_n + \sum P_{ms}$$

- Do tổng số lượng tử từ = 0 nên moment từ orbital tổng luôn bằng 0
- Đối với các nguyên tố như Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) hoặc Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) thì các điện tử đều được ghép đôi $\rightarrow$ moment từ spin tổng = 0 và moment từ nguyên tử = 0.
- Ngược lại, với các nguyên tố như Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), O_2 ($1s^2 2s^2 2p^4$) có tồn tại các điện tử chưa ghép đôi vì vậy moment từ nguyên tử $\neq 0$.



Sự phân bố điện tử spin trong lớp 3d ở một vài kim loại chuyển tiếp

Moment từ (μ_B)	Nguyên tố	Số điện tử	Cấu trúc	
			3d	4s
1	Sc	21		2
2	Ti	22		2
3	V	23		2
5	Cr	24		1
5	Mn	25		2
4	Fe	26		2
3	Co	27		2
2	Ni	28		2
0	Cu	29		1

• Các điện tử chưa ghép đôi sẽ tuân theo quy tắc Hund (Trong một phân lớp, các điện tử có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho tổng số điện tử chưa ghép đôi là cực đại) và nguyên lý loại trừ Pauli (Trong một ô lượng tử chỉ có thể có tối đa 2 điện tử với spin đối nhau).

- Đáp ứng với vật liệu đối với một từ trường áp đặt bên ngoài (có cường độ từ trường là H) được biểu thị bởi độ cảm ứng từ B (**magnetic induction**).
- Thông thường người ta so sánh độ cảm ứng từ B của vật liệu khi áp đặt từ trường H với độ cảm ứng từ của chân không B_0 khi áp đặt cùng từ trường H .

$$B = \mu H \quad (1)$$

$$\text{Trong chân không} \quad B_0 = \mu_0 H \quad (2)$$

$$H: [A/m]; B, B_0: [T](\text{Tesla}); 1T = 1V.s / s^2$$

μ : độ từ thẩm của vật liệu (**permeability**)

$$\mu_0: \text{độ từ thẩm của chân không} = 4\pi \cdot 10^{-7} (T.m)/A$$

- Khi đặt vật thể vào trong từ trường thì từ trường ngoài vẫn giữ nguyên cường độ, nhưng bên trong vật thể thì B sẽ là tổng của từ trường ngoài và moment từ nguyên tử trong vật thể.

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (3)$$

M : Từ độ của vật liệu = tổng moment từ nguyên tử /1 đơn vị thể tích.

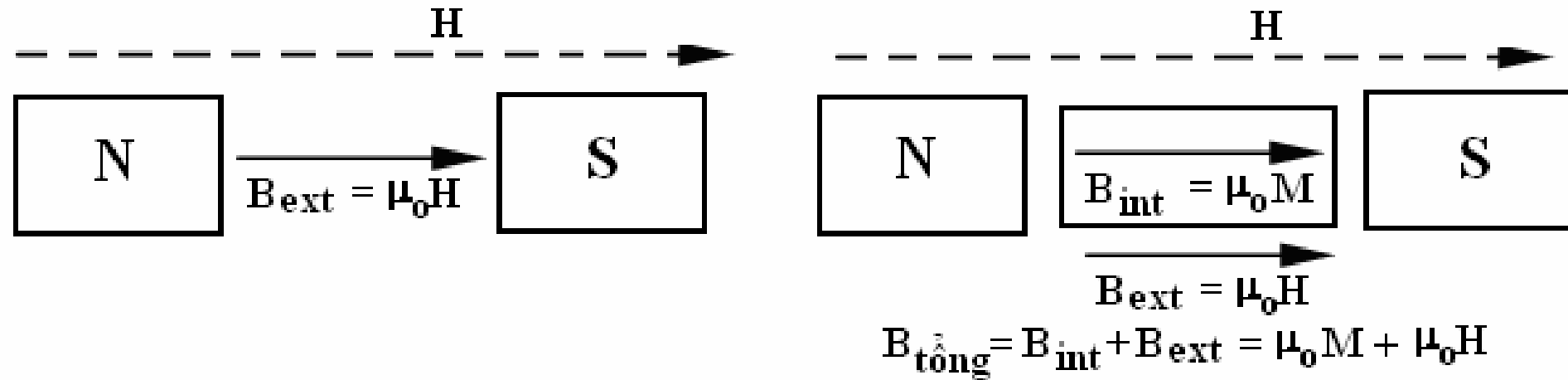
Với đa số vật liệu $M = \chi H$ với χ là độ cảm từ của vật liệu (**magnetic susceptibility**).

$$\text{Do đó (3)} \Rightarrow B = \mu_0 H(1 + \chi) \quad (4)$$

$$\text{Từ (1) và (4)} \Rightarrow B = \mu_0 H(1 + \chi) = \mu H \Rightarrow \mu = \mu_0(1 + \chi)$$

- Thông thường người ta sử dụng độ từ thẩm tương đối so với chân không, μ_r

$$\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi$$



Tùy thuộc vào μ_r người ta chia vật liệu từ thành ba nhóm:

- ✓ Nghịch từ (diamagnetic) ($\mu_r \leq 1$), ($\chi \leq 0$)
- ✓ Thuận từ (paramagnetic) ($\mu_r \geq 1$), ($\chi \geq 0$)
- ✓ Sắt từ (ferromagnetic) ($\mu_r \gg 1$), ($\chi \gg 0$)
- Các chất nghịch từ và thuận từ có đáp ứng yếu hoặc hầu như không có đáp ứng nào với từ trường ngoài nên ít có ý nghĩa trong kỹ thuật.
- Các chất sắt từ có tương tác mạnh với từ trường ngoài nên được áp dụng trong nhiều lĩnh vực: máy biến thế, dụng cụ lưu trữ thông tin (băng từ, đĩa vi tính), động cơ điện, máy phát điện ...

11.2.2 Nghịch từ

- Theo định luật Laplace, dưới tác dụng của từ trường ngoài thì quỹ đạo của điện tử sẽ bị biến đổi.
- Theo định luật Lenz, quỹ đạo của điện tử sẽ thay đổi sao cho từ trường cảm ứng sẽ chống lại các biến đổi của từ trường ngoài.
- Dưới tác dụng của từ trường ngoài, các moment từ nguyên tử có khuynh hướng triệt tiêu các thay đổi do từ trường ngoài.
- Các moment từ này sẽ biến mất khi ngưng tác động của từ trường ngoài và có giá trị nhỏ.
- Tóm lại, từ trường bên trong sẽ ngược chiều với từ trường bên ngoài nên μ_r chỉ hơi nhỏ hơn 1.
- Như vậy tất cả các vật liệu đều mang tính nghịch từ, tuy nhiên tính chất này chỉ thể hiện rõ ở các vật liệu mà moment từ nguyên tử = 0.
- Đó là trường hợp của khí trơ và một vài chất rắn (Bi, Cu, MgO, kim cương ...)

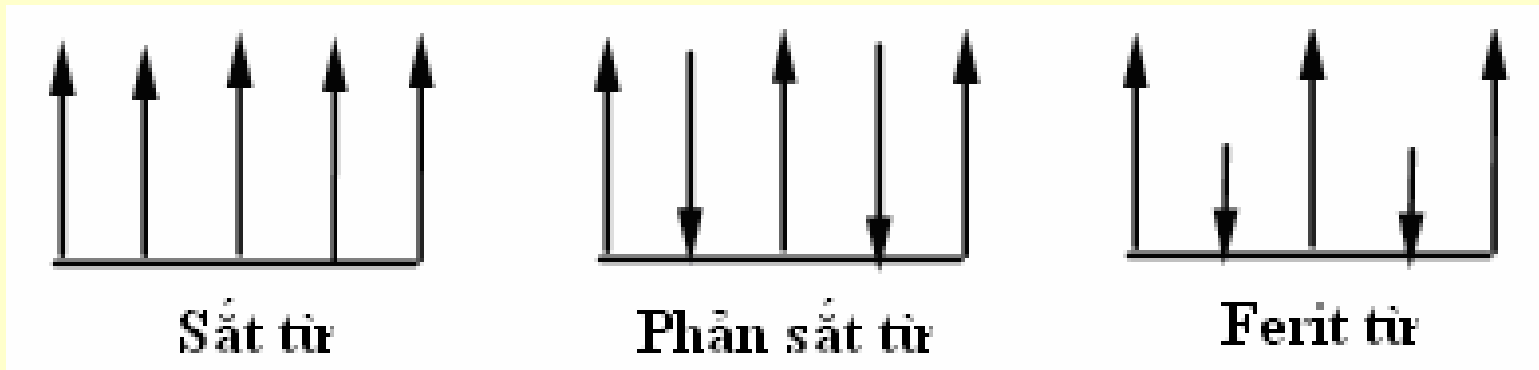
11.2.3 Thuận từ

- Đối với các chất thuận từ thì μ_r hơi lớn hơn 1, χ hơi lớn hơn 0 ($10^{-6} - 10^{-2}$) và moment từ nguyên tử khác 0, sắp xếp hỗn loạn nên từ độ tổng $M = 0$.
- Dưới tác động của từ trường ngoài H , các moment từ nguyên tử sẽ định hướng theo chiều từ trường H làm tăng một cách cục bộ giá trị của từ trường áp đặt. (Vì vậy $\mu_r \geq 1$).
- Tuy nhiên xu hướng quay của moment từ nguyên tử không giống nhau vì quá trình này bị cản trở bởi chuyển động nhiệt
- Các chất thuận từ thường gặp là Al, Ca, Ce, Cr, Li, Mg, Mn...

11.2.4 Sắt từ

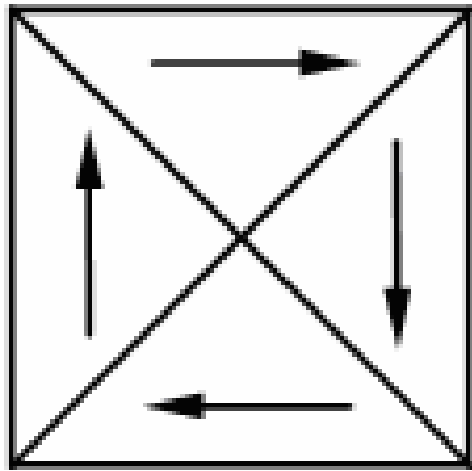
- Sự khác biệt giữa thuận từ và sắt từ là do cường độ tương tác giữa các moment từ nguyên tử, đối với thuận từ sự tương tác này là không đáng kể, còn đối với sắt từ thì cường độ tương tác rất lớn.
- Ở nhiệt độ thấp sự tương tác giữa các moment từ nguyên tử đủ mạnh để thắng các xáo trộn trong việc định hướng (do nhiệt) cho nên ngay cả khi không có từ trường ngoài, các moment từ nguyên tử cũng xếp song song với nhau.

- Điều kiện để có tính sắt từ:
 - ✓ Có một lớp điện tử chưa điền đầy nằm dưới miền hóa trị (do các điện tử hóa trị dễ tách khỏi nguyên tử để trở thành điện tử tự do),
 - ✓ Lớp điện tử chưa điền đầy này phải có bán kính nhỏ và
 - ✓ Miền năng lượng của lớp chưa điền đầy phải hẹp.
- Dựa vào sự sắp xếp moment từ nguyên tử, người ta còn phân biệt vật liệu phản sắt từ (antiferromagnetic) và ferit từ (ferrimagnetic).

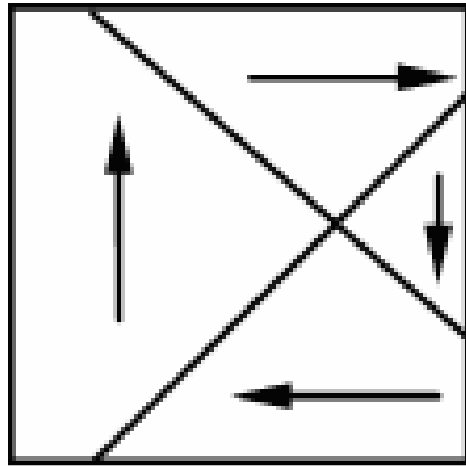


- Tinh thể các chất sắt từ được chia thành những vùng nhỏ gọi là domain trong đó các moment từ nguyên tử xếp song song với nhau, mỗi domain có vectơ từ tổng riêng.
- Kích thước và cách sắp xếp domain phải đảm bảo trạng thái năng lượng thấp nhất.

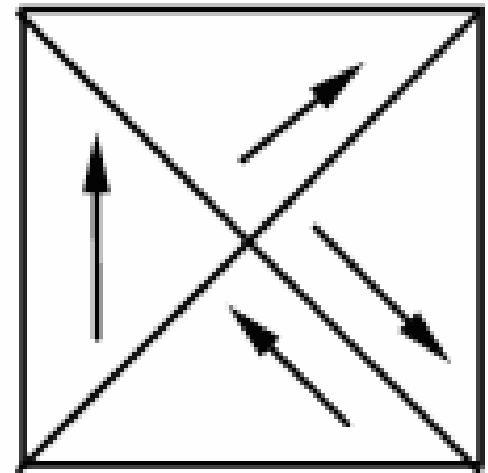
- Khi có từ trường ngoài, sẽ xảy ra quá trình quay của các vector domain về hướng từ trường và sự chuyển dịch của miền ranh giới các domain (còn gọi là vách domain).
- Nếu từ trường đủ mạnh thì sự quay xảy ra đến cùng và toàn tinh thể trở thành một domain có vector từ tổng định hướng trùng với chiều của từ trường và có trị số rất lớn vì bằng tổng của tất cả vector từ nguyên tử.
- Vì vậy vật sắt từ có độ từ thẩm μ_r và độ cảm từ χ lớn.



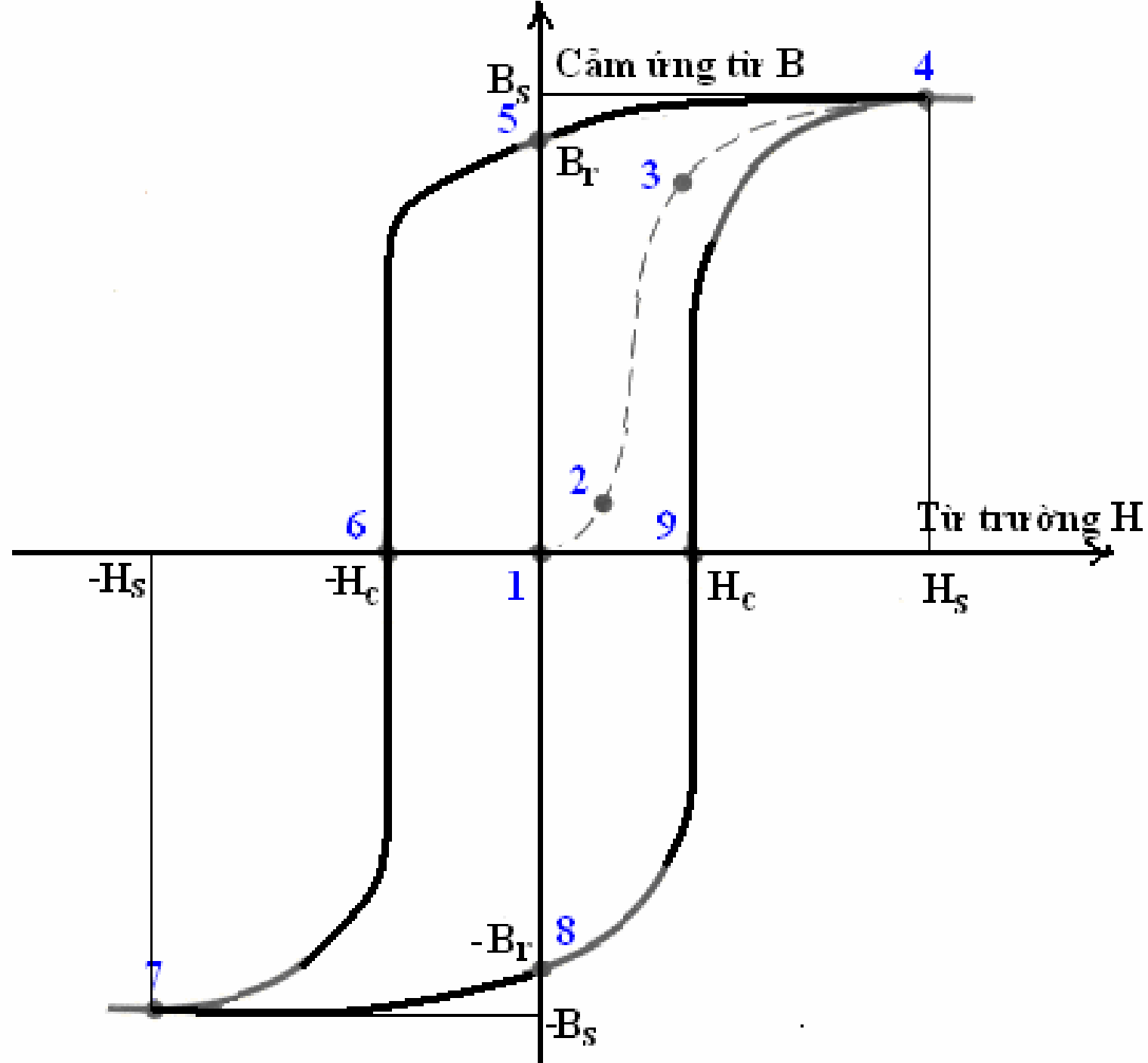
H ↑



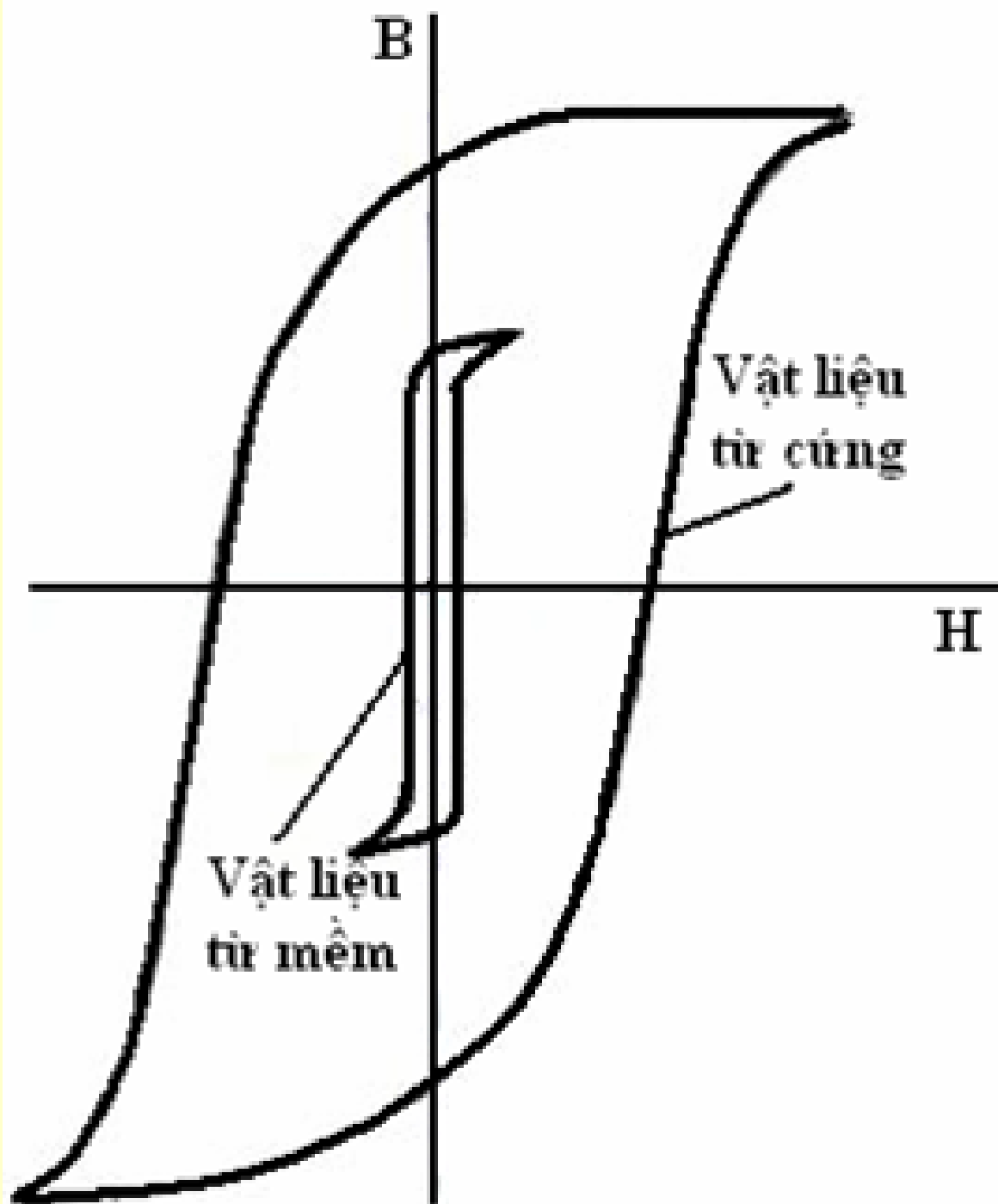
H ↑



- Để đánh giá đáp ứng của vật liệu đối với từ trường, người ta đo cảm ứng từ B khi nó được đặt trong từ trường có cường độ H thay đổi → Vẽ giản đồ B – H sẽ thu được chu trình trễ.



- **Tại 1:** Mẫu ở trạng thái đầu, các vector domain định hướng ngẫu nhiên.
- **1 → 4:** H tăng → khả năng định hướng tăng đến khi đạt B_s . Khi đó mọi vector domain đều // từ trường. Cường độ từ trường để đạt cảm ứng từ bão hòa là H_s .
- Khi H giảm về 0, cảm ứng từ sẽ đi từ **4 → 5** mà không thể từ 4 → 1 vì đòi hỏi sự quay đáng kể các moment từ và chuyển động nghịch của các vách domain.
- Khi $H = 0$ vẫn còn cảm ứng từ dư B_r .
- Tăng H theo hướng ngược lại (**5 → 6**) đến khi $B = 0$ ứng với $H = H_c$: độ kháng từ và từ (**6 → 7**) để đạt cảm ứng từ bão hòa ứng với $-H_s$.
- Tiếp tục thực hiện **7 → 8 → 9 → 4** ta sẽ được chu trình trễ.
- Vật liệu từ hóa, khử từ dễ dàng, thường dùng để làm nam châm điện (từ mềm).
- Vật liệu vẫn giữ tính từ khi H giảm, dùng làm nam châm vĩnh cửu (từ cứng).
- Diện tích vùng trễ đánh giá sự mất năng lượng trong chu kỳ từ hóa – khử từ.
- Đối với vật liệu làm động cơ thì diện tích vùng trễ càng nhỏ càng tốt vì từ dư sinh ra nhiệt sẽ làm nóng động cơ.
- Khi tăng nhiệt độ của các vật sắt từ thì dao động nhiệt sẽ làm giảm sự trật tự hóa của các moment từ nguyên tử và đến một nhiệt độ nào đó, dao động nhiệt sẽ làm mất hẳn sự trật tự hóa và vật thể mất tính sắt từ.



- **Nhiệt độ chuyển từ trạng thái sắt từ sang không sắt từ gọi là nhiệt độ Curie.**
- **Ví dụ: đối với Fe thì nhiệt độ Curie là 768 °C.**
- **Các chất sắt từ thường gặp là Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho và Tm.**
- **Từ độ bão hòa cực đại M_S của vật sắt từ tính theo công thức:**

$$M_S = n_V n_S \mu_B$$

n_V : Số nguyên tử / đơn vị thể tích.

n_S : Số điện tử spin chưa ghép đôi/1 nguyên tử.

μ_B : magneton Bohr = $9,27 \cdot 10^{-24}$ A. m²

- **Cảm ứng từ $B = \mu_0 H(1 + \chi)$**
- **Đối với sắt từ $\chi \gg 0$ nên $B = \mu_0 \chi H = \mu_0 M$**
- **Cảm ứng từ cực đại $B_S = \mu_0 M_S$**