

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

**Nghiên cứu sự tự khuếch tán và khuếch tán của
tạp chất trong bán dẫn bằng phương pháp
thống kê mômen**

Phan Thị Thanh Hồng

Chuyên ngành: Vật lí lí thuyết và vật lí toán

Mã số: 62.44.01.03

Người hướng dẫn: 1. GS.TS. Vũ Văn Hùng
2. PGS.TS. Nguyễn Thanh Hải

2013

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Khuếch tán là một hiện tượng rất cơ bản trong tự nhiên và nó xảy ra trong tất cả các môi trường vật chất [1]: Trong môi trường chất khí, chất lỏng, chất rắn, trong động vật, thực vật, trong vũ trụ,... Do vậy, nghiên cứu để hiểu các quá trình khuếch tán chính là nghiên cứu quy luật cơ bản của tự nhiên. Nó sẽ góp phần làm cho con người hiểu rõ về các quá trình vận động của vật chất và góp phần khám phá ra những quy luật cơ bản của quá trình vận động vật chất trong tự nhiên, nhất là sự vận động trong thế giới vi mô. Chính vì ý nghĩa đó nên từ xưa đến nay, hiện tượng khuếch tán trong tự nhiên là một đề tài hấp dẫn và luôn có những vấn đề mới đặt ra để nghiên cứu. Trong từng thời kì, con người đã đi sâu tìm hiểu quá trình khuếch tán ở các mức độ khác nhau: từ việc quan tâm nghiên cứu các hạt bụi di chuyển trong không khí, đến việc nghiên cứu các chất màu lan truyền trong chất lỏng, quan sát sự thẩm thấu các chất qua các màng động và thực vật, coi quá trình khuếch tán là một hiện tượng lí sinh,...

Từ đầu thế kỉ XX, con người đã nghiên cứu rất mạnh các thành phần vật chất khác nhau trong các kim loại để tạo nên các hợp kim có tính chất đặc biệt phục vụ cuộc sống của con người. Đặc biệt là sau khi Schockley phát minh ra hiệu ứng tranzito vào năm 1948, ngành công nghiệp điện tử phát triển như vũ bão thì kĩ thuật khuếch tán các nguyên tử tạp chất vào vật liệu bán dẫn cũng phát triển nhanh chóng nhằm chế tạo các linh kiện bán dẫn, mạch tổ hợp, các linh kiện cảm biến thông minh, linh kiện quang điện tử bán dẫn,... Các linh kiện bán dẫn vi điện tử là nền tảng để chế tạo các thiết bị điện tử tiên tiến, các hệ thống thiết bị truyền thông, công nghệ thông tin, máy tính quang lượng tử, người máy, đo lường điều khiển,... mà chúng đã, đang và sẽ phát triển rất mạnh trong thế kỉ XXI này.

Có hàng trăm công trình nghiên cứu cả lí thuyết và thực nghiệm về sự tự khuếch tán và khuếch tán của các tạp chất trong bán dẫn, đặc biệt là sự khuếch tán trong bán dẫn silic, thu hút được sự quan tâm mạnh mẽ của nhiều nhà khoa học có tên tuổi trên thế giới. Tuy nhiên, việc đo đạc chính xác các đại lượng khuếch tán là một điều rất khó, đòi hỏi phải có các trang thiết bị hiện đại và có đội ngũ chuyên gia giàu kinh nghiệm. Về mặt lí thuyết, có nhiều phương pháp đã được sử dụng để nghiên cứu về khuếch tán như phương pháp mô phỏng, phương pháp liên kết chặt, phương pháp thế kinh nghiệm, các phương pháp ab initio,... Các phương pháp này đã thu được những thành công nhất định nhưng các tính toán còn bị hạn chế và các kết quả số thu được có độ chính xác chưa cao so với các giá trị thực nghiệm. Vì vậy, nghiên cứu về sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong bán dẫn vẫn là vấn đề có ý nghĩa khoa học và mang tính thời sự.

Trong khoảng 30 năm trở lại đây, một phương pháp thống kê mới gọi là phương pháp thống kê mômen đã được áp dụng nghiên cứu thành công đối với các tính chất nhiệt động và đàn hồi của các tinh thể phi điều hòa có cấu trúc lập phương tâm diện, lập phương tâm khối, cấu trúc kim cương và cấu trúc zinc blend (ZnS). Phương pháp này cũng đã được sử dụng một cách có hiệu quả để nghiên cứu về hiện tượng tự khuếch tán trong các kim loại và hợp kim có cấu trúc lập phương tâm diện và lập phương tâm khối [7, 11]. Trong công trình [5] “nghiên cứu các tính chất nhiệt động và môđun đàn hồi của tinh thể và hợp chất bán dẫn bằng phương pháp mômen” tác giả đã xây dựng được các biểu thức giải tích và đã áp dụng tính số cho một loạt các đại lượng nhiệt động và môđun đàn hồi như: nhiệt dung riêng, hệ số dẫn nở nhiệt, hệ số nén đẳng nhiệt, môđun Young E ,... của tinh thể và hợp chất bán dẫn có cấu trúc kim cương và cấu trúc ZnS. Tuy nhiên, hiện tượng khuếch tán và các đại lượng vật lí gắn liền với hiện tượng khuếch tán như năng lượng kích hoạt Q ,

hệ số trước hàm mũ D_0 , hệ số khuếch tán D , ... của tinh thể và hợp chất bán dẫn vẫn chưa được đề cập đến. Vì vậy, việc tiếp tục áp dụng phương pháp thống kê mômen để nghiên cứu hiện tượng khuếch tán trong tinh thể bán dẫn có cấu trúc kim cương và cấu trúc ZnS là việc làm hết sức cần thiết nhằm hoàn thiện và phát triển lý thuyết này.

Với tất cả những lý do như đã trình bày ở trên, chúng tôi đã lựa chọn đề tài của luận án là **“Nghiên cứu sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong bán dẫn bằng phương pháp thống kê mômen”**.

2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Mục đích của luận án là xây dựng lý thuyết về sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong tinh thể bán dẫn dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và độ biến dạng. Áp dụng các công thức lý thuyết thu được để tính số cho các đại lượng khuếch tán như năng lượng kích hoạt Q , hệ số trước hàm mũ D_0 và hệ số khuếch tán D của một số chất cụ thể. Các kết quả tính số sẽ được so sánh với thực nghiệm và các tính toán bằng lý thuyết khác để thấy được mức độ tin cậy của phương pháp đã chọn.

Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của luận án là hai chất bán dẫn: Si có cấu trúc kim cương và GaAs có cấu trúc ZnS. Đây là hai loại bán dẫn điển hình và được nghiên cứu nhiều nhất. Các tạp chất được dùng để khuếch tán vào trong bán dẫn Si là Ga, As, Al, B và P (với nồng độ $10^{-3} \div 10^{-4} \%$ so với nồng độ nguyên tử gốc). Đây cũng là các tạp chất được dùng phổ biến nhất trong công nghệ chế tạo các linh kiện bán dẫn.

3. Phương pháp nghiên cứu

Sử dụng phương pháp thống kê mômen với khai triển đến gần đúng bậc bốn của thế năng tương tác để xác định độ dời của hạt khỏi vị trí cân bằng và năng lượng tự do Helmholtz của hệ gồm N hạt trong tinh thể bán dẫn có cấu

trúc kim cương và cấu trúc ZnS. Từ đó xác định năng lượng kích hoạt Q , hệ số trước hàm mũ D_0 và hệ số khuếch tán D của tinh thể.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Đối tượng nghiên cứu của luận án là các chất bán dẫn và các tạp chất thông thường có nhiều ứng dụng và đang được nghiên cứu rộng rãi. Các kết quả thu được từ luận án góp phần bổ sung, hoàn thiện lí thuyết về sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong bán dẫn đặc biệt là bán dẫn Si. Sự thành công của luận án đã góp phần hoàn thiện và phát triển việc áp dụng phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu các tính chất của tinh thể.

5. Những đóng góp mới của luận án

Xây dựng được các biểu thức giải tích tổng quát đối với các đại lượng khuếch tán như năng lượng kích hoạt Q , hệ số trước hàm mũ D_0 và hệ số khuếch tán D cho sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong bán dẫn theo các cơ chế khuếch tán khác nhau. Các đại lượng này được xem xét dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và độ biến dạng.

Áp dụng tính số theo các biểu thức thu được cho sự tự khuếch tán của 2 chất bán dẫn điển hình là Si, GaAs và sự khuếch tán của 5 tạp chất trong Si là Ga, As, Al, B và P. Các kết quả tính số đều được so sánh với thực nghiệm và các tính toán bằng lí thuyết khác.

Luận án cũng đã làm sáng tỏ được một số vấn đề đang còn tranh cãi. Đó là cơ chế khuếch tán nào sẽ chiếm ưu thế trong sự tự khuếch tán và cơ chế nào là đóng vai trò chủ đạo trong sự khuếch tán của các tạp chất Ga, As, Al, B và P trong tinh thể Si.

6. Bố cục của luận án

Ngoài phần mở đầu, kết luận, tài liệu tham khảo và phụ lục, luận án được chia làm 4 chương và 16 mục. Nội dung của luận án được trình bày

trong 119 trang với 23 bảng số, 23 hình vẽ và đồ thị, 116 tài liệu tham khảo. Nội dung chủ yếu của từng chương như sau:

Chương 1: Trình bày sơ lược về bán dẫn; các cơ chế khuếch tán chủ yếu trong bán dẫn; các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về sự khuếch tán trong bán dẫn; phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu tinh thể.

Chương 2: Trình bày các biểu thức giải tích thu được từ việc áp dụng phương pháp thống kê mômen cho tinh thể bán dẫn; xây dựng lý thuyết tổng quát cho sự tự khuếch tán trong tinh thể bán dẫn; áp dụng các công thức đã thu được để tính số cho sự tự khuếch tán của Si và GaAs.

Chương 3: Trình bày lý thuyết khuếch tán của tạp chất trong tinh thể bán dẫn theo các cơ chế khuếch tán khác nhau. Áp dụng tính số cho sự khuếch tán của các tạp chất Ga, Al, B, P và As trong tinh thể Si.

Chương 4: Trình bày sự tự khuếch tán và khuếch tán của tạp chất trong tinh thể Si dưới ảnh hưởng của áp suất và biến dạng. Áp dụng tính số cho Si tự khuếch tán và khuếch tán của các tạp chất Ga, As, Al, B và P trong tinh thể Si.

Nội dung của luận án đã được báo cáo tại các hội nghị khoa học:

1. Hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi Cốc, tháng 11 năm 2003.
2. Hội nghị Vật lý Lý thuyết lần thứ 29, TP. Hồ Chí Minh, tháng 8 năm 2004.
3. Hội nghị Vật lý Lý thuyết lần thứ 34, Đồng Hới, tháng 8 năm 2009.
4. Hội nghị Vật lý Lý thuyết lần thứ 35, TP. Hồ Chí Minh, tháng 8 năm 2010.
5. Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VII, Hà Nội, tháng 11 năm 2010.
6. Hội nghị Vật lý Lý thuyết lần thứ 36, Quy Nhơn, tháng 8 năm 2011.
7. Hội nghị Vật lý Lý thuyết lần thứ 37, Cửa Lò, tháng 8 năm 2012.

CHƯƠNG 1

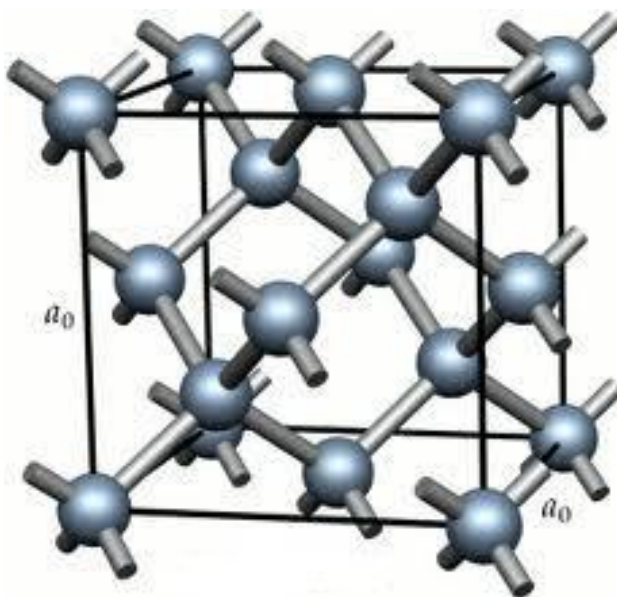
CÁC NGHIÊN CỨU VỀ KHUẾCH TÁN TRONG BÁN DẪN

1.1. Sơ lược về bán dẫn

1.1.1. Cấu trúc tinh thể của bán dẫn

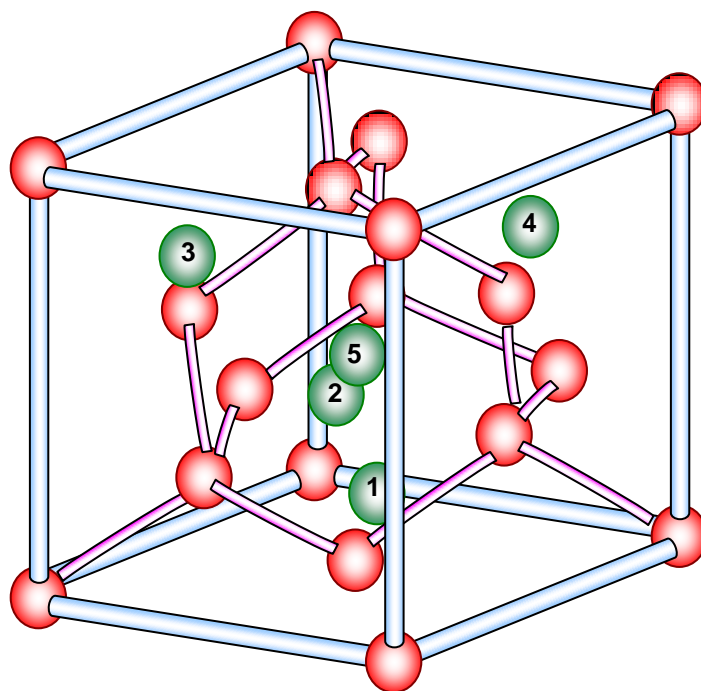
Các chất bán dẫn thông dụng thường kết tinh theo mạng tinh thể lập phương tâm diện [8]. Trong đó, mỗi nút mạng được gắn với một gốc (basis) gồm hai nguyên tử. Hai nguyên tử đó cùng loại nếu là bán dẫn đơn chất như Si, Ge và hai nguyên tử đó khác loại nếu là bán dẫn hợp chất như GaAs, InSb, ZnS, CdS,...

Silic là vật liệu bán dẫn điển hình. Đơn tinh thể Si có *cấu trúc kim cương* (Hình 1.1) gồm hai phân mạng lập phương tâm diện lồng vào nhau, phân mạng này nằm ở 1/4 đường chéo chính của phân mạng kia. Trong một ô cơ sở có 8 nguyên tử Si, mỗi nguyên tử Si là tâm của một hình tứ diện đều cấu tạo từ bốn nguyên tử lân cận gần nhất xung quanh. Độ dài cạnh của ô cơ sở (còn gọi là hằng số mạng tinh thể) ở 298K là $a_0 = 5,43\text{Å}$ [8].



Hình 1.1. Mạng tinh thể Si

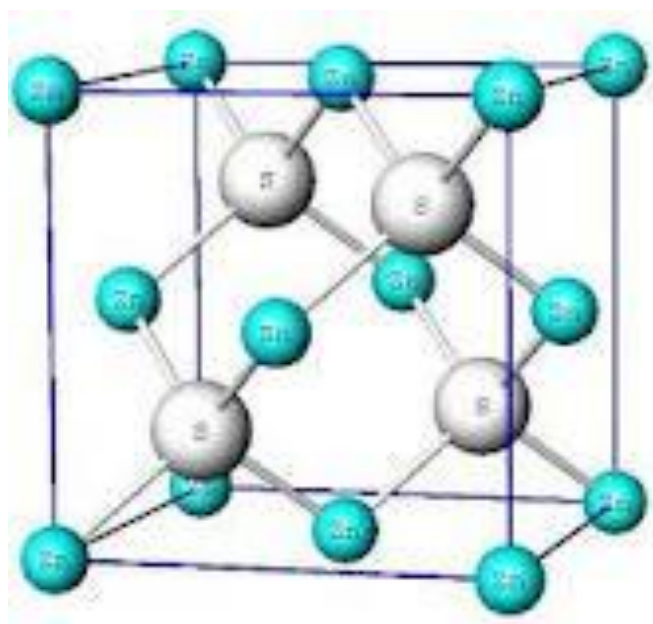
Mạng tinh thể Si rất hở do chỉ có 34 % thể tích là bị các nguyên tử Si chiếm chỗ. Bán kính của nguyên tử Si là 1,18Å. Trong một ô cơ sở của mạng tinh thể Si có 5 lỗ hổng mạng (còn gọi là hốc hay kẽ hở mạng) trong đó 4 hốc nằm trên bốn đường chéo chính đối diện với các nguyên tử Si thuộc đường chéo đó qua tâm hình lập phương và hốc thứ 5 nằm ở tâm của hình lập phương (Hình 1.2- hốc 1, 2, 3, 4, 5). Mỗi hốc có bán kính đúng bằng bán kính của nguyên tử Si [8] và do đó có thể chứa khít một nguyên tử Si. Mỗi hốc cũng là tâm của một hình tứ diện đều cấu tạo từ bốn hốc xung quanh hoặc bốn nguyên tử Si xung quanh (xem Hình 1.2).



Hình 1.2. Các hốc (lỗ hổng) trong mạng tinh thể Si

Các bán dẫn hợp chất $A^{III}B^V$ hoặc $A^{II}B^{VI}$ như GaAs hay ZnS chẳng hạn (Hình 1.3) thường kết tinh dưới dạng *zinc blend* (ZnS), cũng gồm hai phân mạng lập phương tâm diện lồng vào nhau, phân mạng này nằm ở 1/4 đường chéo chính của phân mạng kia. Tuy nhiên, nếu mạng thứ nhất cấu tạo từ một

loại nguyên tử (Zn chẳng hạn) thì mạng thứ hai cấu tạo từ loại nguyên tử khác (S chẳng hạn). Trong tinh thể ZnS, mỗi nguyên tử Zn là tâm của một hình tứ diện đều cấu tạo từ bốn nguyên tử S xung quanh. Ngược lại, mỗi nguyên tử S lại là tâm của một hình tứ diện đều, cấu tạo từ bốn nguyên tử Zn xung quanh.



Hình 1.3. Mạng tinh thể ZnS

1.1.2. Các ứng dụng quan trọng của vật liệu bán dẫn

Vật liệu bán dẫn được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khoa học, kỹ thuật và công nghiệp. Tuy nhiên, ứng dụng quan trọng nhất và phổ biến nhất của chúng chính là dùng để chế tạo các linh kiện điện tử bán dẫn. Chúng ta đang sống trong thời đại thông tin. Một lượng lớn thông tin có thể thu được qua Internet và cũng có thể thu được một cách nhanh chóng qua những khoảng cách lớn bằng những hệ thống truyền thông vệ tinh. Sự phát triển của các linh kiện bán dẫn như điốt, tranzito và mạch tích hợp (IC- Integrated Circuit) đã dẫn đến những khả năng đáng kinh ngạc này. IC thâm nhập vào hầu hết mọi mặt của đời sống hàng ngày, chẳng hạn như đầu đọc đĩa

CD, máy fax, máy quét tại các siêu thị và điện thoại di động. Phôtôđiốt là một loại dụng cụ không thể thiếu trong thông tin quang học và trong các ngành kỹ thuật tự động. Điốt phát quang được dùng trong các bộ hiển thị, đèn báo, màn hình quảng cáo và các nguồn sáng. Pin nhiệt điện bán dẫn được ứng dụng để chế tạo các thiết bị làm lạnh gọn nhẹ, hiệu quả cao dùng trong khoa học, y học,...

Để có được các linh kiện bán dẫn kể trên từ chất bán dẫn tinh khiết ban đầu (Si hoặc Ge), người ta phải tạo ra hai loại bán dẫn là bán dẫn loại n (dẫn điện chủ yếu bằng điện tử) và bán dẫn loại p (dẫn điện chủ yếu bằng lỗ trống) bằng cách pha các nguyên tử tạp chất vào Si (hay Ge). Sau đó, ghép hai loại bán dẫn đó lại với nhau để được điốt hay tranzito. Công nghệ pha tạp nói chung rất đa dạng và cũng là một công nghệ rất cơ bản được sử dụng thường xuyên từ xa xưa. Có nhiều phương pháp pha nguyên tử tạp chất vào vật liệu bán dẫn như phương pháp nuôi đơn tinh thể, phương pháp cấy ion, phương pháp khuếch tán,... So với các phương pháp khác thì phương pháp khuếch tán có nhiều ưu điểm như không làm thay đổi cấu trúc tinh thể, có thể pha tạp với chiều sâu tùy ý, cho phép điều khiển tốt hơn các tính chất của tranzito và đã thu được những thiết bị có thể hoạt động ở tần số cao. Hơn nữa, quá trình khuếch tán cũng cho phép nhiều tranzito được chế tạo trên một lớp silic đơn tinh thể mỏng, do đó có thể hạ giá thành của những thiết bị này. Đó là những lí do chính khiến cho kỹ thuật khuếch tán các nguyên tử tạp chất vào vật liệu bán dẫn đã và đang phát triển nhanh chóng nhằm chế tạo các tranzito, các vi mạch điện tử và ngày nay là các mạch điện có các cấu hình với kích thước nanô, nanô sensor,...