

CHƯƠNG 4: TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIÊU

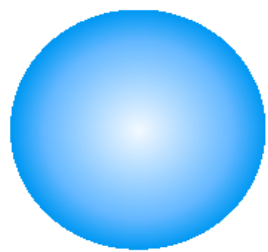
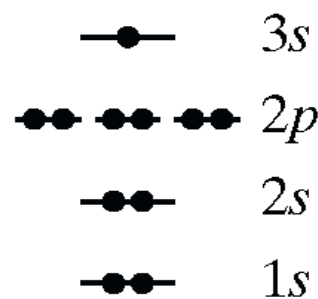
GV: NGUYỄN VĂN DŨNG

THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ

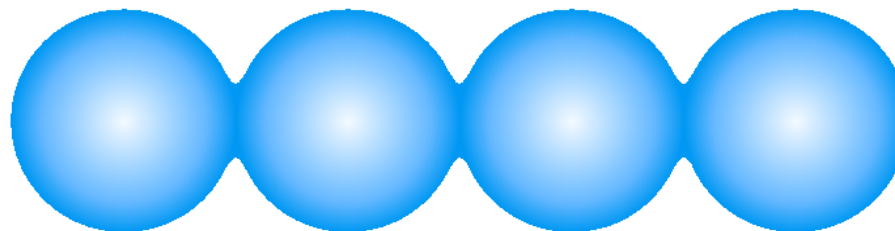
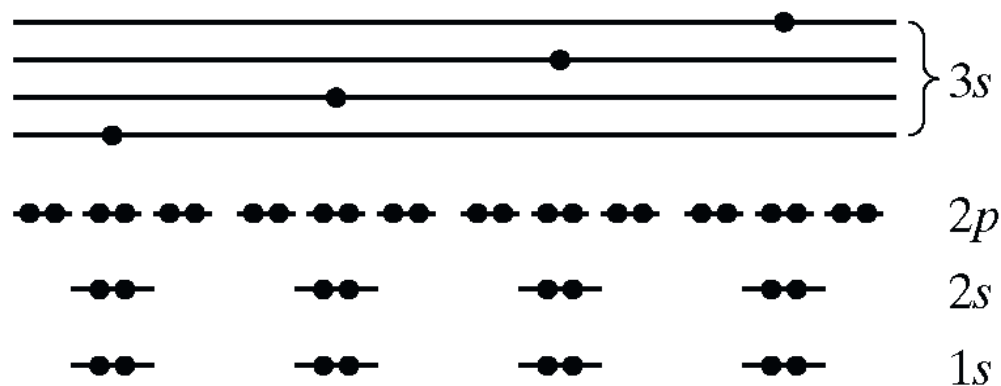
Ø Nguyên lý Pauli: mỗi điện tử phải nằm trên một mức năng lượng khác nhau.

• Các vùng năng lượng cho phép xen kẽ nhau, giữa chúng là vùng cấm.

• Các điện tử trong chất rắn sẽ điền đầy vào các mức năng lượng trong các vùng cho phép từ thấp đến cao.

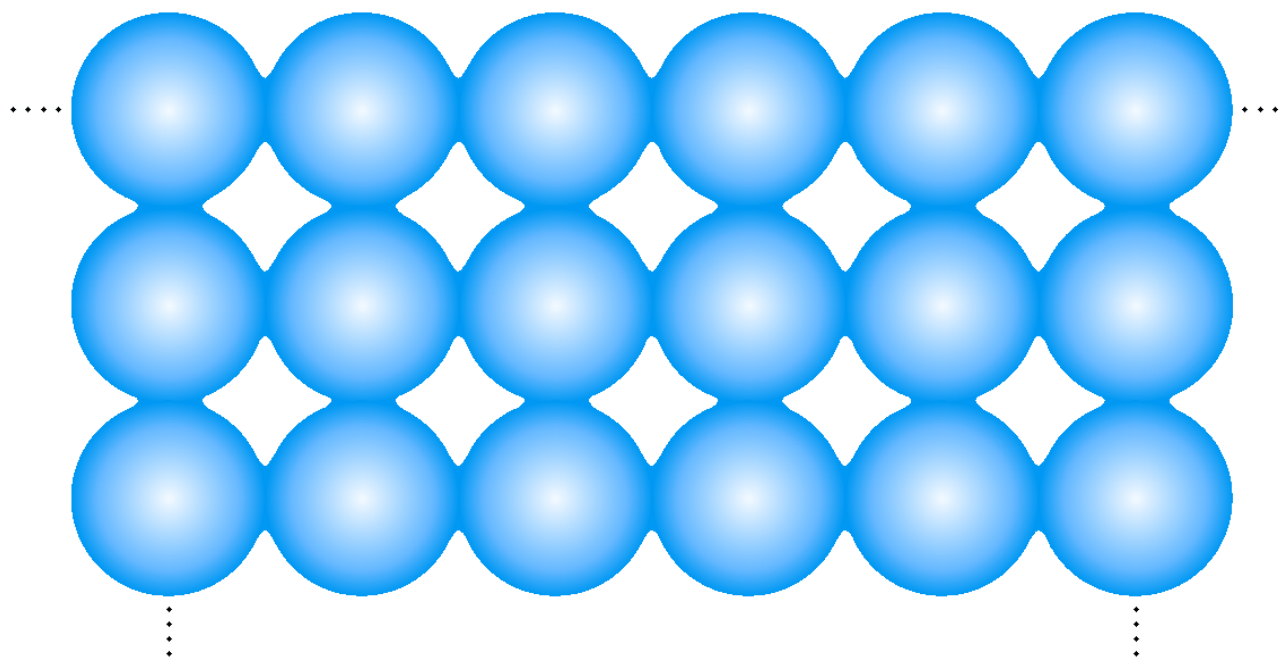


Isolated Na atom



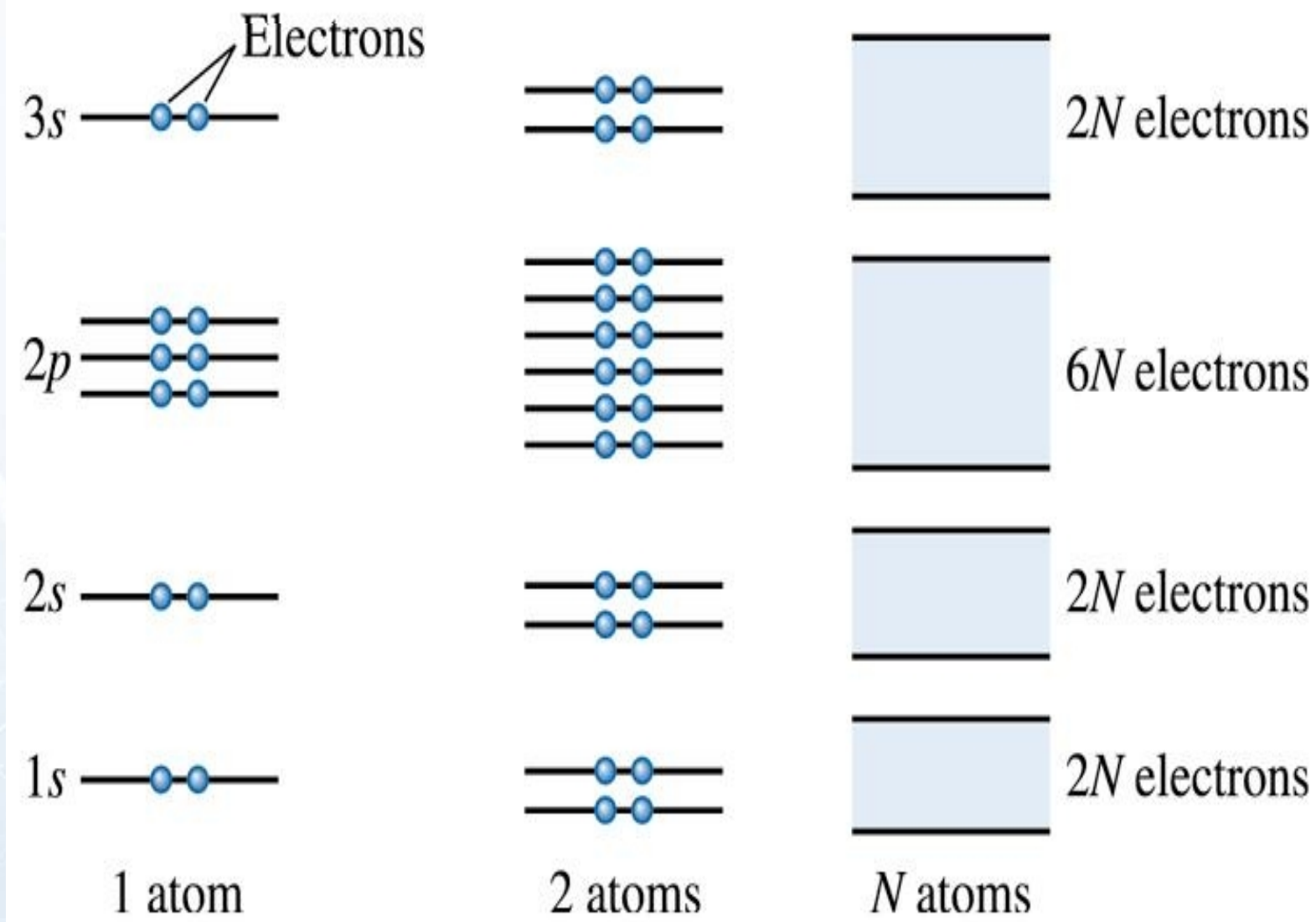
Hypothetical Na_4 molecule

THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ



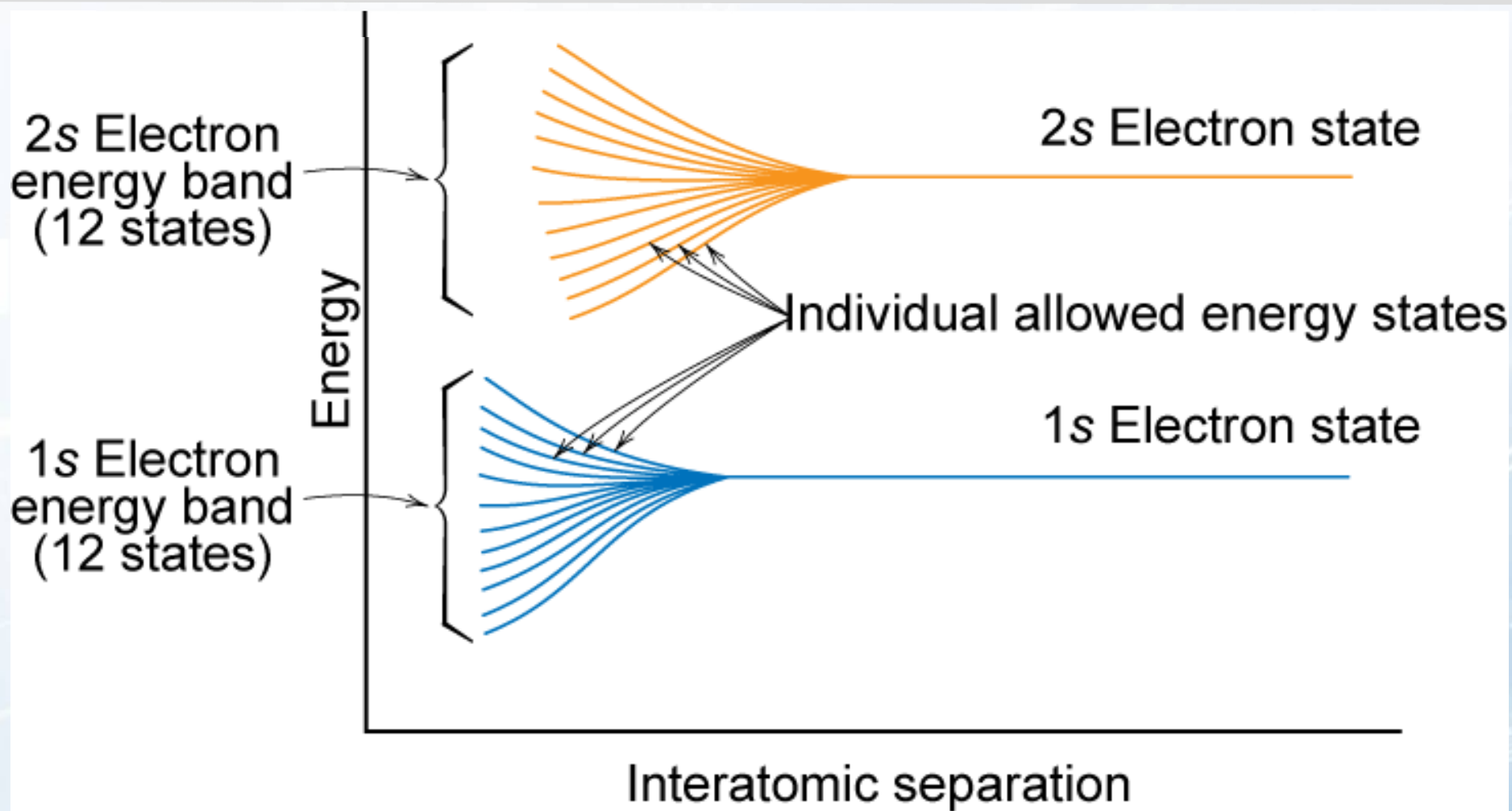
Sự kết hợp của nhiều nguyên tử Na trong chất rắn

THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ



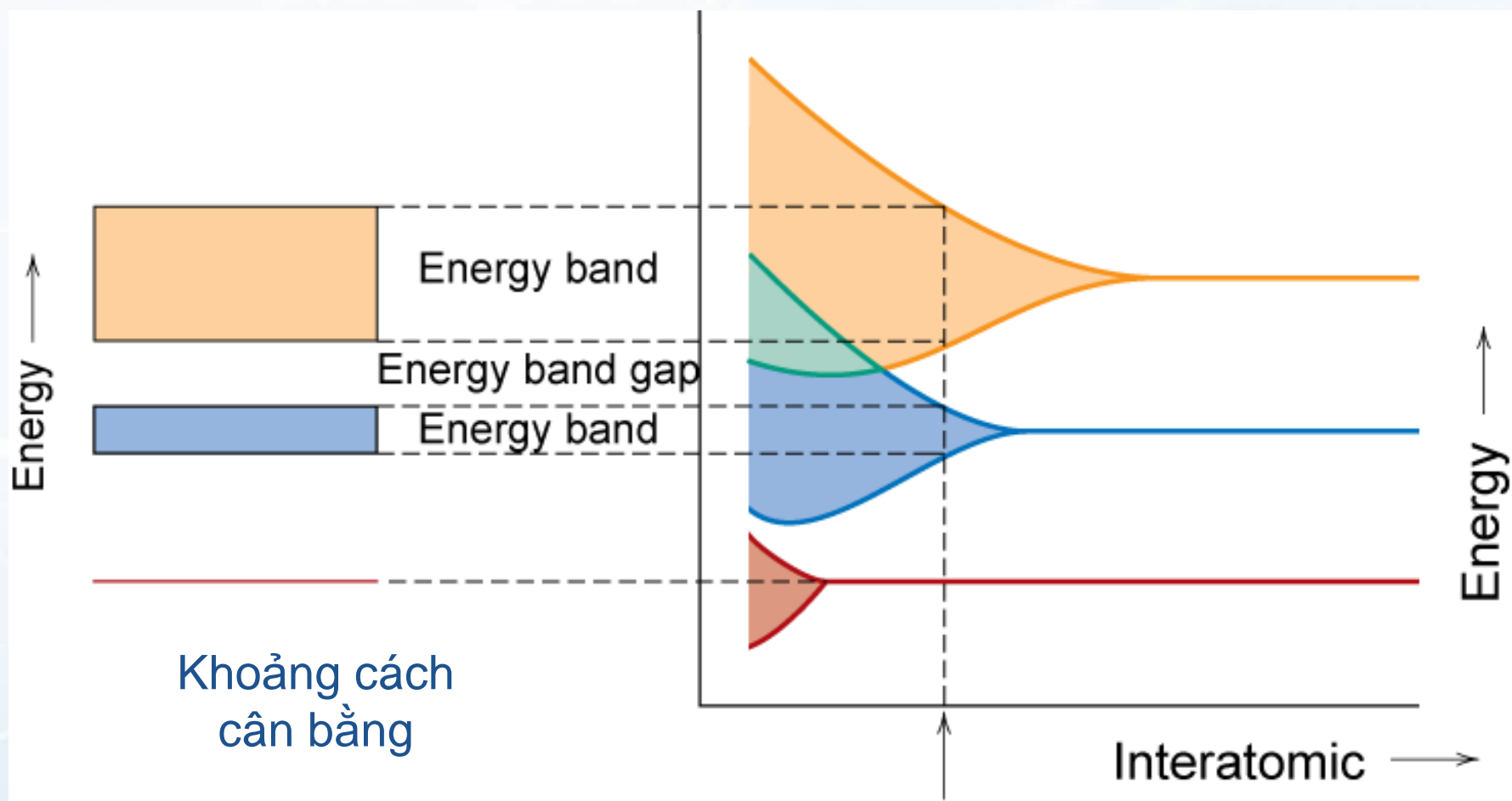
Cấu trúc electron của Mg trong chất rắn

GIẢN ĐỒ TƯƠNG TÁC NĂNG LƯỢNG



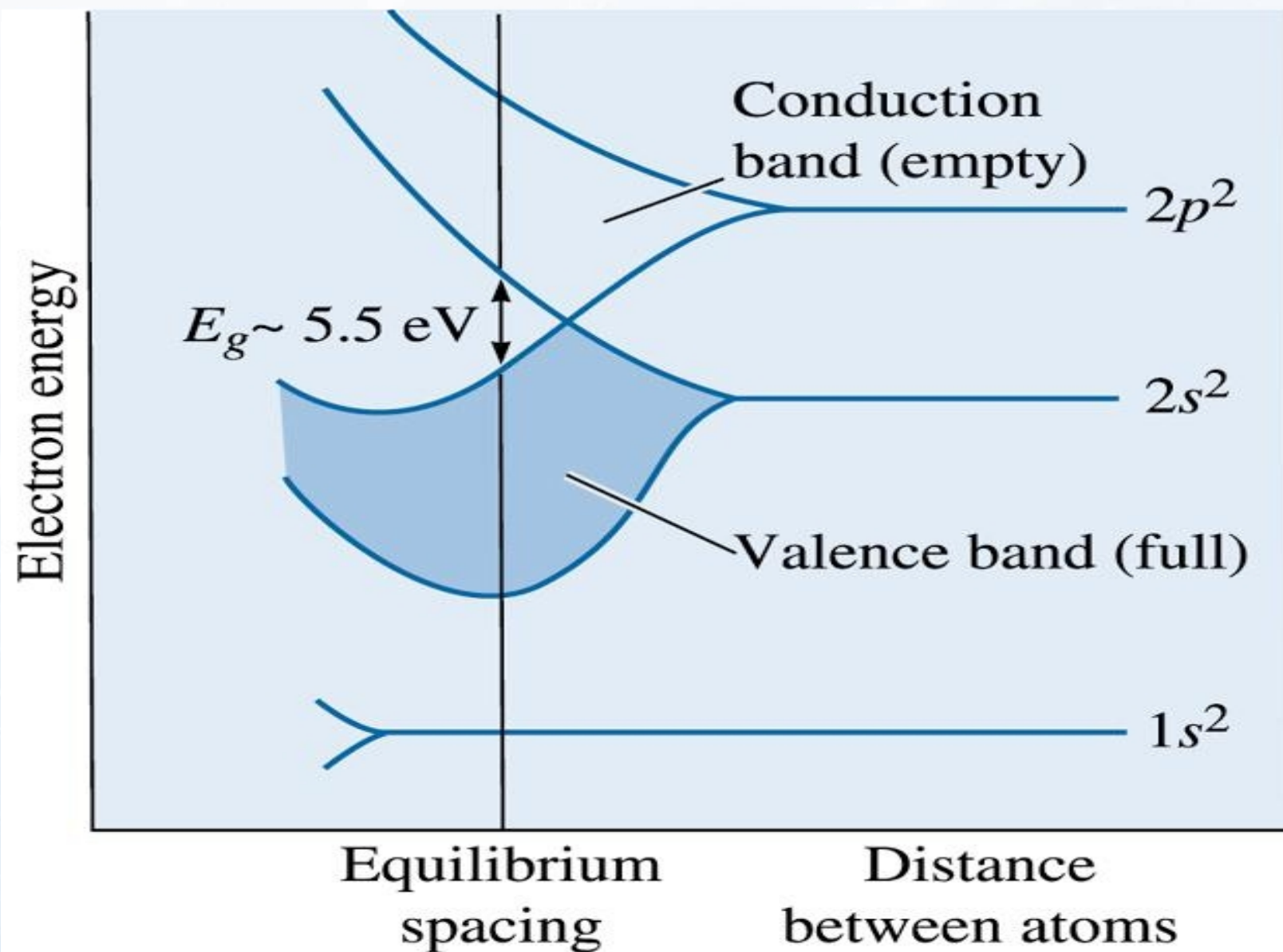
Giản đồ tương tác năng lượng electron của 12 nguyên tử theo khoảng cách nguyên tử

GIẢN ĐỒ TƯƠNG TÁC NĂNG LƯỢNG

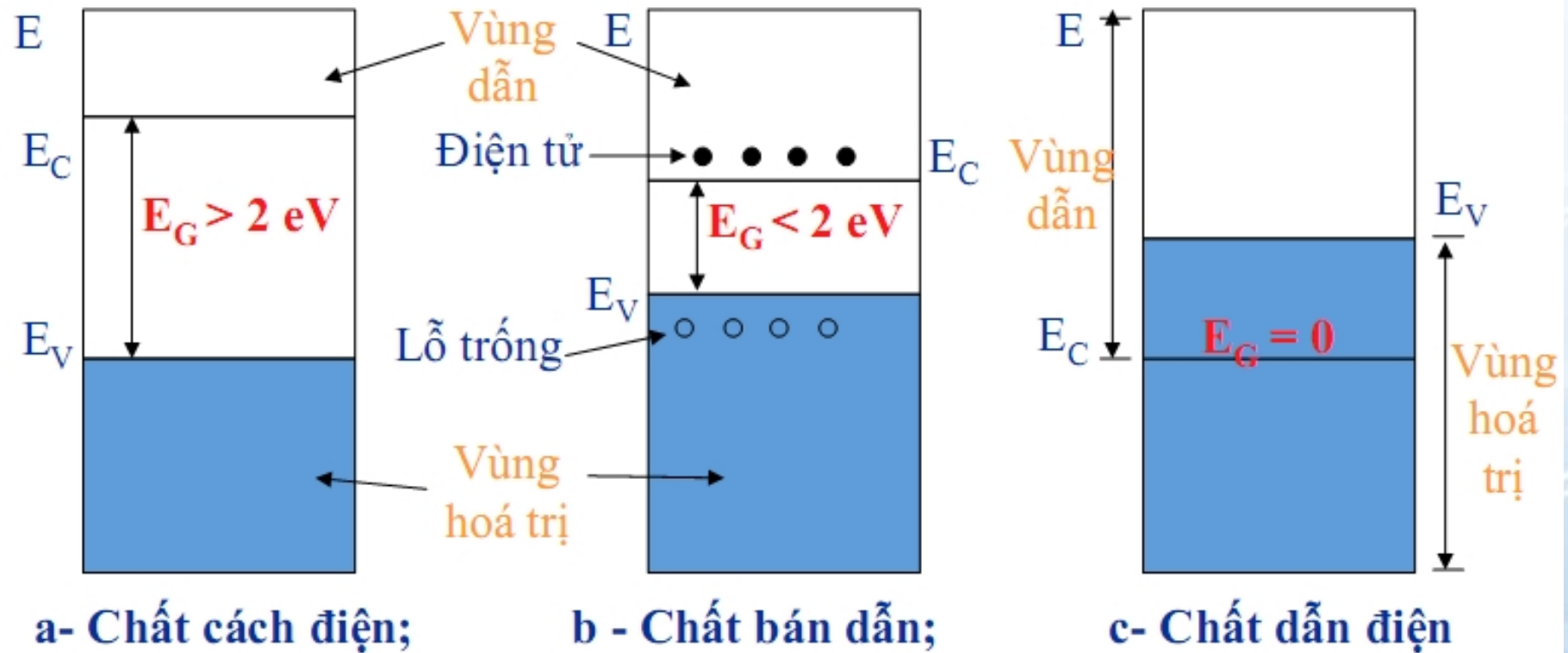


Giản đồ tương tác năng lượng electron của N nguyên tử theo khoảng cách nguyên tử

GIẢI ĐỒ TƯƠNG TÁC NĂNG LƯỢNG



CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG



Ø Xét trên lớp ngoài cùng:

- ü Vùng năng lượng đã được điền đầy các điện tử hóa trị - “*vùng hóa trị*”
- ü Vùng năng lượng trống hoặc chưa điền đầy trên vùng hóa trị - “*vùng dẫn*”
- ü Vùng không cho phép giữa vùng hóa trị và vùng dẫn - “*vùng cấm*”

PHÂN LOẠI VẬT LIỆU KỸ THUẬT ĐIỆN

1. Siêu dẫn (superconductor):

- + Loại 1: kim loại (Hg, MgB₂)
- + Loại 2: gốm (YBCO, BSCCO)

2. Dẫn điện (conductor):

- + Tuyến tính: kim loại (Ag, Au, Cu, Hg, W)
- + Phi tuyến: hợp chất ion (ZnO, diot)

3. Bán dẫn (semi-conductor):

- + Nguyên tử: Si, Ge, α -Sn, C
- + Hợp chất: GaAs, AlAs
- + Hữu cơ: polymer dẫn điện
- + Vô cơ: ITO, YSZ, BaTiO₃

4. Điện môi (dielectric):

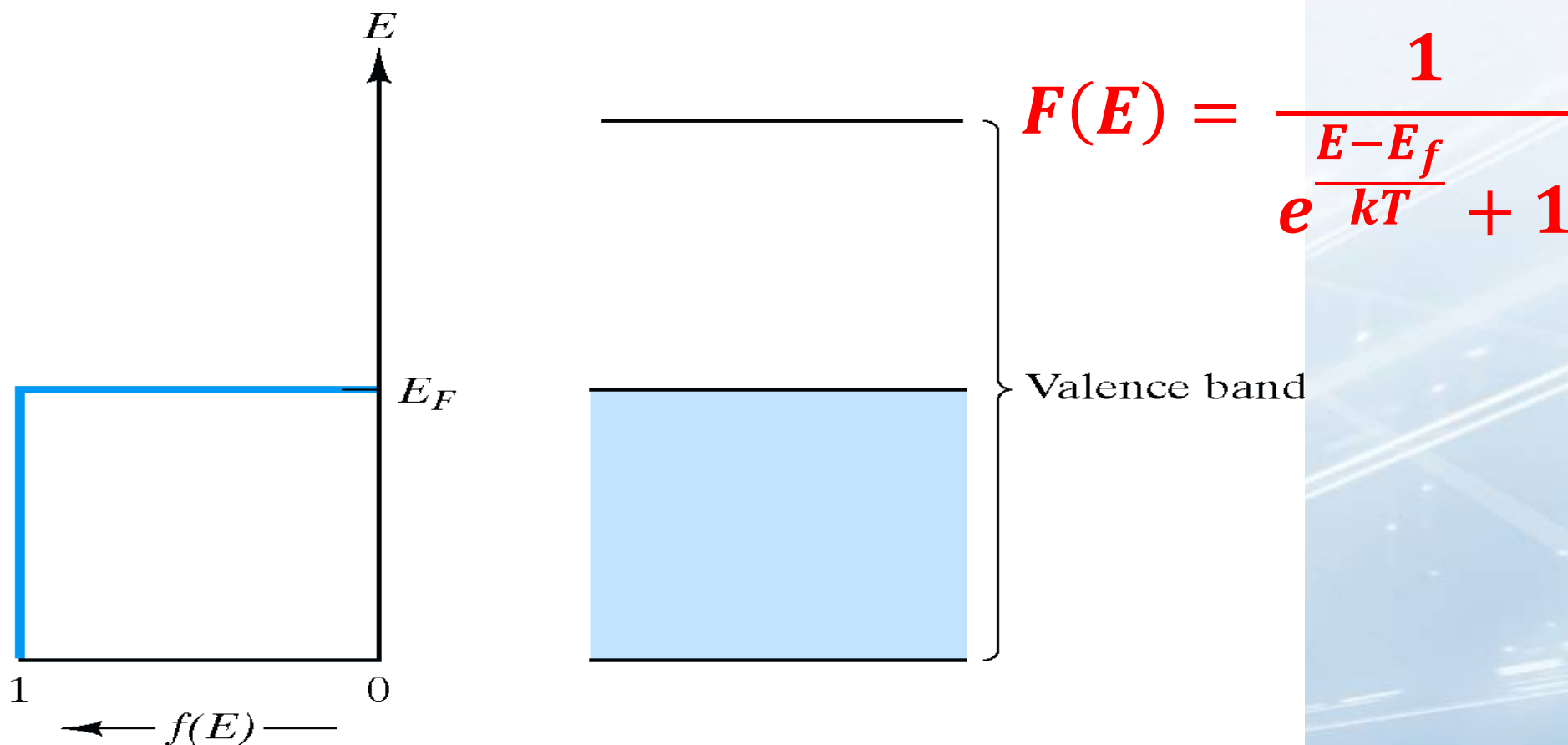
- + Tuyến tính: Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂
- + Phi tuyến: BaTiO₃, PZT

Cách điện (insulator): gốm sứ, thủy tinh, Al₂O₃

PHÂN LOẠI VẬT LIỆU KỸ THUẬT ĐIỆN

	Vật liệu	Độ dẫn riêng (S/m)
Chất dẫn electron	Kim loại	$10^3 - 10^7$
	Bán dẫn	$10^{-3} - 10^4$
	Gốm cách điện	$< 10^{-10}$
Chất dẫn ion	Tinh thể ion	$10^{-16} - 10^{-2}$
	Chất điện giải rắn	$10^{-1} - 10^3$
	Chất điện giải lỏng	$10^{-1} - 10^3$

HÀM PHÂN BỐ FERMI



E_f là năng lượng cao nhất của điện tử khi nhiệt độ 0 K
 $F(E)$ là hàm xác suất về sự phân bố năng lượng điện tử

HÀM PHÂN BỐ FERMI

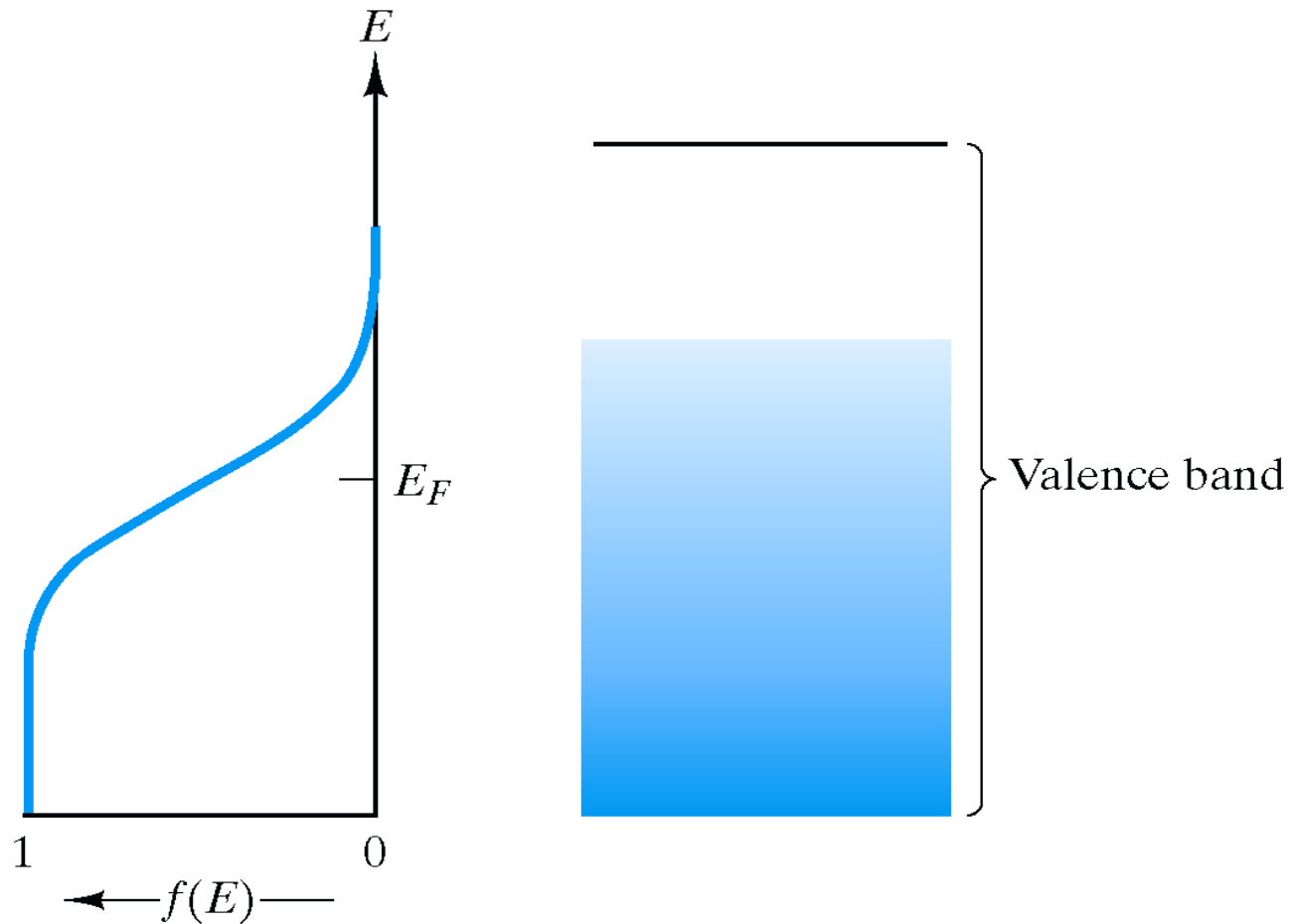


Figure 15.6

At $T > 0$ K, the Fermi function, $f(E)$, indicates promotion of some electrons above E_F .

Khi nhiệt độ lớn hơn 0 K, một số electron có năng lượng $E > E_f \rightarrow E_f < 1$

HÀM PHÂN BỐ FERMI

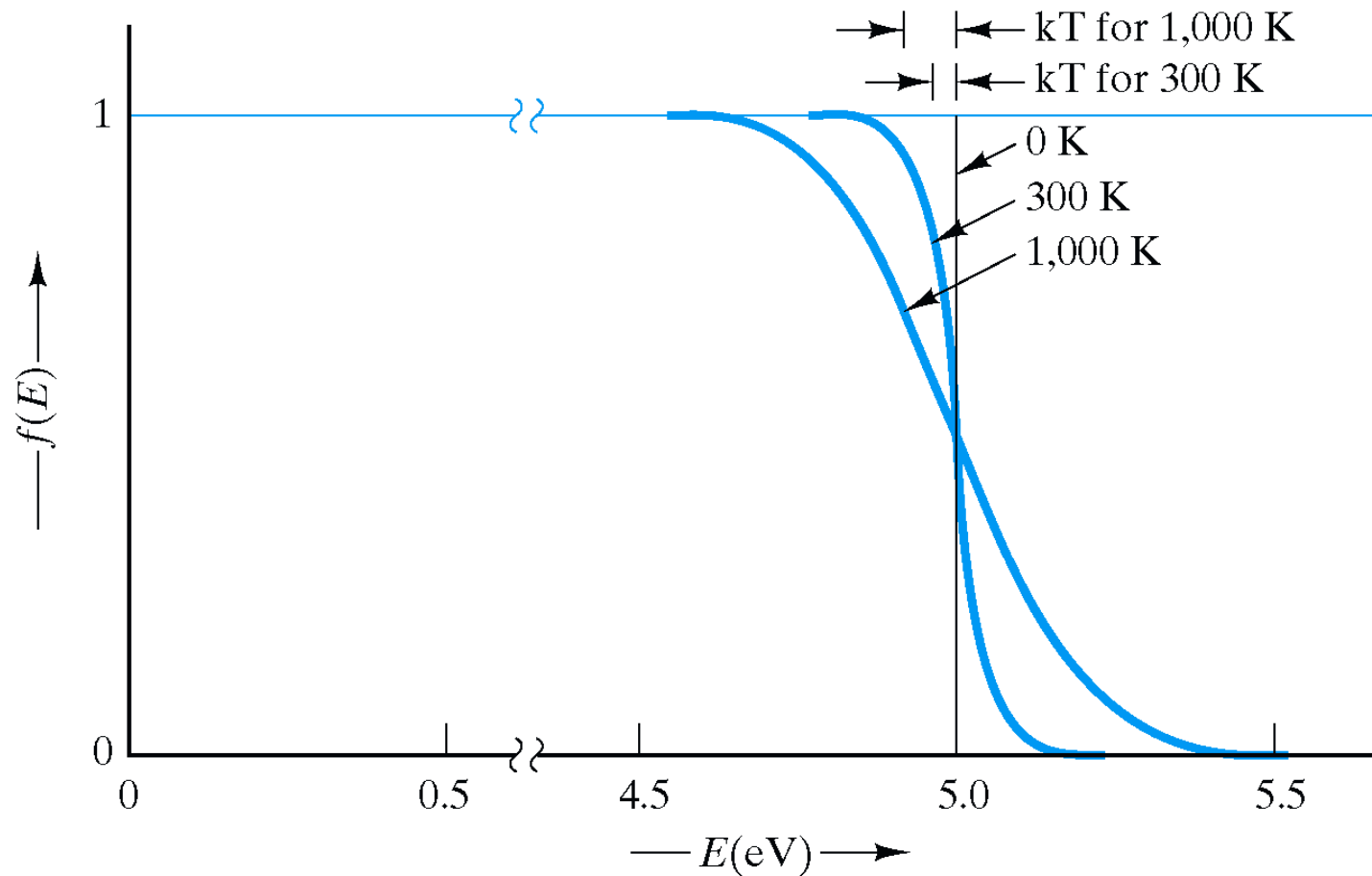


Figure 15.7

Variation of the Fermi function, $f(E)$, with the temperature for a typical metal (with $E_F = 5$ eV). Note that the energy range over which $f(E)$ drops from 1 to 0 is equal to a few times kT .

HÀM PHÂN BỐ FERMI

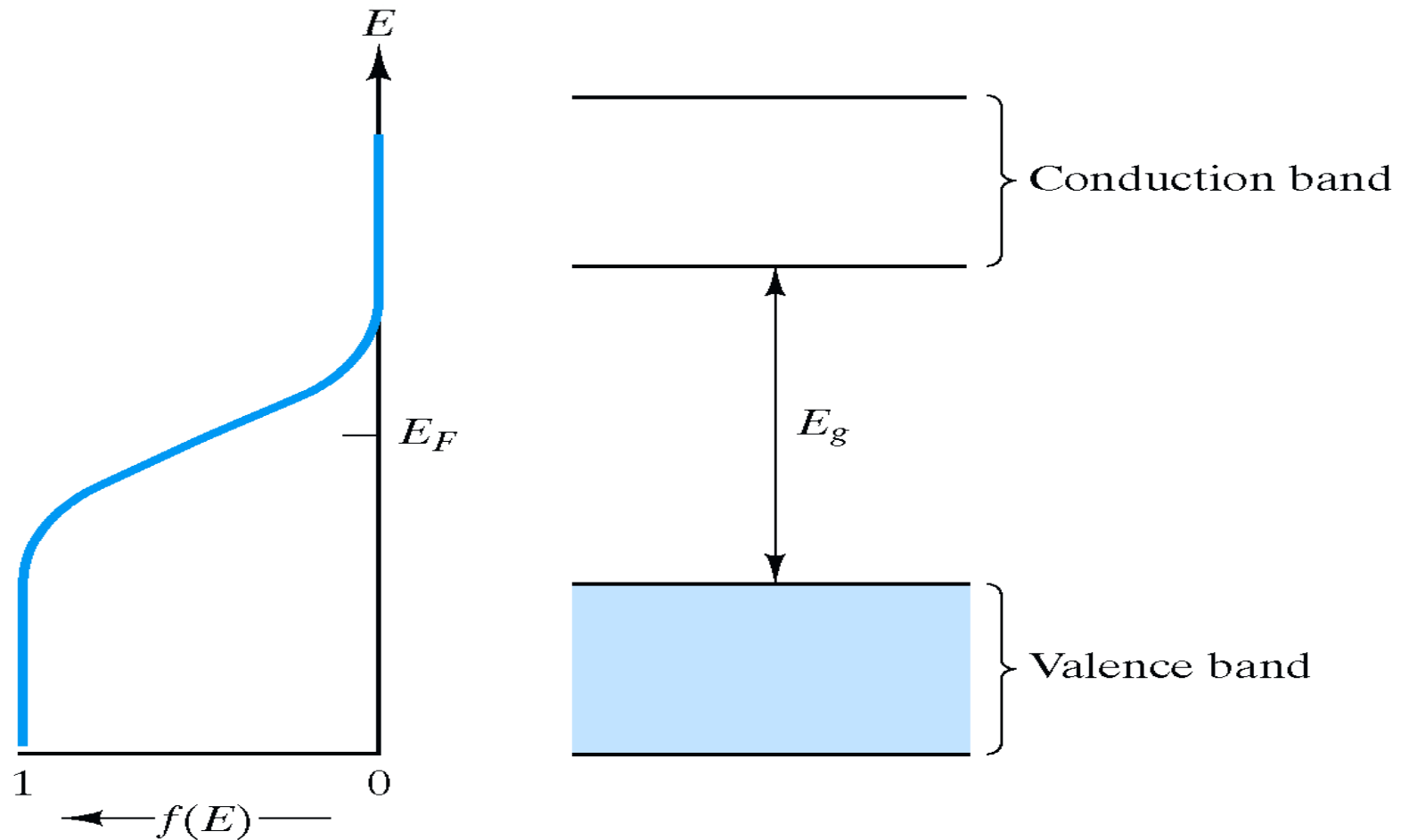


Figure 15.8

Comparison of the Fermi function, $f(E)$, with the energy band structure for an insulator. Virtually no electrons are promoted to the conduction band [$f(E) = 0$ there] because of the magnitude of the band gap (>2 eV).

HÀM PHÂN BỐ FERMI

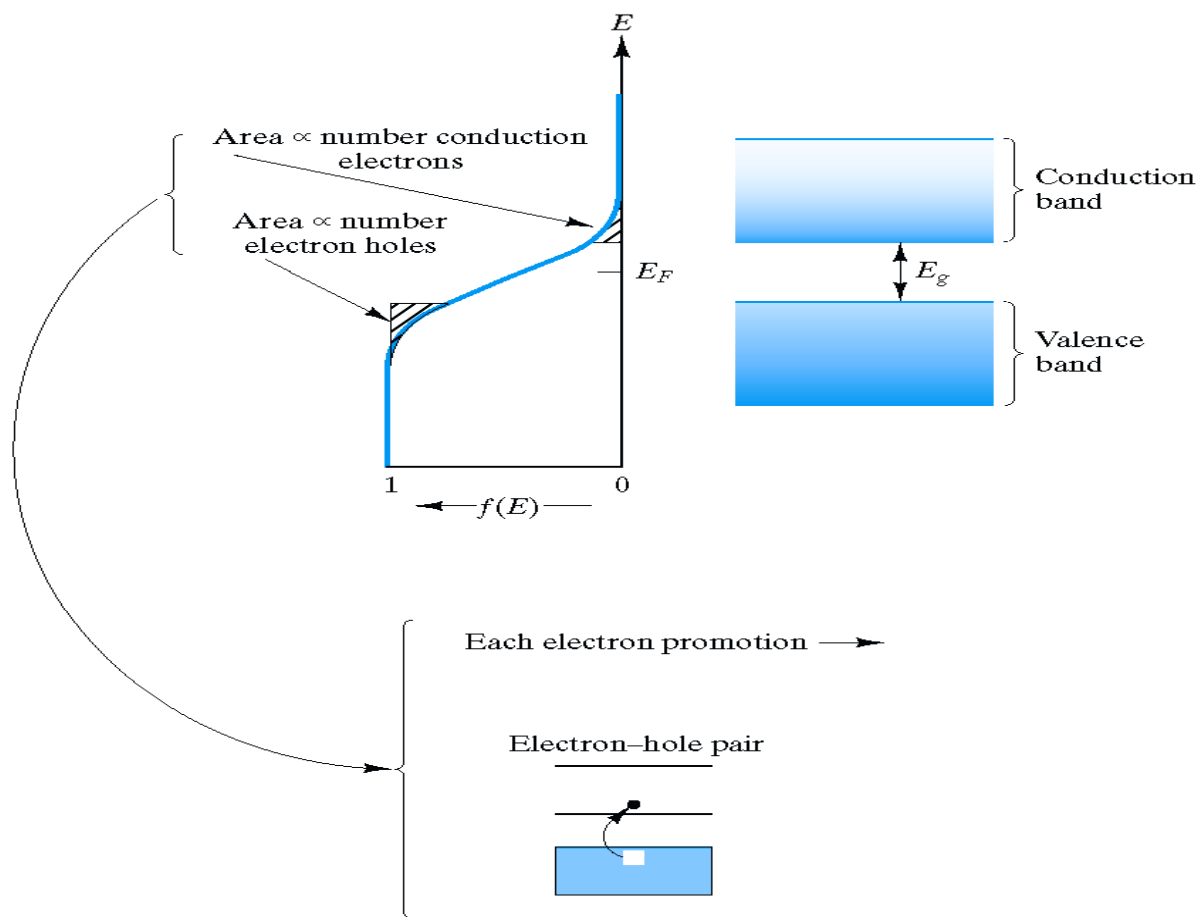


Figure 15.9

Comparison of the Fermi function, $f(E)$, with the energy band structure for a semiconductor. A significant number of electrons is promoted to the conduction band because of a relatively small band gap ($< 2 \text{ eV}$). Each electron promotion creates a pair of charge carriers (i.e., an electron-hole pair).

ĐIỆN THẾ VÀ ĐIỆN TRƯỜNG

Điện trường xuất hiện khi có sự khác nhau về điện thế giữa 2 điểm
 Dòng điện là dòng di chuyển của các phần tử mang điện dưới tác dụng của điện trường

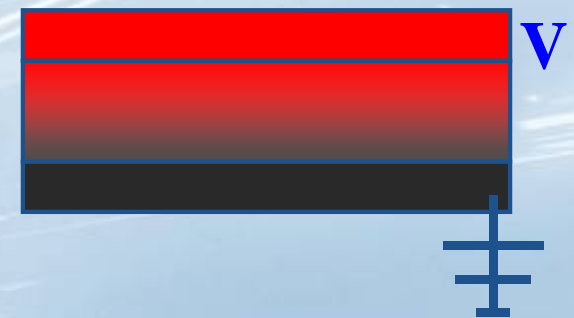


$$E = \frac{V}{L}$$

Để đơn giản, thường xem điện thế cực dương là “V” và điện thế cực âm là 0 (tiếp đất)



$$E = V/d$$



ĐỊNH LUẬT OHM

Điện thế
Voltage drop (V)

$$V = IR$$

Điện trở
Resistance (Ω)

Cường độ dòng điện
Current intensity (A)

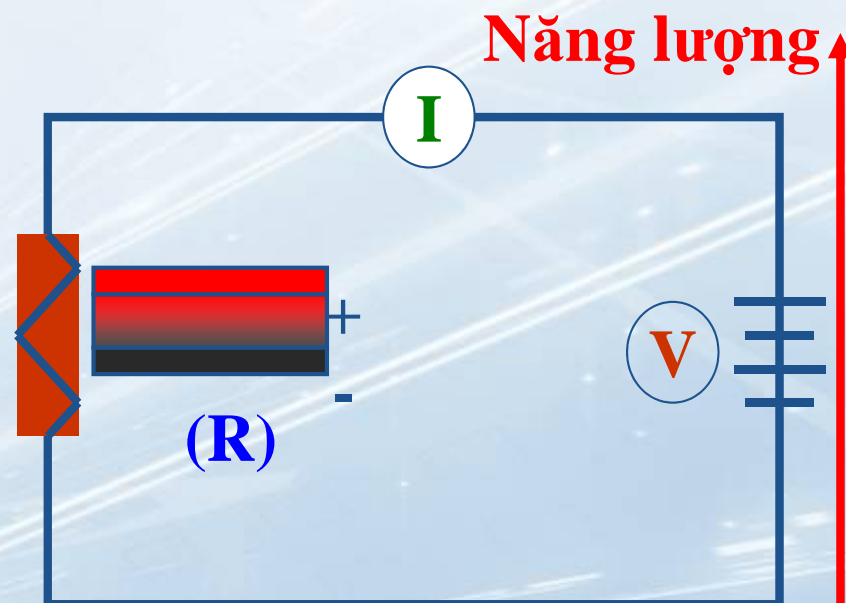
Điện trở suất - Resistivity, ρ :

$$r = \frac{RA}{l}$$

Diện tích cắt ngang
(m^2)

Chiều dài (m)

Độ dẫn riêng - Conductivity, σ : $S = \frac{1}{r}$ (S/m)



SỰ CHUYỂN ĐỘNG CỦA ELECTRON

Dưới tác dụng của điện trường, electron di chuyển

Tốc độ di chuyển là v : $\vec{v} = u \cdot \vec{E}$

u là hệ số dịch chuyển (electron mobility), đơn vị ($m^2/V \cdot s$)

Gọi n là phần tử mang điện trong một đơn vị thể tích ($1/m^3$)

$$I = q \cdot n \cdot v \cdot A = q \cdot n \cdot u \cdot E \cdot A$$

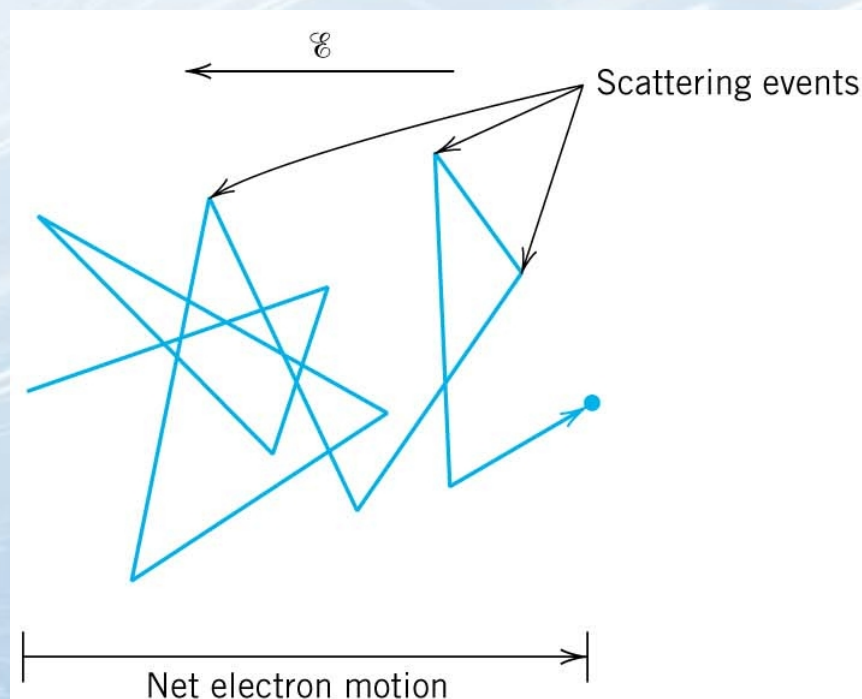
$$i = q \cdot n \cdot u \cdot E$$

$$\sigma = \frac{i}{E} = q \cdot n \cdot u \quad \sigma = z \cdot F \cdot C \cdot u$$

$$F = 96500 \text{ (C/mol)}$$

z : điện tích của phân tử

C : nồng độ phân tử (mol/m^3)



ĐỘ DẪN MỘT SỐ KIM LOẠI

<i>Metal</i>	<i>Electrical Conductivity</i> [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]
Silver	6.8×10^7
Copper	6.0×10^7
Gold	4.3×10^7
Aluminum	3.8×10^7
Brass (70Cu–30Zn)	1.6×10^7
Iron	1.0×10^7
Platinum	0.94×10^7
Plain carbon steel	0.6×10^7
Stainless steel	0.2×10^7

ĐIỆN TRỞ SUẤT CỦA KIM LOẠI

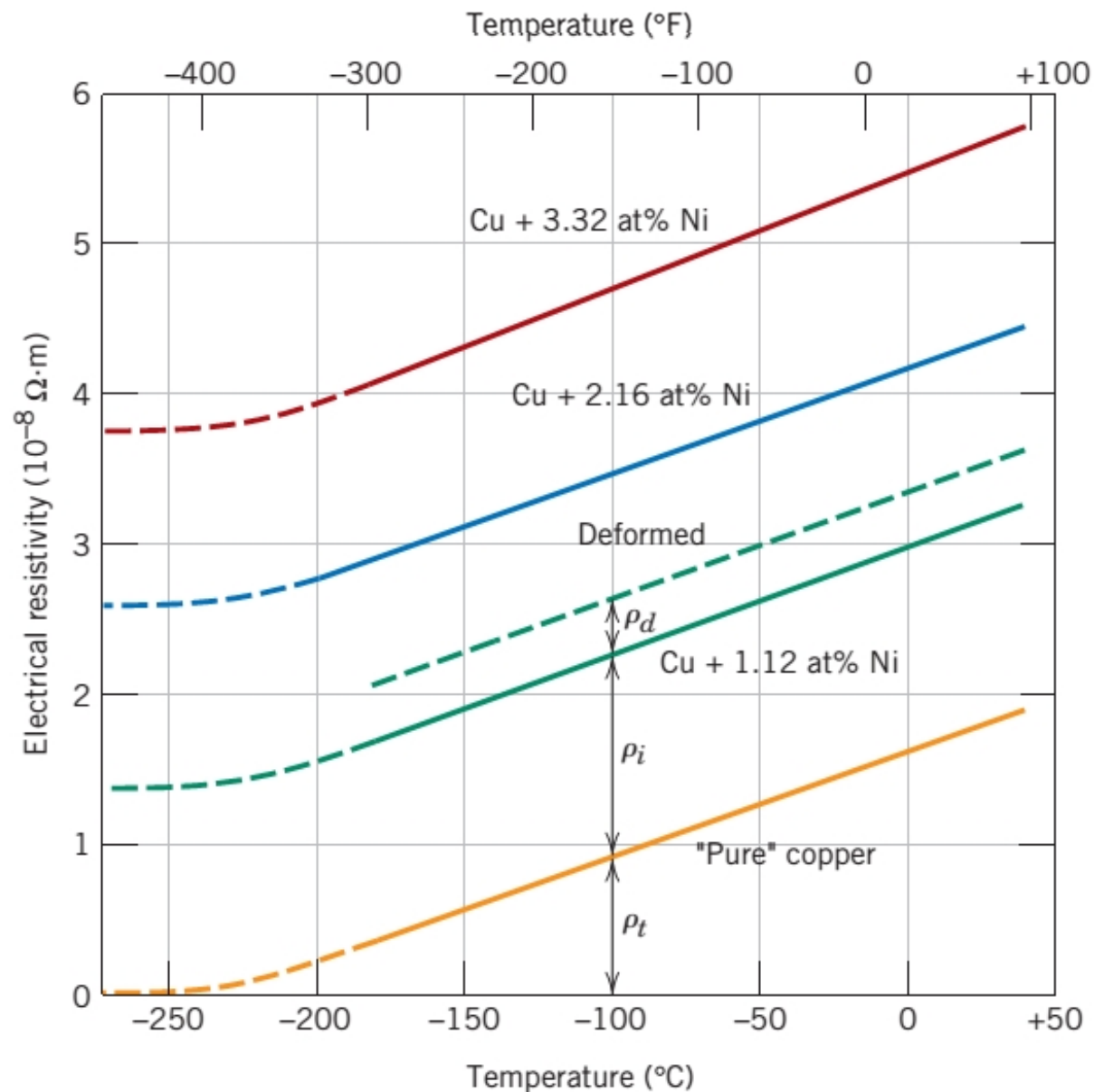
Điện trở suất của kim loại thực:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$$

Do nhiệt độ (thermal):

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

- Tuyến tính trong khoảng nhiệt độ $> -200^\circ\text{C}$
- ρ_0 , a là các hằng số phụ thuộc kim loại



ĐIỆN TRỞ SUẤT CỦA KIM LOẠI

Do tạp chất - Impurity:

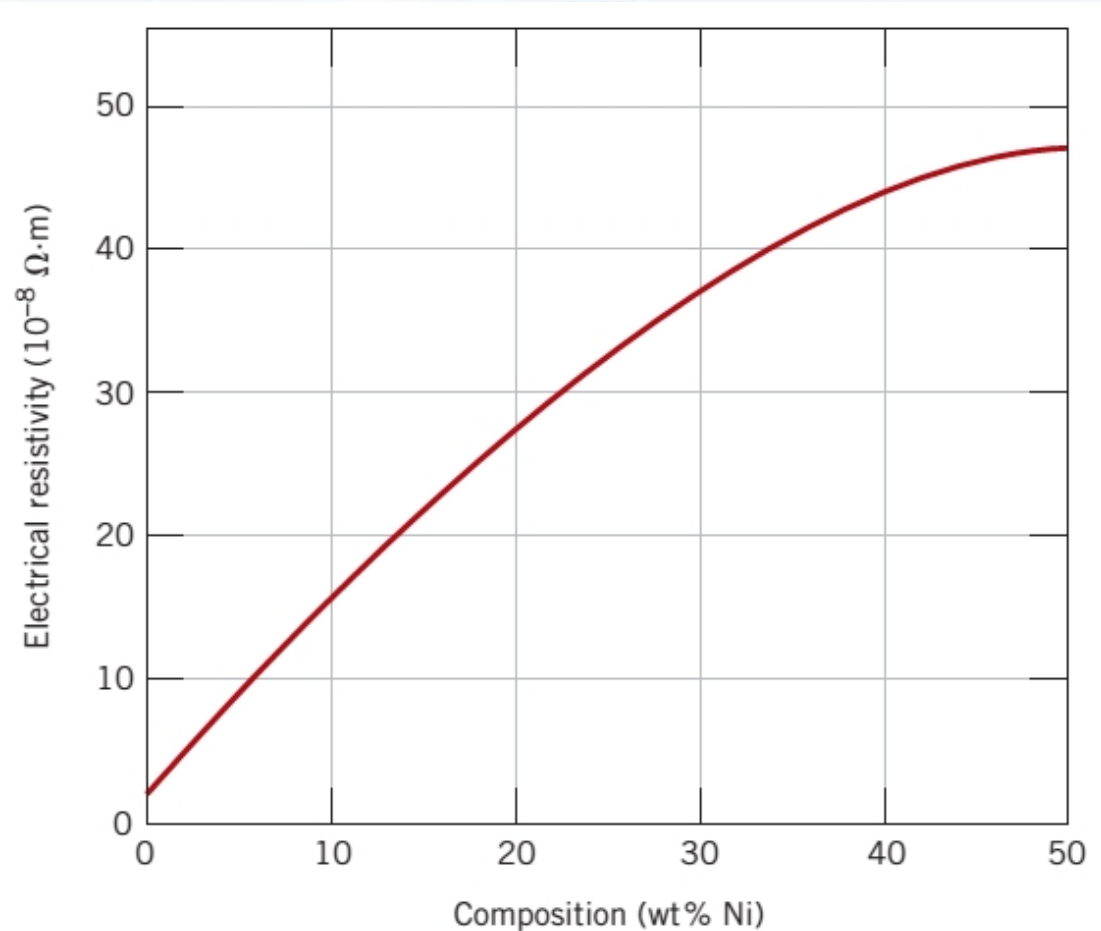
$$\rho_i = A c_i (1 - c_i)$$

Gần đúng:

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta$$

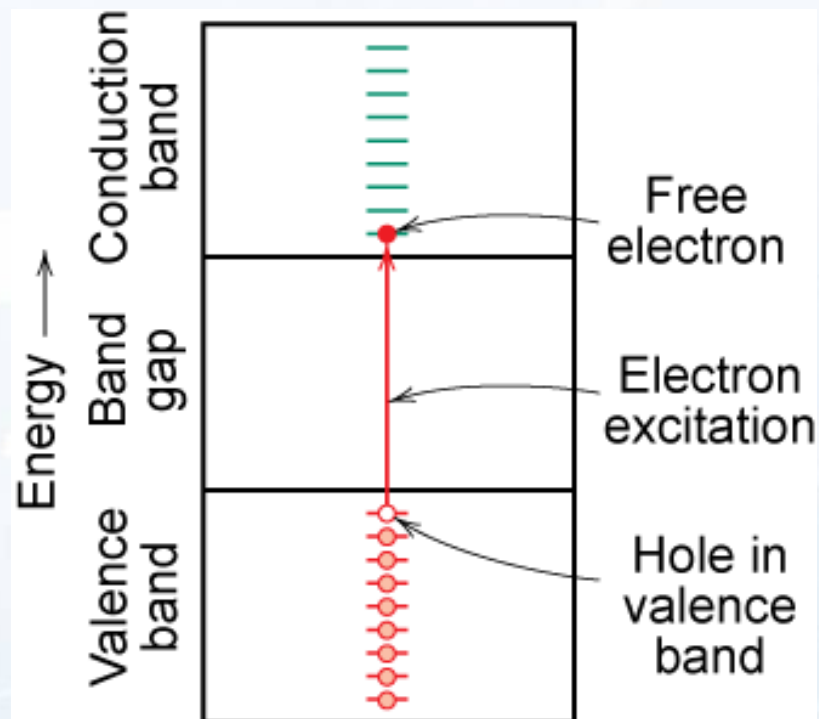
- A là hằng số phụ thuộc kim loại chính và tạp chất
- c_i là phần mol tạp chất kim loại
- $\rho_\alpha V_\alpha$ là điện trở suất riêng và phần thể tích của kim loại α

Do biến dạng - Deformation (ρ_d)



Điện trở suất của hợp kim Cu-Ni theo thành phần tạp chất

VẬT LIỆU BÁN DẪN



Có 2 loại phân tử mang điện:

- Ø Electron tự do (free electron)
- ü Mang điện tích âm
- ü Thuộc vùng dẫn
- Ø Lỗ trống (hole)
- ü Mang điện tích dương
- ü Thuộc vùng hóa trị

Bán dẫn tinh khiết

Đơn chất: Si, Ge

Hợp chất: GaAs, InSb, CdS, ZnTe, TiO₂

Bán dẫn có phụ gia

Bán dẫn loại n

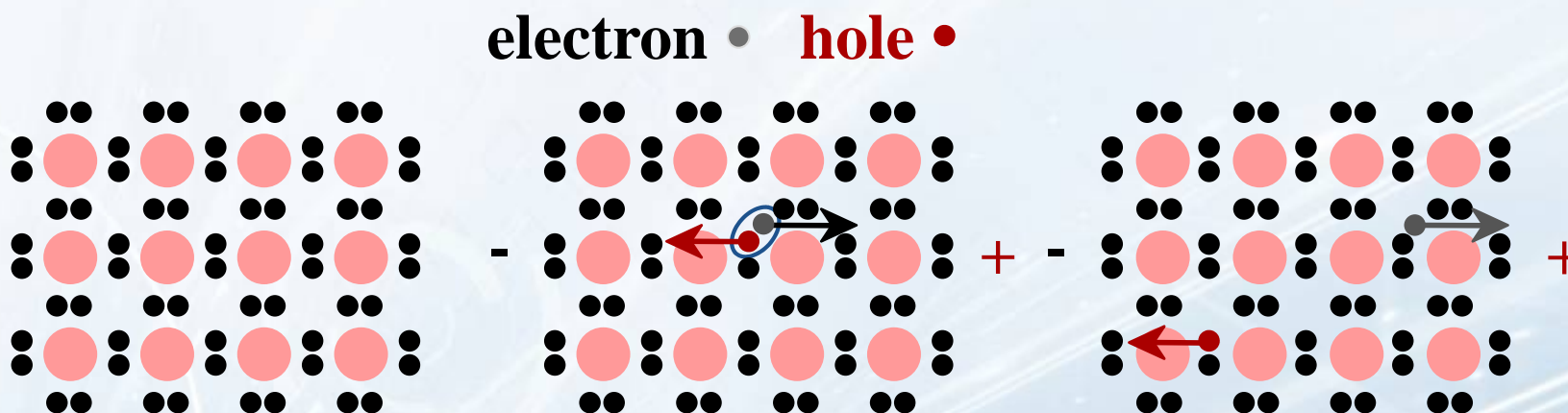
Bán dẫn loại p

VẬT LIỆU BÁN DẪN

Chất	Nhóm	E_g (eV)	Ứng dụng
Si	IV	1.11	Sử dụng phổ biến nhất (1)
Ge	IV	0.67	Cảm biến bắt sóng radar
SiC	IV	2.3	Đèn LED màu vàng
BN	III-V	6.36	Đèn LED vùng tử ngoại
GaP	III-V	2.26	Đèn LED màu đỏ/vàng/ xanh giá rẻ
GaAs	III-V	1.43	Đèn cận hồng ngoại, tế bào pin mặt trời (2)
GaN	III-V	3.44	Đèn LED xanh dương và tia laser xanh dương
AlGaN	III-V	3.44-6.28	Điod phát tia laser xanh lá cây
CdS	II-VI	2.42	Tế bào pin mặt trời đầu tiên
ZnO	oxide	3.37	Xúc tác quang hóa
TiO ₂	oxide	3.20	Xúc tác quang hóa
Cu ₂ O	oxide	2.17	Bộ tách sóng, chất bán dẫn được nghiên cứu đầu tiên
BaTiO ₃	oxide	3.0	Chất sắt điện, chất áp điện

CƠ CHẾ DẪN ĐIỆN

Khái niệm về electron và lỗ trống (hole)



Độ dẫn của bán dẫn:

$$S = n|e|U_e + p|e|U_h$$

Số electron/m³

Hệ số dịch chuyển electron

Số lỗ trống/m³

Hệ số dịch chuyển lỗ trống

SỐ PHẦN TỬ MANG ĐIỆN

Với bán dẫn tinh khiết –

Khuyết tật nội tại

$$n = p = n_i$$

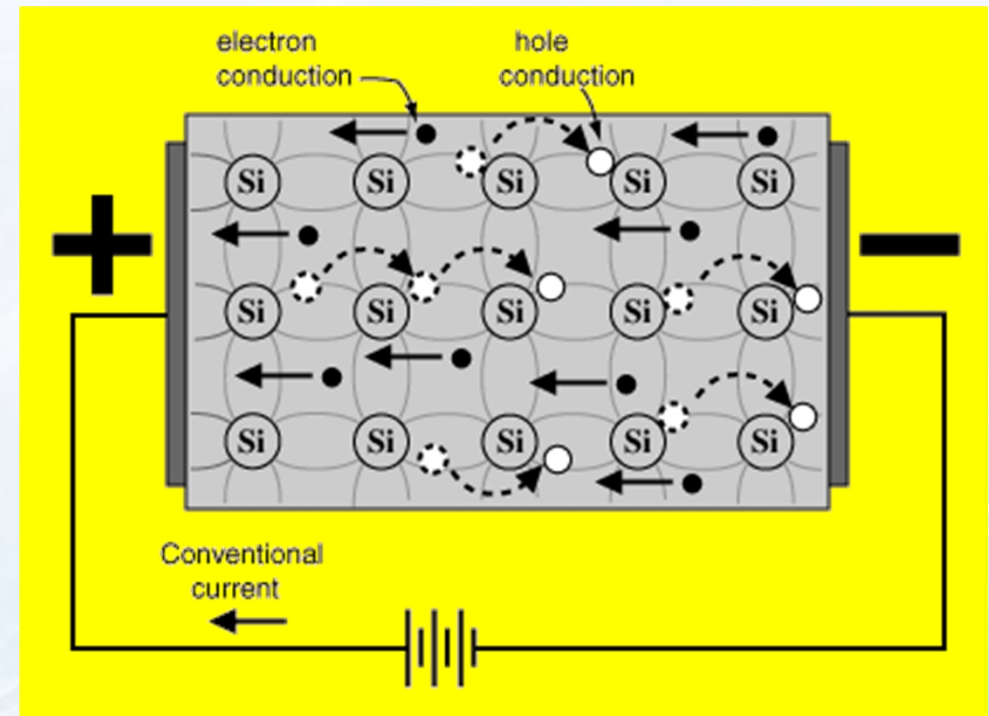
$$n \cdot p = n_i^2$$

$$S = n_i |e| (U_e + U_h)$$

Vd: GaAs

$$n_i = \frac{S}{|e|(U_e + U_h)} = \frac{10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (0.85 + 0.45) \text{ m}^2 / \text{V} \cdot \text{s}}$$

$$n_i = 4.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$



TÍNH CHẤT VẬT LIỆU BÁN DẪN

Một số giá trị vật lý của vật liệu bán dẫn

<i>Material</i>	<i>Band Gap (eV)</i>	<i>Electrical Conductivity [($\Omega \cdot m$)⁻¹]</i>	<i>Electron Mobility (m²/V·s)</i>	<i>Hole Mobility (m²/V·s)</i>
Elemental				
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
III-V Compounds				
GaP	2.25	—	0.03	0.015
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.04
InSb	0.17	2×10^4	7.7	0.07
II-VI Compounds				
CdS	2.40	—	0.03	—
ZnTe	2.26	—	0.03	0.01

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ



Nhiệt độ tăng làm mật độ electron trên vùng dẫn tăng, độ dẫn điện của vật liệu bán dẫn tăng

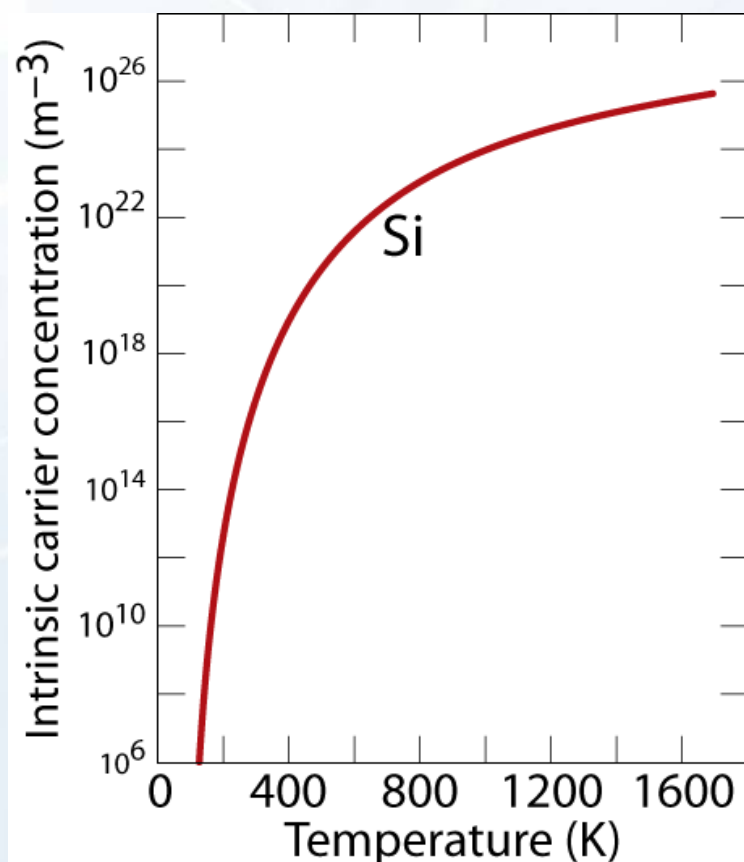
ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ

• σ tăng nhanh theo T

• Ngược với kim loại

$$S = n_i |e| (U_e + U_h)$$

$$n_i = n_0 \cdot e^{-E_g / 2kT}$$



$$U_n = U_0^n \cdot e^{-E_m^n / kT}$$

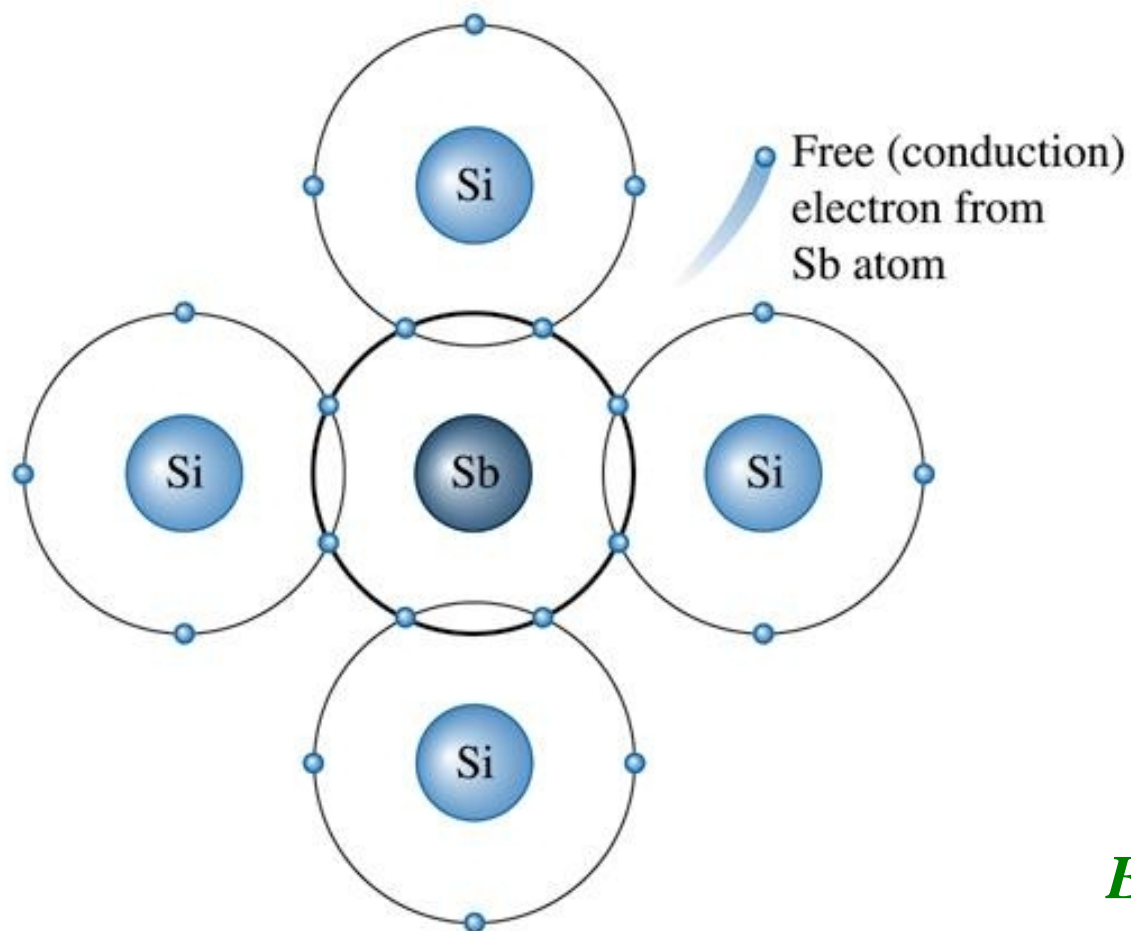
$$U_p = U_0^p \cdot e^{-E_m^p / kT}$$

E_m là năng lượng dịch chuyển

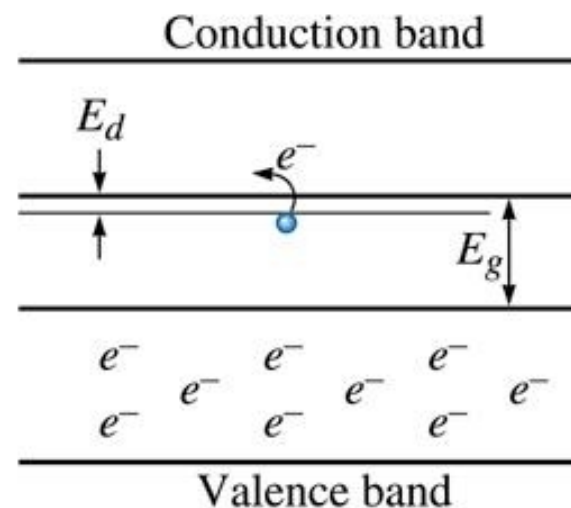
Vật liệu	E_g - band gap (eV)
Si	1.11
Ge	0.67
GaP	2.25
CdS	2.40

BẢN DẪN LOẠI N

Khi cho phụ gia có hóa trị cao hơn (N, P, Sb,...), thừa electron (electron donor), dễ tạo electron tự do



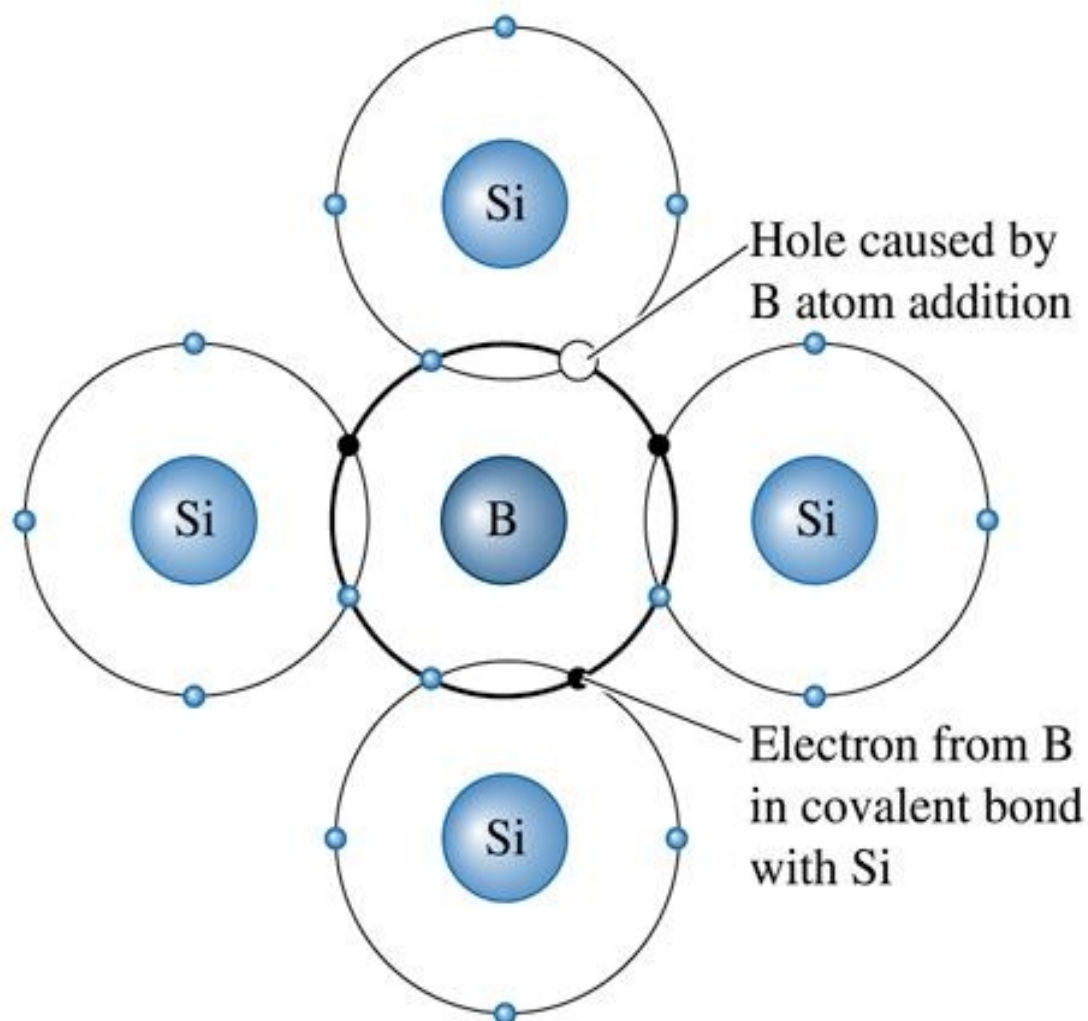
$$s \approx n|e|U_n \approx s_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}}$$



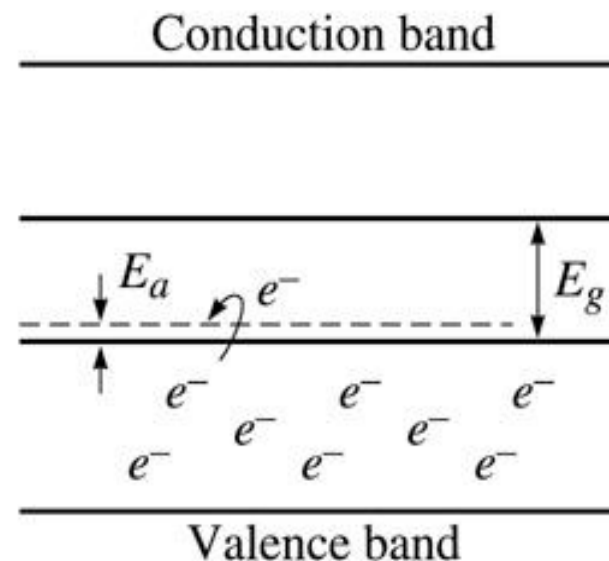
E_D : năng lượng donor

BẢN DẪN LOẠI P

Khi cho phụ gia có hóa trị thấp hơn (B, Al, Ga,...), thừa electron (electron donor), dễ tạo electron tự do



$$s \approx p|e|U_p \approx s_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}}$$



E_A : năng lượng acceptor

BẢN DẪN CÓ PHỤ GIA

Dopant	Silicon		Germanium	
	E_d	E_a	E_d	E_a
P	0.045		0.0120	
As	0.049		0.0127	
Sb	0.039		0.0096	
B		0.045		0.0104
Al		0.057		0.0102
Ga		0.065		0.0108
In		0.160		0.0112

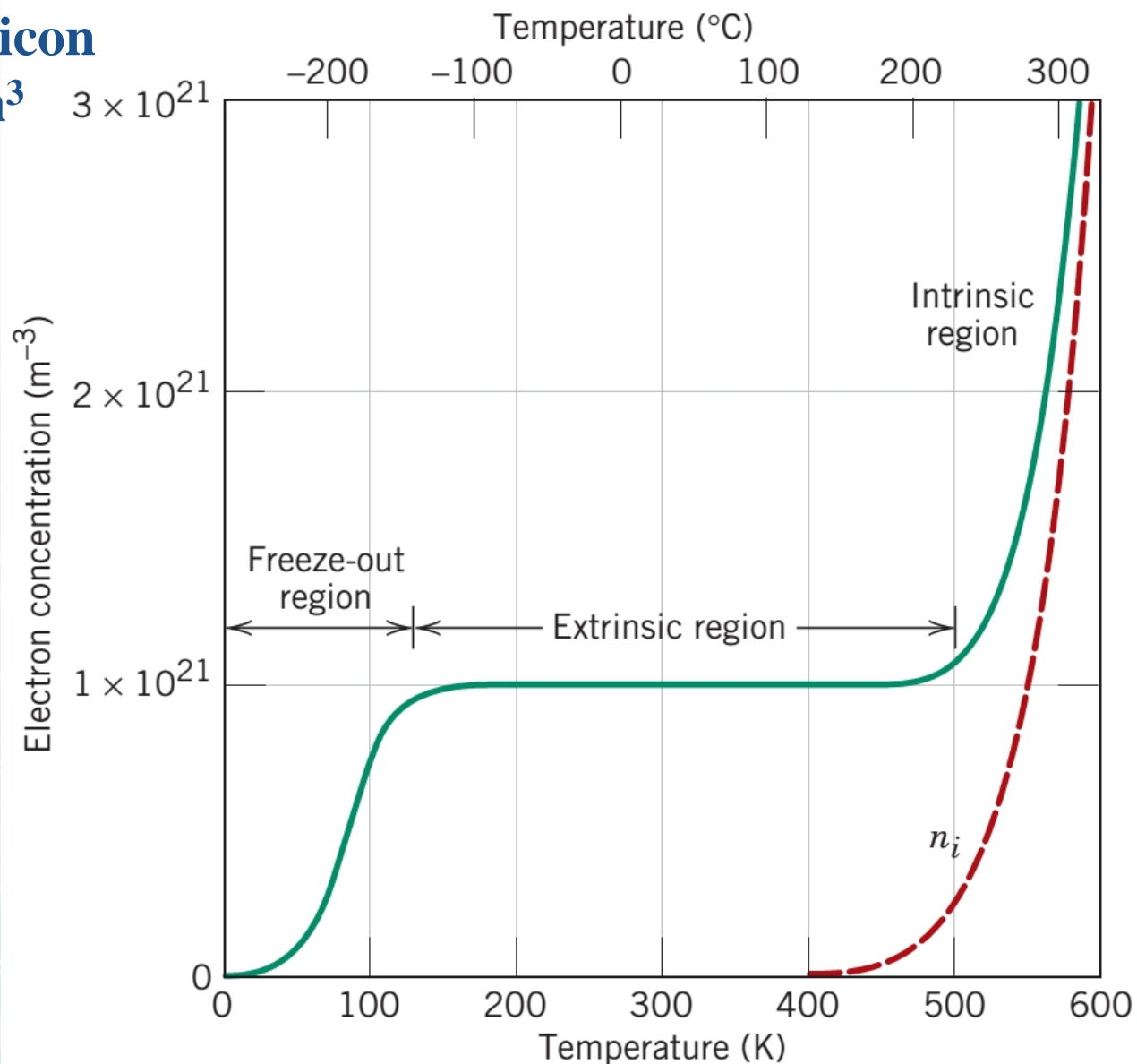
Năng lượng donor và acceptor (eV) khi Si và Ge được thêm phụ gia (doping)

BẢN DẪN CÓ PHỤ GIA

n-type silicon

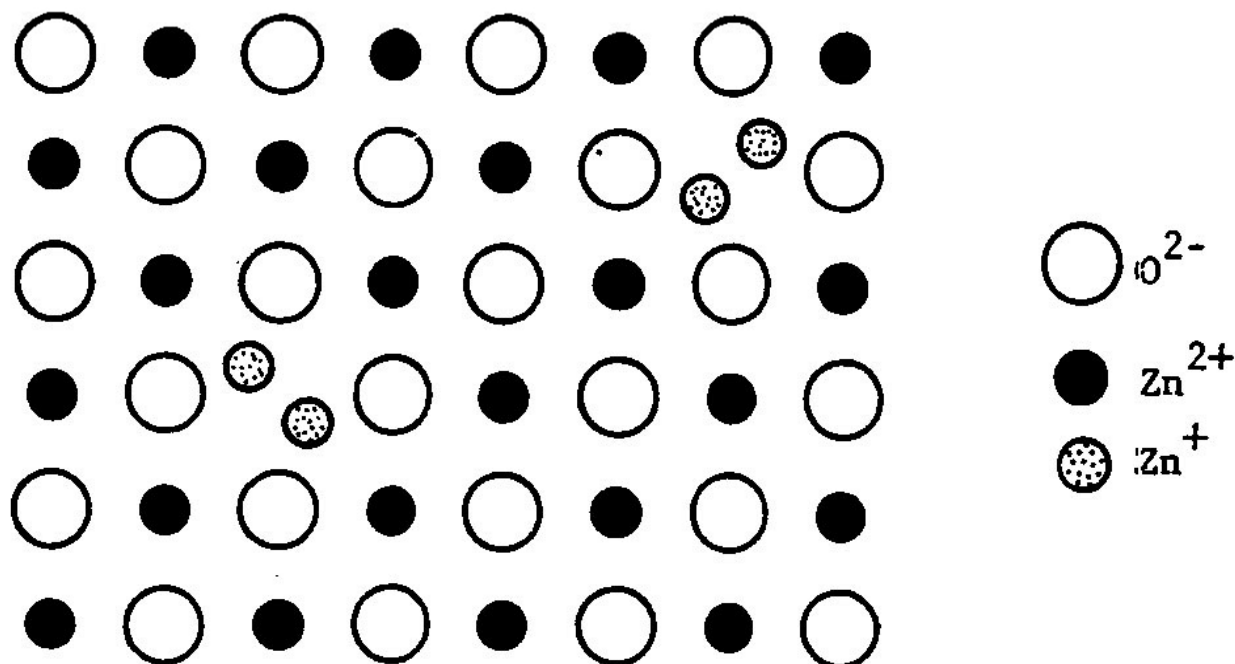
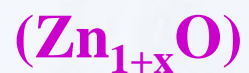
$10^{21}/\text{m}^3$ 3×10^{21}

Nồng độ electron và độ dẫn của bán dẫn có phụ gia phụ thuộc nhiệt độ như thế nào?



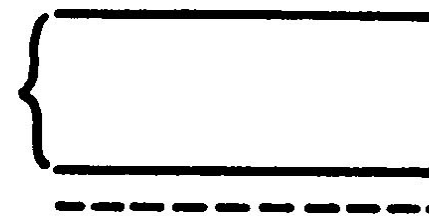
BẢN DẪN CÓ PHỤ GIA

Bán dẫn khuyết tật thừa



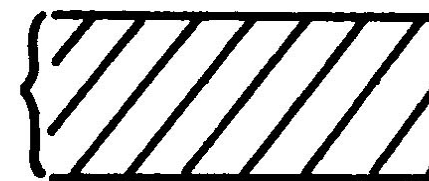
Zn^+ như là tiểu phân cho electron (electron donor)

Conduction band

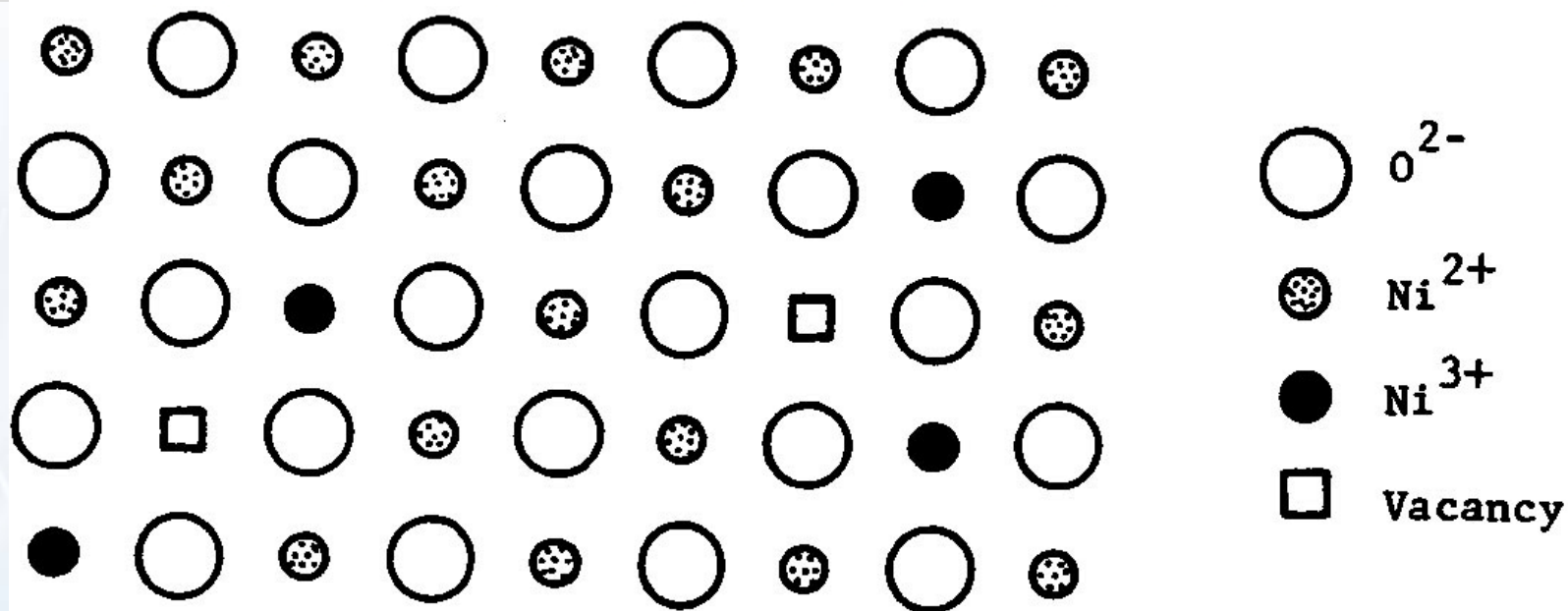


Donor level

Valence band



BẢN DẪN CÓ PHỤ GIA



*Bán dẫn khuyết tật thiếu
($Ni_{1-x}O$)*

*Ni^{3+} như là chất nhận
electron
(electron acceptor)*

Conduction
band



Valence
band



Acceptor
level



VẬT LIỆU CERAMIC

Đa số là dẫn điện kém vì E_g khá lớn.

Tùy theo **cấu trúc tinh thể, cấu hình electron, nhiệt độ** mà có thể là **chất cách điện, dẫn như kim loại, bán dẫn kiểu p/n, hay dẫn ion** (chất điện giải rắn)

Nguyên tắc bảo đảm: $\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h$

VD:

TiO, VO: dẫn điện như kim loại

Cu₂O, MnO₂: bán dẫn

NiO, CuO: cách điện

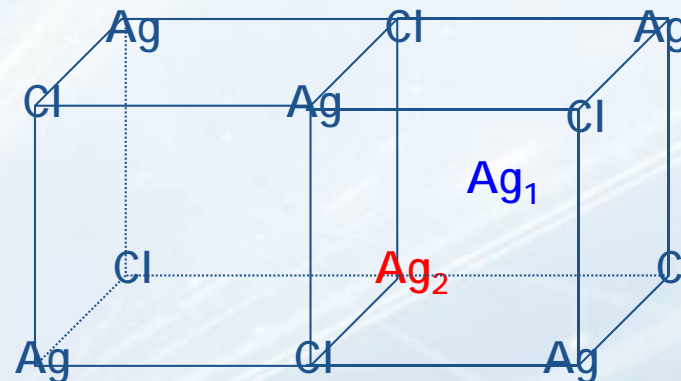
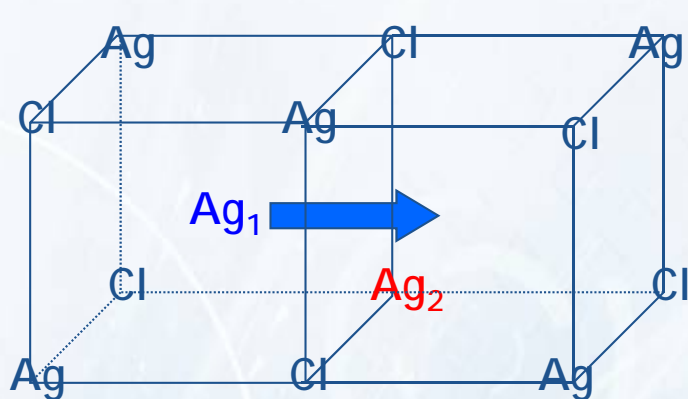
Fe₃O₄, LiV₂O₄: dẫn điện như kim loại

Mn₃O₄, LiMn₂O₄: cách điện, bán dẫn

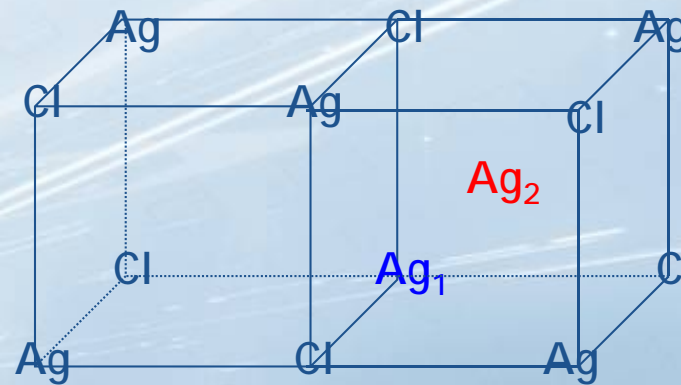
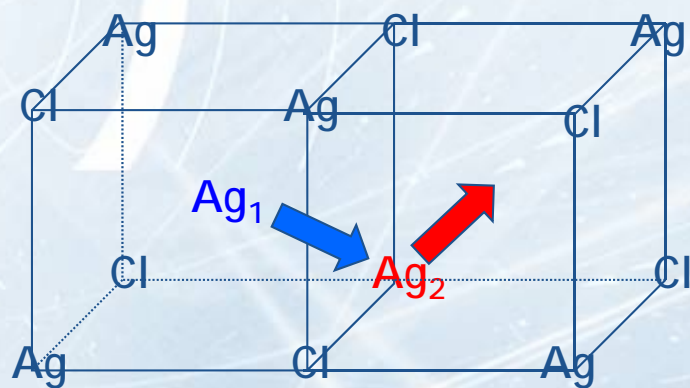
Vật liệu	Độ dẫn (S/m)
Bê tông (khô)	10^{-9}
Thủy tinh Natri	$10^{-10} - 10^{-11}$
Sứ	$10^{-10} - 10^{-12}$
Thủy tinh Bo	$\sim 10^{-13}$
Nhôm oxit	$< 10^{-13}$
Silic oxit	$< 10^{-18}$

CƠ CHẾ DẪN ION

VD: sự di chuyển của Ag^+ trong mạng tinh thể AgCl dưới tác dụng của điện trường.

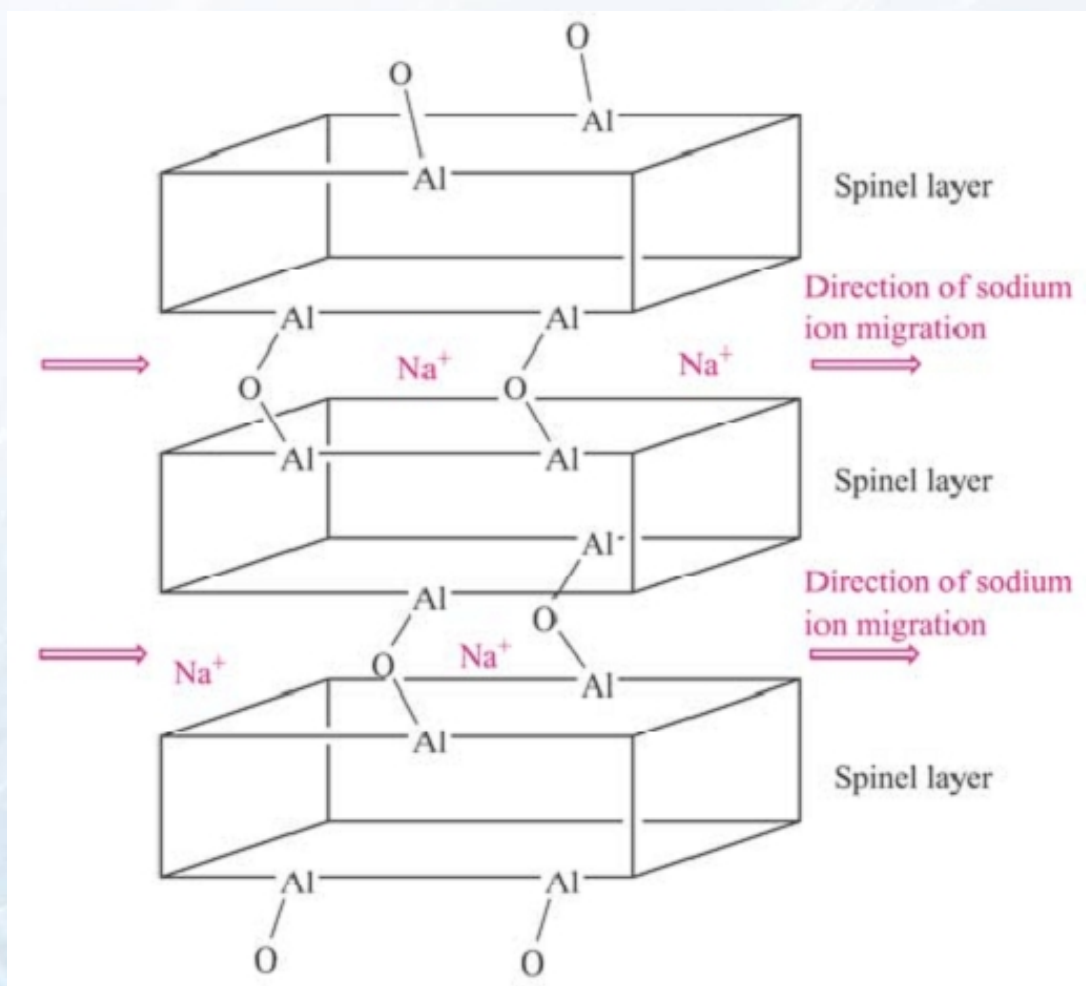


Cơ chế trực tiếp



Cơ chế gián tiếp

CƠ CHẾ DẪN ION



$\text{Na } \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) với ion Na^+ di chuyển giữa các lớp spinel

VẬT LIỆU HỮU CƠ

- Đa số vật liệu hữu cơ dẫn *cách điện* vì E_g rất lớn và không có electron tự do.
- Khi thêm phụ gia dẫn điện, ví dụ cacbon + nylon 6,6 thì vật liệu dẫn điện được do cacbon.
- Tuy nhiên, khoa học hiện đại đã phát minh ra 2 loại polymer dẫn điện mới *là dẫn theo electron liên hợp và dẫn ion*.

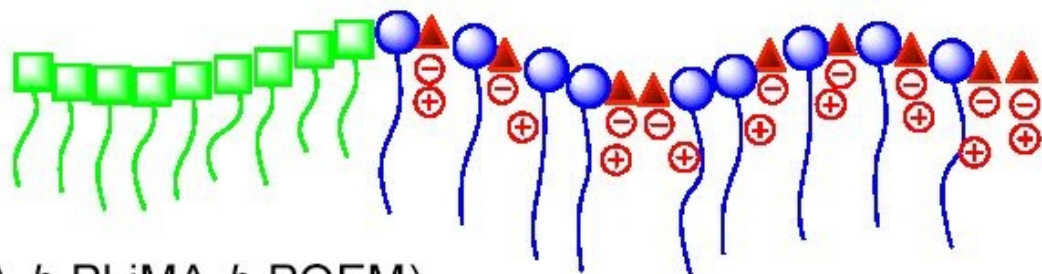
Vật liệu	Độ dẫn (S/m)
Phenol-formaldehyde	$10^{-9} - 10^{-10}$
Poly(methyl methacrylate)	$< 10^{-12}$
Nylon 6,6	$10^{-12} - 10^{-13}$
Polystyrene	$< 10^{-14}$
Polyethylene	$10^{-15} - 10^{-17}$
Polytetrafluoroethylene	$< 10^{-17}$

Độ dẫn

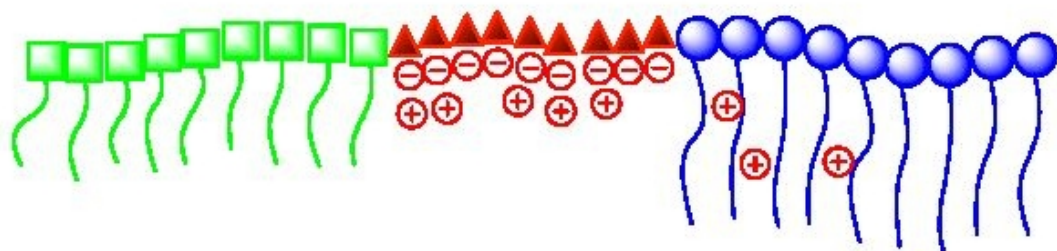
$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

POLYMER DẪN ION

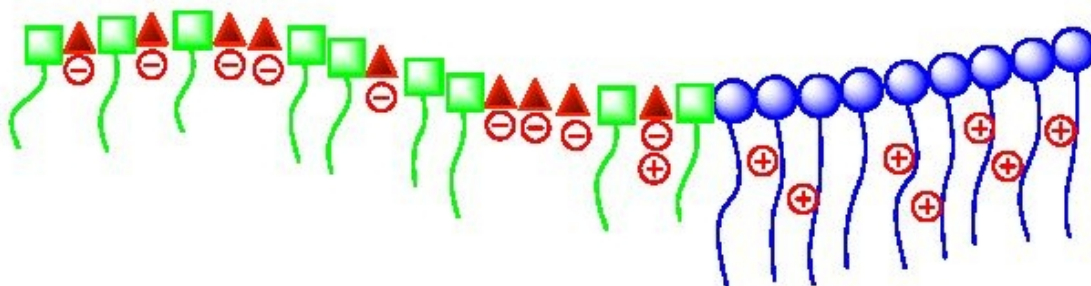
PLMA-*b*-P(LiMA-*r*-OEM)



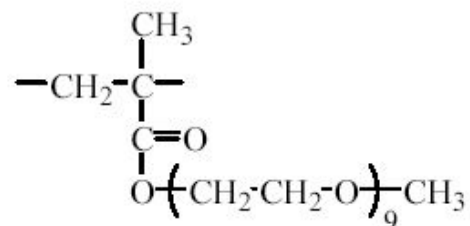
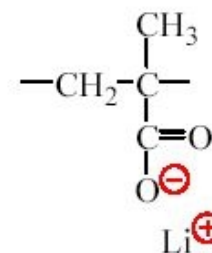
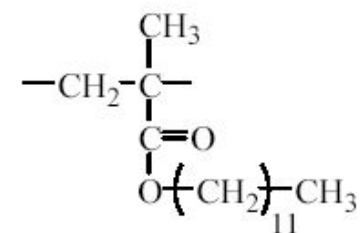
PLMA-*b*-PLiMA-*b*-POEM)



P(LMA-*r*-LiMA)-*b*-POEM)



Symbols



Polymer dẫn ion Li⁺

POLYMER DẪN ELECTRON

Polymer dẫn điện đã được phát minh vào năm 1970 và đạt giải Nobel năm 2000



Alan G. MacDiarmid

Professor at the University of Pennsylvania,
Philadelphia, USA.

Hideki Shirakawa

Professor Emeritus,
University of Tsukuba, Japan.

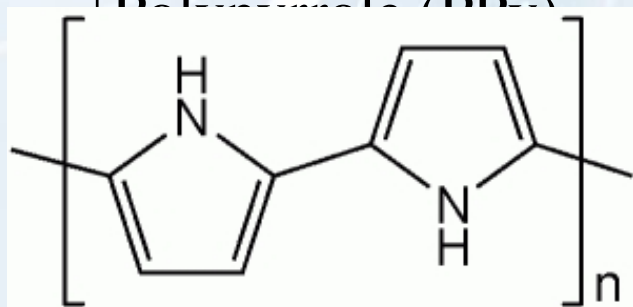
Alan J. Heeger

Professor at the University of California
at Santa Barbara, USA.

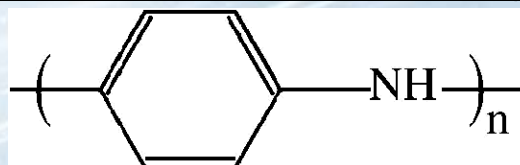


POLYMER DẪN ELECTRON

Polymer	E_g (eV)
Polyacetylene (PA)	1,4
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	1,5
Polythiophene (PT)	2,0
Poly(phenylene vinylene) (PPV)	2,5
Polyaniline (PAn)	3,2
Poly(para-phenylene) (PPP)	3,5
Poly(pyrrole) (PPy)	3,6



Polypyrrole



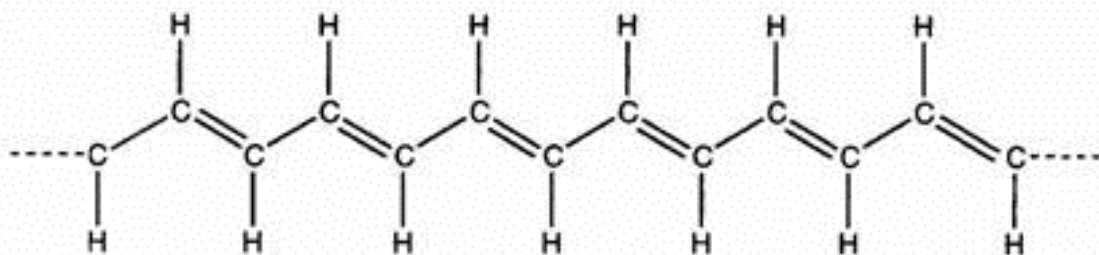
Polyaniline

Độ dẫn

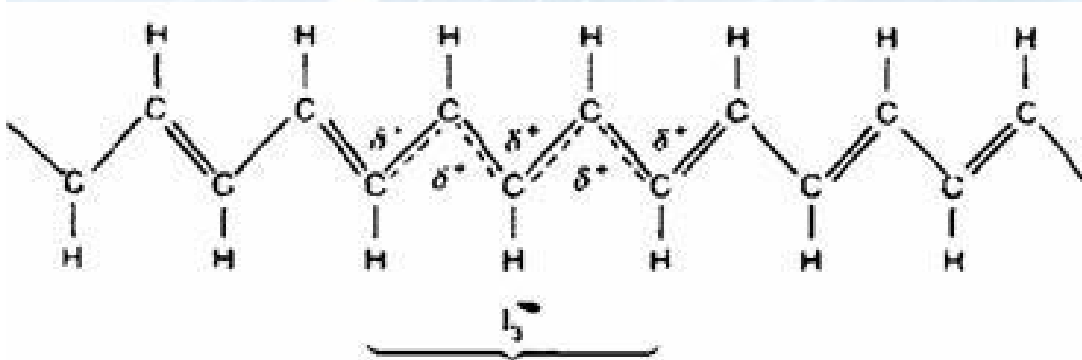
$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

POLYMER DẪN ĐIỆN

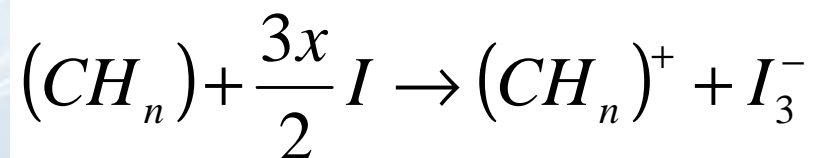
Cấu trúc của polymer trans-PA không có tính dẫn điện



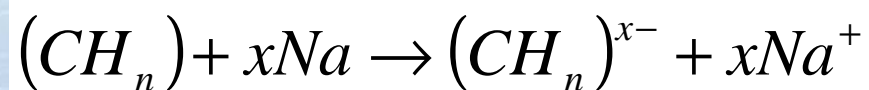
Cấu trúc của polymer trans-PA khi có chất doping



Doping bởi oxi hóa với halogen (p-doping)



Doping bởi khử với kim loại kiềm (n-doping)

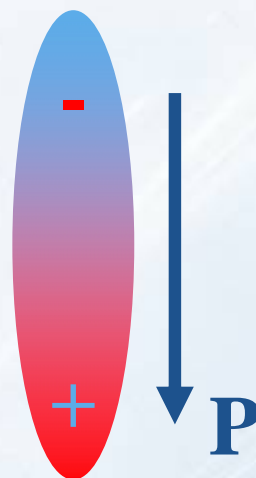
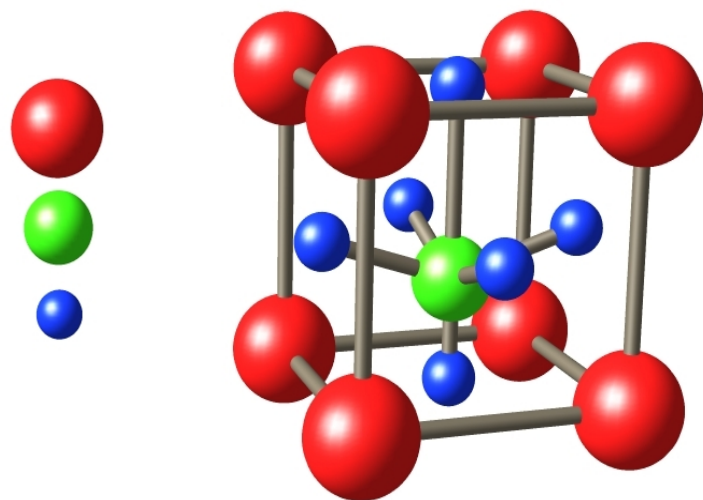


POLYMER DẪN ELECTRON

Họ halogen	$\text{Br}_2, \text{I}_2, \text{Cl}_2$
Acid Lewis	$\text{BF}_3, \text{PF}_5, \text{AsF}_5, \text{SbF}_5, \text{SO}_3$
Acid proton (acid chứa H^+)	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4, \text{HF}, \text{HCl}, \text{FSO}_3\text{H}$
Halide của kim loại chuyển tiếp	$\text{FeCl}_3, \text{MoCl}_5, \text{WCl}_5, \text{SnCl}_4, \text{MoF}_5$
Họ amino, các loại acid sinh học	glutamic acid, uridylic acid, protein, enzyme
Các chất hoạt tính bề mặt	dodecylsulfate, dodecylbenzenesulfonate
Polymer	poly (styrenesulfonic acid)

SỰ PHÂN CỰC

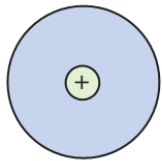
ABO_3



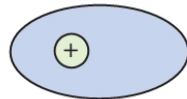
- ü Do sự chuyển dịch tương đối của đám mây điện tử và hạt nhân nguyên tử
- ü Do sự chuyển dịch tương đối của cation và anion trong chất rắn
- ü Do có sẵn các lưỡng cực như H_2O , HCl , CH_3Cl , $BaTiO_3$,...
- ü Xuất hiện lớp điện tích kép giữa chất điện giải và điện cực

SỰ PHÂN CỰC

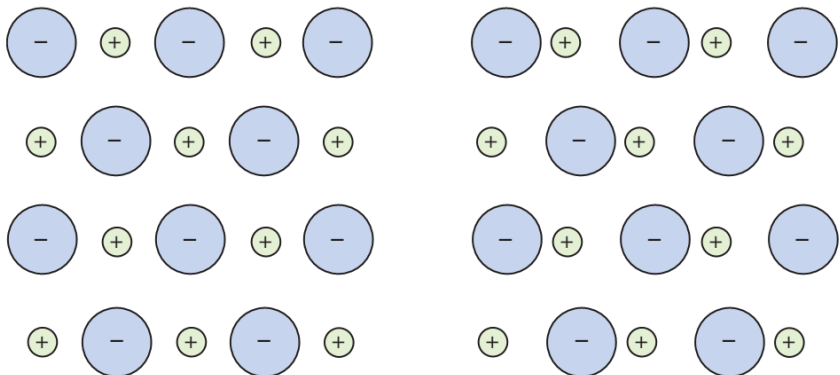
No field



Applied \mathcal{E} field

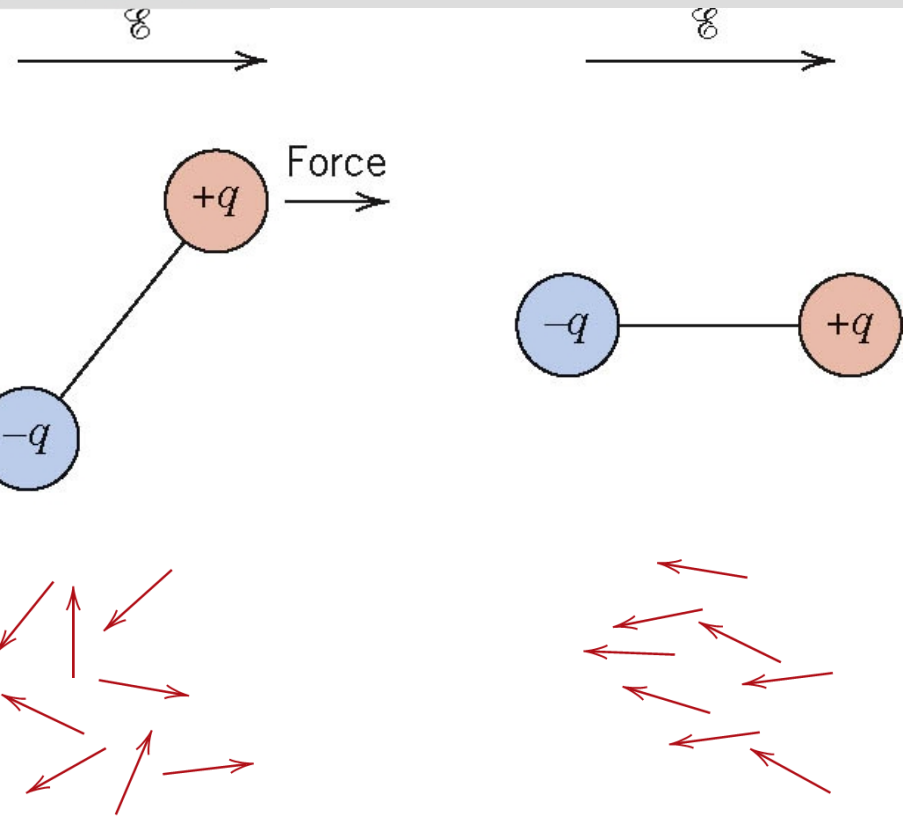


Electronic polarization P_e



Ionic polarization P_i

$$P = P_e + P_i + P_o$$



Momen lưỡng cực và sự phân cực định hướng $P_d (P_o)$

Khi đặt trong điện trường, trung tâm của các điện tích âm không còn phù hợp với trung tâm của điện tích dương như ban đầu

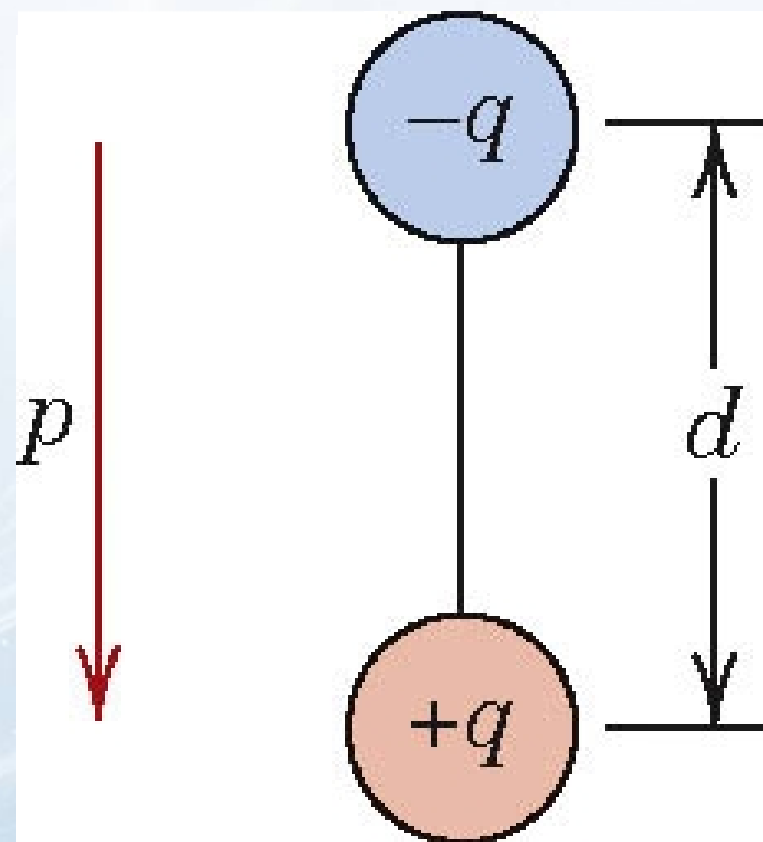
MOMENT LƯƠNG CỰC

Moment lưỡng cực của chất rắn:

$$P_e = qd$$

q : điện tích của điện tử

d : khoảng cách giữa trung tâm điện tích dương và âm



Mật độ điện tích:

$$D = q/A = \epsilon E = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot V/d$$

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P$$

$$P = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot E$$

Độ phân cực P :
$$P = \sum \frac{P_e}{V}$$

TÍNH CHẤT ĐIỆN MÔI - TỤ ĐIỆN PHẪNG

$$Q = CV$$

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

$$Q = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{AV}{d}$$

Q : Điện tích (Coulomb)

C : Điện dung (Faraday)

A : Diện tích bản tụ điện (m^2)

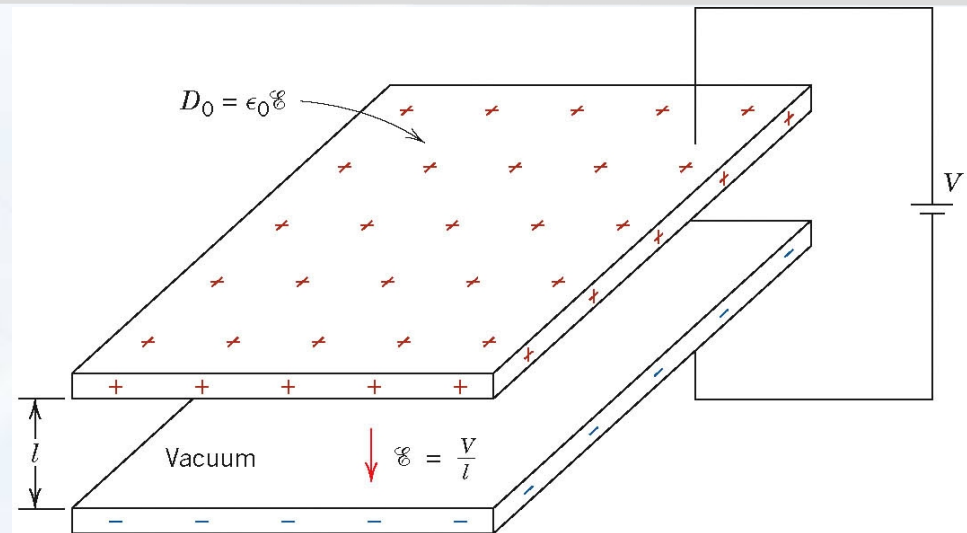
V : Điện thế (Volt)

d : Độ dày (m)

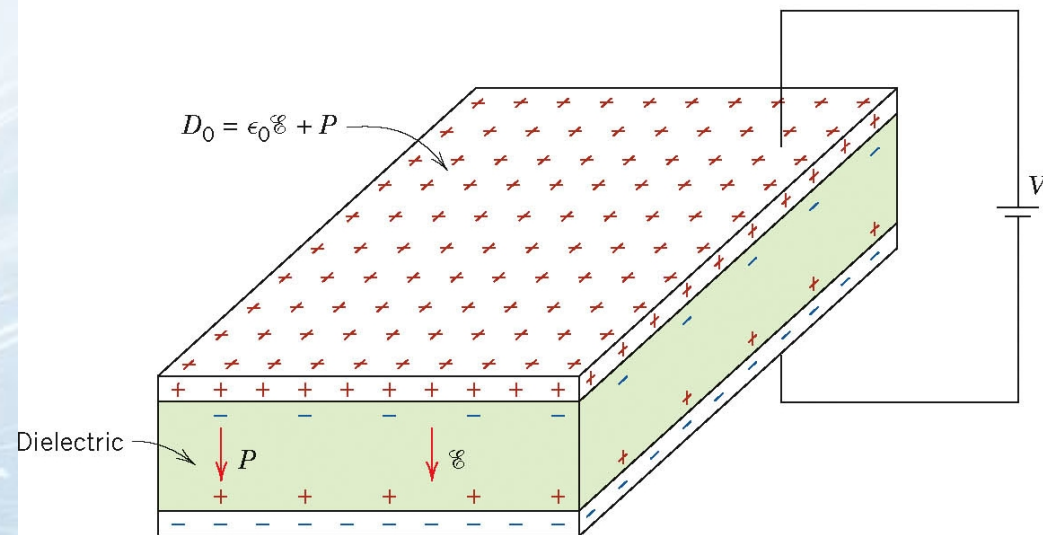
ϵ_0 : hằng số điện môi chân không

$= 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{m}^2 \text{ or } \text{F}/\text{m}$

$\epsilon_r = K$: hằng số điện môi - dielectric constant



(a)

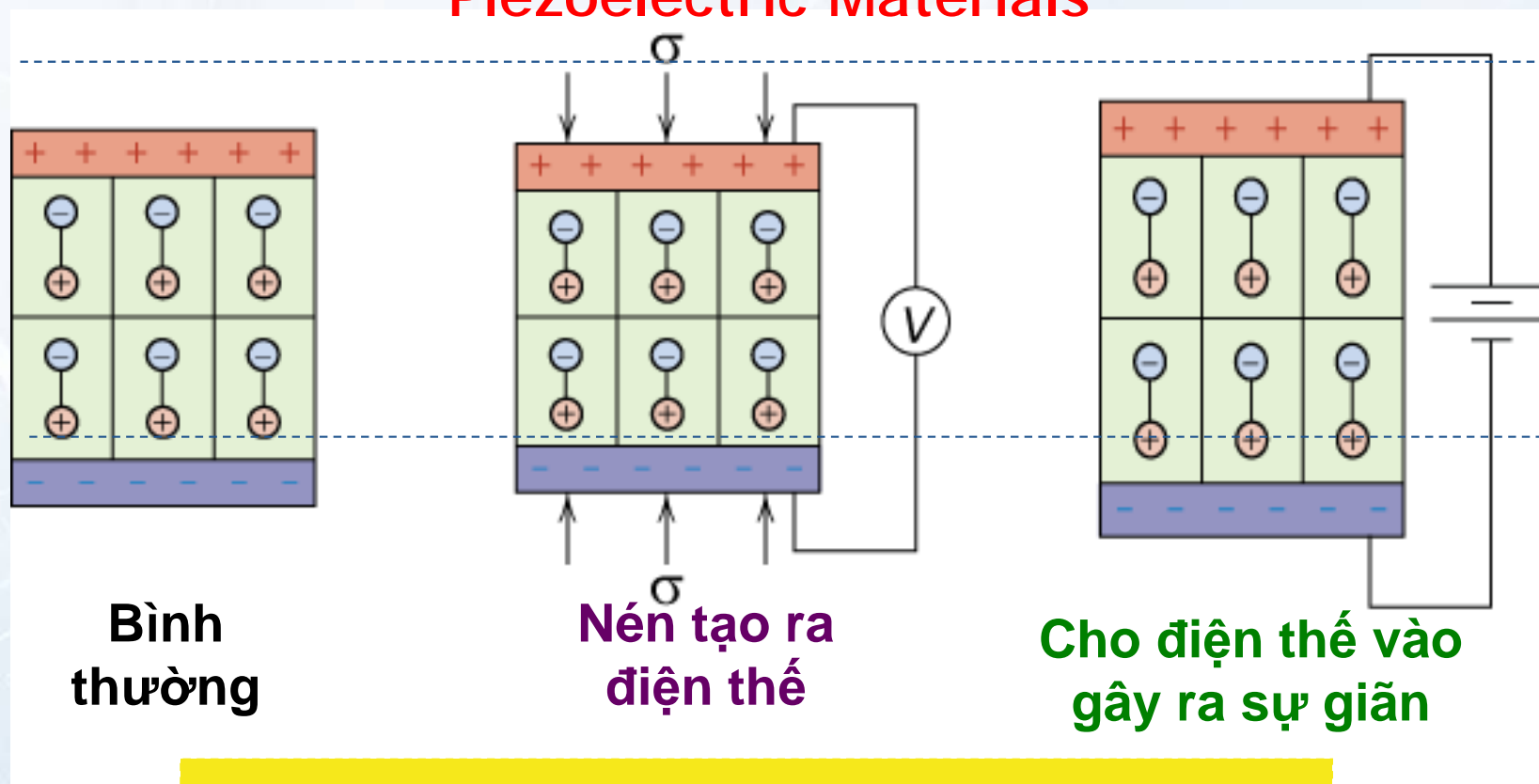


(b)

VẬT LIỆU ÁP ĐIỆN

Vật liệu áp điện: dùng áp suất tác dụng lên vật liệu để tạo ra dòng điện

Piezoelectric Materials



Sử dụng điện thế để thay đổi kích thước vật liệu

→ Ứng dụng làm cơ bắp nhân tạo, rô bốt