

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

VŨ THỊ THANH HÀ

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG
VÀ ĐÀN HỒI CỦA HỢP CHẤT BÁN DẪN
ĐA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔMEN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội – 2018

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

VŨ THỊ THANH HÀ

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG
VÀ ĐÀN HỒI CỦA HỢP CHẤT BÁN DẪN
ĐA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔMEN**

Chuyên ngành: **Vật lí lí thuyết và Vật lí toán**

Mã số : **9.44.01.03**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Vũ Văn Hùng

Hà Nội – 2018

(i)

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Luận án “*Nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn đa thành phần và siêu mạng bán dẫn bằng phương pháp thống kê mômen*” là công trình nghiên cứu riêng của tôi. Các số liệu trình bày trong luận án là trung thực, đã được đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất cứ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2018

Tác giả luận án

Vũ Thị Thanh Hà

MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan	i
Mục lục	ii
Danh mục từ viết tắt	iv
Danh mục bảng biểu	vi
Danh mục đồ thị, hình vẽ	vii
MỞ ĐẦU	x
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ LÝ THUYẾT BÁN DẪN VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	1
1.1. Bán dẫn và siêu mạng bán dẫn	1
1.2. Một số phương pháp nghiên cứu chủ yếu	11
Kết luận chương 1	21
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔMEN TRONG NGHIÊN CỨU BÁN DẪN	22
2.1. Phương pháp thống kê mômen	22
2.2. Phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu bán dẫn	28
2.3. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn có cấu trúc zinc-blende	36
Kết luận chương 2	48
CHƯƠNG 3: TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐÀN HỒI CỦA HỢP CHẤT BÁN DẪN BA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN	49
3.1. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần	49
3.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn	63
Kết luận chương 3	74

CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ TÍNH SỐ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐÀN HỒI CHO HỢP CHẤT BÁN DẪN ĐA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN	75
4.1. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn hai thành phần	75
4.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần	85
4.3. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn	97
Kết luận chương 4	103
KẾT LUẬN	104
Danh mục các công trình công bố liên quan đến nội dung luận án	106
Tài liệu tham khảo	107

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

TT	Viết tắt	Từ viết tắt
1	PPTKMM	Phương pháp thống kê mômen
2	ab initio	Các nguyên lý đầu tiên
3	CASTEP	CAMbridge Serial Total Energy Package (Phần mềm tính toán tính chất điện tử của vật liệu sử dụng phương pháp DFT)
4	CB	Conduction band (Vùng dẫn)
5	CRN	Mạng ngẫu nhiên liên tục
6	DOS	Density of state (Mật độ trạng thái)
7	DFT	Density functional theory (Lí thuyết phiếm hàm mật độ)
8	EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (Cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng)
9	FPLAPW	Full potential linearized augmented plane wave (Sóng phẳng gia tăng tuyến tính toàn thể)
10	GGA	Generalized gradient approximation (Gần đúng gradient tổng quát)
11	GGA – PBE	Phương pháp GGA đơn giản do J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof đề xuất
12	HCBD	Hợp chất bán dẫn
13	HRXRD	High resolution X-ray diffraction (Nhiều xạ tia X độ phân giải cao)
14	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, (Liên minh Quốc tế về hóa học cơ bản và ứng dụng)

15	KH&CN	Khoa học và công nghệ
16	LDA	Local-density approximation (Gần đúng mật độ địa phương)
17	LGXC	Lục giác xếp chặt
18	LPTK	Lập phương tâm khối
19	LPTD	Lập phương tâm diện
20	MD	Molecular dynamics (Động lực học phân tử)
21	MCS	Monte-Carlo simulation (Mô phỏng Monte Carlo)
22	MSD	Mean square displacement (Độ dịch chuyển trung bình bình phương)
23	PPPW	Pseudo potential plane wave (Sóng phẳng giả thế)
24	SMBD	Siêu mạng bán dẫn
25	VB	Valence band (Vùng hoá trị)
26	XRD	X-ray diffraction (Nhiễu xạ tia X)
27	WWW	Phương pháp mở rộng liên kết

DANH MỤC BẢNG BIỂU

	Trang
Bảng 4.1. Thông số thể Stillinger-Weber của các bán dẫn AlAs, AlP, AlSb, InP và ZnTe	75
Bảng 4.2. Hằng số mạng và hệ số dẫn nở nhiệt của các bán dẫn AlX (X = As, P, Sb) ở nhiệt độ T = 300 K	76
Bảng 4.3. Môđun Young E_Y , môđun nén khối K và môđun trượt G của các hợp chất AlX (X = As, P, Sb) ở nhiệt độ T = 300 K	79
Bảng 4.4. Hằng số mạng a_h , môđun nén khối K , đạo hàm bậc nhất của môđun nén khối theo áp suất K' và độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử trong bán dẫn ZnTe ở nhiệt độ T = 300 K	80
Bảng 4.5. Hằng số mạng a_h và tỉ số thể tích $\kappa = V/V_0$ của ZnTe ở nhiệt độ T = 300 K	82
Bảng 4.6. Thông số thể Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller của $Al_yGa_{1-y}As$	86

DANH MỤC ĐỒ THỊ, HÌNH VẼ

	Trang
Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể zinc-blende	2
Hình 1.2. Mối liên hệ giữa hằng số mạng và khe năng lượng của các bán dẫn	3
Hình 1.3. Một số cách bố trí siêu mạng	4
Hình 1.4. Ảnh chụp của siêu mạng GaAs/AlAs bằng kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao	5
Hình 1.5. Các biên vùng dẫn và vùng hoá trị của hai loại siêu mạng bán dẫn	6
Hình 1.6. Cấu trúc nguyên tử của bán dẫn khối, giếng lượng tử và siêu mạng với cấu trúc mạng tinh thể zinc-blende	7
Hình 1.7. Giảm đồ vùng năng lượng của giếng lượng tử và siêu mạng hợp phần	8
Hình 1.8. Năng lượng giam cầm và độ rộng mini vùng tại điểm Γ đối với điện tử; điện tử và lỗ trống trong siêu mạng GaAs/AlAs	9
Hình 1.9. Siêu mạng loại I và loại II	9
Hình 1.10. Siêu mạng được tạo bởi hai vật liệu $C_yA_{1-y}B/AB$	10
Hình 2.1. Mô hình tinh thể hình trụ dưới tác dụng của ngoại lực kéo	42
Hình 3.1. Mô hình lí thuyết của siêu mạng bán dẫn $C_yA_{1-y}B/AB$ có cấu trúc zinc-blende	64
Hình 4.1. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm MSD nguyên tử đối với các hợp chất AlAs, AlP và AlSb	77
Hình 4.2. Đồ thị sự phụ thuộc áp suất của tỉ số thể tích V/V_0 của ZnTe	81
Hình 4.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm MSD của Zn và Te trong ZnTe	83
Hình 4.4. Sự phụ thuộc áp suất của hàm MSD của Zn và Te trong ZnTe	84
Hình 4.5. Sự phụ thuộc nồng độ của hằng số mạng của $Al_yGa_{1-y}As$	87
Hình 4.6. Đồ thị môđun Young E_Y và môđun nén khối K của $Al_yGa_{1-y}As$ theo hàm của nồng độ thành phần Al ở nhiệt độ $T = 300$ K	87

	Trang
Hình 4.7. Đồ thị môđun trượt G của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ theo hàm của nồng độ thành phần Al ở nhiệt độ $T = 300\text{ K}$	88
Hình 4.8. Sự phụ thuộc nồng độ của các hằng số đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ ở nhiệt độ 300 K	89
Hình 4.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các môđun đàn hồi và hằng số đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$	90
Hình 4.10. Ảnh hưởng của nồng độ thành phần Al đối với nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$	90
Hình 4.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ khi $y = 0.3$	91
Hình 4.12. Sự phụ thuộc nồng độ của hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$	92
Hình 4.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt dung đẳng áp C_P của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$.	92
Hình 4.14. Hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	94
Hình 4.15. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	94
Hình 4.16. Môđun Young E_Y và môđun nén khối K của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	95
Hình 4.17. Môđun trượt G của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	95
Hình 4.18. Hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	96
Hình 4.19. Hằng số đàn hồi C_{44} của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất	97
Hình 4.20. Hằng số mạng trung bình của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ	98
Hình 4.21. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ	98
Hình 4.22. Các môđun đàn hồi E_Y , G , K của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ	99

	Trang
Hình 4.23. Các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ	100
Hình 4.24. Hằng số mạng trung bình của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất	101
Hình 4.25. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất	101
Hình 4.26. Các môđun đàn hồi E_Y , G , K của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất	102
Hình 4.27. Các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất	102

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Khoa học và công nghệ (KH&CN) là lĩnh vực có ý nghĩa quan trọng và cần thiết đối với sự phát triển của mỗi quốc gia, có mối liên hệ mật thiết và hỗ trợ cho sự phát triển của các lĩnh vực khác như kinh tế, quốc phòng, an ninh,... KH&CN còn là nền tảng và là động lực để thúc đẩy công nghiệp hoá và hiện đại hoá đất nước. Sự phát triển của KH&CN ngày nay gắn liền với sự phát triển của các vật liệu mới, vật liệu đa chức năng cũng như các bán dẫn.

Bán dẫn là loại vật liệu quan trọng góp phần không nhỏ trong chiến lược phát triển vật liệu. Trong những năm gần đây, những thành tựu về vật liệu bán dẫn đã dẫn đến sự phát triển mạnh mẽ của KH&CN. Vật liệu bán dẫn được sử dụng trong chế tạo các linh kiện điện tử, vi điện tử và quang điện tử. Các linh kiện bán dẫn có nhiều ứng dụng trong đời sống, công nghệ và kỹ thuật như: điốt phát quang dùng trong các đèn chiếu sáng, các màn hình quảng cáo và các đèn báo; tranzito sử dụng trong hầu hết các mạch khuếch đại tín hiệu như vi mạch của loa điện, khuếch đại sóng trong các mạng viễn thông và điều khiển nhiệt trong các thiết bị báo cháy,... Các mạch tích hợp chế tạo từ vật liệu bán dẫn được sử dụng trong hầu hết các thiết bị như máy vi tính và điện thoại di động.

Tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn nói chung, hợp chất bán dẫn (HCBD) đa thành phần và siêu mạng bán dẫn (SMBD) nói riêng luôn thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu về HCBD đa thành phần và SMBD chủ yếu ở vùng nhiệt độ thấp, áp suất thấp và còn có những hạn chế nhất định. Vì vậy, các HCBD đa thành phần và SMBD cần được nghiên cứu bổ sung và hoàn thiện.

Với những lí do trên, chúng tôi chọn đề tài ***“Nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn đa thành phần và siêu mạng bán dẫn bằng phương pháp thống kê mômen”***.

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

Mục đích của luận án là phát triển phương pháp thống kê mômen (PPTKMM) để nghiên cứu các tính chất nhiệt động (hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, độ dịch chuyển trung bình bình phương) và tính chất đàn hồi (môđun Young, môđun nén khối, môđun trượt và các hằng số đàn hồi) của HCBD đa thành phần và SMBD dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và nồng độ thành phần.

Đối tượng nghiên cứu của luận án là một số HCBD hai thành phần, ba thành phần thuộc nhóm III-V có cấu trúc zinc-blende như AlAs, AlP, AlSb, ZnTe, AlGaAs, AlInP,... và SMBD AlGaAs/GaAs được tạo thành từ nhóm HCBD này. Phạm vi nghiên cứu được xác định trong khoảng nhiệt độ và áp suất chưa xảy ra nóng chảy cũng như chuyển pha cấu trúc.

3. Phương pháp nghiên cứu

Xuyên suốt luận án, PPTKMM trong cơ học thống kê được chúng tôi sử dụng để nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của các HCBD đa thành phần và SMBD. Đây là phương pháp nghiên cứu hiện đại, đã bao hàm các hiệu ứng phi điều hòa cũng như hiệu ứng lượng tử. Phương pháp này đã được sử dụng hiệu quả trong nghiên cứu các tính chất cơ – nhiệt động của các hệ vật liệu kim loại, hợp kim, tinh thể lượng tử và bán dẫn trước đây.

Ngoài ra, chúng tôi cũng sử dụng phần mềm Maple để thực hiện tính toán số các kết quả giải tích thu được.

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

Đối tượng nghiên cứu của luận án là các HCBD đa thành phần và SMBD với cấu trúc zinc-blende đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi và có nhiều ứng dụng trong thực tiễn. Các kết quả thu được từ luận án cung cấp nhiều thông tin về các tính chất nhiệt động và đàn hồi của HCBD đa thành phần và SMBD như sự phụ thuộc nhiệt độ, áp suất và nồng độ thành phần của hệ số dẫn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng tích, nhiệt dung đẳng áp, các môđun đàn hồi và hằng số đàn hồi,... Các kết quả thu được từ luận án góp phần hoàn thiện và phát triển lý thuyết PPTKMM trong nghiên

cứu các tính chất của vật liệu bán dẫn cũng như cung cấp số liệu tham khảo cho các nghiên cứu tương lai.

5. Những đóng góp mới của luận án

Xây dựng được các biểu thức giải tích của các đại lượng nhiệt động và đàn hồi của HCBĐ ba thành phần và SMBĐ có cấu trúc zinc-blende từ PPTKMM.

Từ đó, áp dụng tính số đối với các đại lượng nhiệt động và đàn hồi của một số HCBĐ đa thành phần và SMBĐ. Kết quả tính số đối với HCBĐ hai thành phần và ba thành phần phù hợp với thực nghiệm và các kết quả tính toán bằng các phương pháp khác, đồng thời góp phần bổ sung và hoàn thiện lý thuyết về HCBĐ đa thành phần và SMBĐ.

Kết quả tính số của một số đại lượng nhiệt động và đàn hồi của HCBĐ đa thành phần và SMBĐ dưới ảnh hưởng của áp suất có ý nghĩa tiên đoán cũng như có thể là tài liệu tham khảo cho các thí nghiệm trong tương lai.

6. Cấu trúc của luận án

Nội dung của luận án được trình bày trong 117 trang với 6 bảng số, 39 hình vẽ và đồ thị và 119 tài liệu tham khảo. Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, luận án gồm 4 chương. Nội dung chủ yếu của từng chương như sau:

Chương 1: Trình bày tổng quan về lý thuyết bán dẫn, HCBĐ và SMBĐ; một số phương pháp chủ yếu được dùng để nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn như phương pháp *ab initio*, phương pháp mô phỏng Monte-Carlo, phương pháp động lực học phân tử,... Các phương pháp này được áp dụng cụ thể trong các công trình nghiên cứu về bán dẫn cùng với những đánh giá ưu điểm và hạn chế của từng phương pháp, trong đó trình bày PPTKMM là phương pháp được sử dụng trong nghiên cứu của luận án.

Chương 2: Sử dụng PPTKMM để xây dựng các biểu thức giải tích của các đại lượng nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn có cấu trúc zinc-blende như năng lượng tự do, độ dãn của hạt khối nút mạng, năng lượng, hệ số dẫn nở nhiệt, các hệ số nén

đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp, các môđun đàn hồi và các hằng số đàn hồi.

Chương 3: Trình bày cách thức phát triển PPTKMM để nghiên cứu các tính chất nhiệt động, cơ học và đàn hồi của HCBD ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende. Xây dựng các biểu thức giải tích tường minh của các đại lượng nhiệt động (hệ số dẫn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng tích, nhiệt dung đẳng áp), cơ học (hệ số nén đẳng nhiệt, môđun Young, môđun trượt, môđun khối và các hằng số đàn hồi) của các hệ vật liệu này.

Chương 4: Thực hiện tính số cho một số HCBD có cấu trúc zinc-blende hai thành phần (AlAs, AlP, AlSb, ZnTe), các HCBD ba thành phần ($\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ và $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ($0 \leq y \leq 1$)) và SMBD $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và nồng độ thành phần. Kết quả tính số được chúng tôi lí giải và thảo luận chi tiết. Giá trị tính bằng PPTKMM được so sánh với các số liệu thực nghiệm cũng như các tính toán khác để kiểm nghiệm lí thuyết.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN VỀ LÝ THUYẾT BÁN DẪN VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1.1. Bán dẫn và siêu mạng bán dẫn

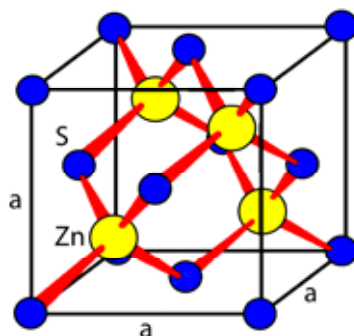
1.1.1. Bán dẫn

Bán dẫn là vật liệu quan trọng được sử dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và đời sống. Chẳng hạn, bán dẫn được sử dụng trong nhiều thiết bị điện như cảm biến nhiệt độ trong điều hoà không khí, bộ vi xử lý của máy tính và nhiều sản phẩm kỹ thuật số như điện thoại di động, máy ảnh, tivi, đèn LED. Áp dụng đặc tính nhạy sáng và nhiệt độ cao của bán dẫn, người ta chế tạo các đèn quang điện hai cực dùng để cảm quang và cảm điện trong các linh kiện,...

Các chất bán dẫn có thể có cấu trúc đơn tinh thể, đa tinh thể hoặc vô định hình, trong đó, các chất bán dẫn đơn tinh thể là quan trọng và phổ biến, thường kết tinh dưới dạng tinh thể lập phương tâm diện [6] với gốc là hai nguyên tử. Đối với bán dẫn đơn chất thì hai nguyên tử ở gốc là cùng loại; đối với bán dẫn hai thành phần thì hai nguyên tử ở gốc là khác loại. Trong từng trường hợp, tính chất của bán dẫn phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, thành phần và tính chất của các liên kết trong tinh thể. Chính dựa trên sự đa dạng về tính chất của các bán dẫn khác nhau mà người ta đã tìm cách sử dụng từng vật liệu bán dẫn vào các mục đích cụ thể.

Phần lớn các bán dẫn với những ứng dụng quan trọng, thú vị và rộng rãi hiện nay đều có cấu trúc kim cương, zinc-blende, wurtzite, chalcopyrite hay rocksalt. Một số HCBD III-V (hay nhóm 13–15 IUPAC) như GaAs, AlAs, $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ có cấu trúc zinc-blende ở điều kiện áp suất thông thường. Cấu trúc zinc-blende được tạo thành từ nhóm không gian lập phương $F\bar{4}3m$. Hình 1.1 là cấu trúc tinh thể của hợp chất zinc-blende được xem như gồm hai mạng lập phương tâm diện lồng vào nhau, phân mạng này nằm ở $\frac{1}{4}$ đường chéo chính của phân mạng kia. Nếu phân mạng thứ nhất cấu tạo từ một loại nguyên tử (ví dụ: Zn) thì phân mạng thứ hai cấu tạo

từ loại nguyên tử khác (ví dụ: S). Trong mạng tinh thể của hợp chất AB (ví dụ: GaAs), mỗi nguyên tử A (ví dụ: Ga) liên kết với bốn nguyên tử B (ví dụ: As) trong tứ diện và ngược lại. Mỗi ô đơn vị của hệ AB có bốn nguyên tử.

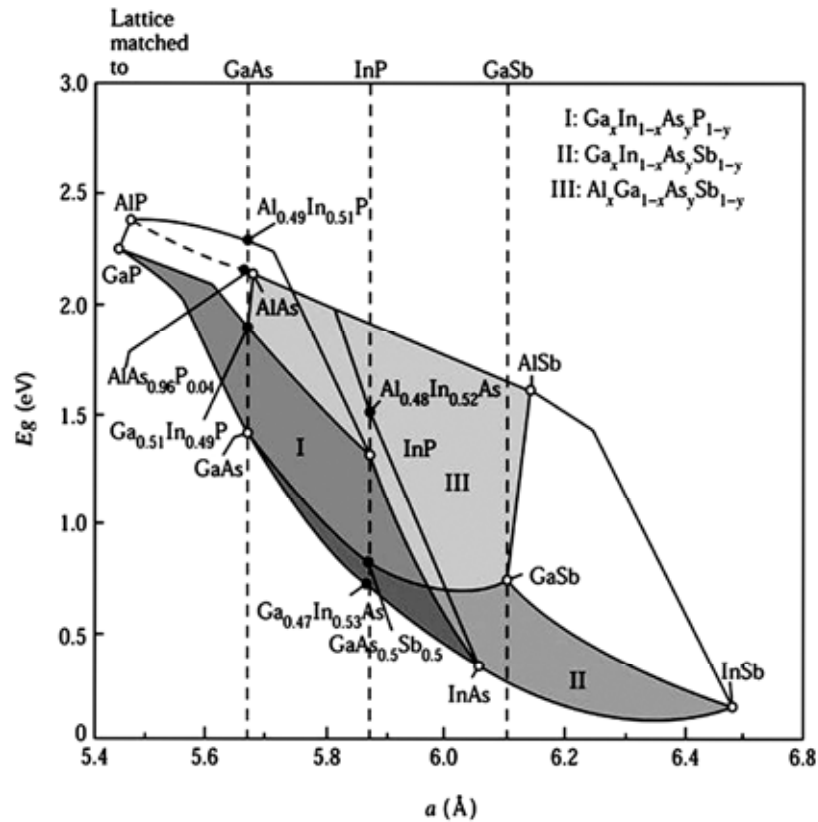


Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể zinc-blende.

(Các HCBD quan trọng có cấu trúc zinc-blende: *AlAs, GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, ZnS và ZnTe* [60])

Chú ý rằng ở áp suất cao, các bán dẫn III-V xuất hiện rất nhiều cấu trúc tinh thể bền và các bán dẫn nhóm IV (hay nhóm 14 IUPAC, như Si và Ge) có sự chuyển pha kim loại và chuyển pha cấu trúc. Ví dụ như đối với bán dẫn InSb, người ta quan sát được hai pha cấu trúc trực thoi và tứ diện bằng thực nghiệm [93]. Ngoài ra, ở áp suất chuyển pha điện trở suất của các bán dẫn cũng giảm vài bậc về độ lớn, vì vậy, bài toán chuyển pha thường được nghiên cứu trước hết bằng các đại lượng điện.

Các vật liệu bán dẫn có thể được phân loại theo nhóm nguyên tố IV, III-V hoặc II-VI (hay nhóm 12–16 IUPAC). Các bán dẫn III-V có nhiều ứng dụng quan trọng trong các thiết bị quang điện tử, được quan tâm và nghiên cứu khá chi tiết. Hình 1.2 biểu diễn mối liên hệ giữa hằng số mạng và khe năng lượng nhỏ nhất của các bán dẫn điển hình trong nhóm III-V và các bán dẫn ba thành phần được tạo thành từ chúng. Các cấu trúc khác loại của nhóm IV như hệ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ khó chế tạo hơn nhiều do có sự lệch mạng lớn. Tuy vậy, sự biến điệu sức căng của các cấu trúc điện tử con của những cấu trúc lượng tử này lại rất thú vị và thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Gần đây, nhóm bán dẫn II-VI được các nhà khoa học chú ý vì có nhiều tiềm năng ứng dụng trong phát xạ ánh sáng xanh.



Hình 1.2. Mối liên hệ giữa hằng số mạng và khe năng lượng của các bán dẫn [83].

Trong giới hạn của luận án này, chúng tôi tập trung nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của các HCBD cấu trúc zinc-blende hai thành phần AB, ba thành phần $C_yA_{1-y}B$ và siêu mạng tạo nên từ các bán dẫn này $C_yA_{1-y}B/AB$. Đó là các bán dẫn thay thế của bán dẫn nhóm III-V với công thức tổng quát AB, $C_yA_{1-y}B$ như AlAs, AlP, $Al_yGa_{1-y}As$, $Al_yIn_{1-y}P$,...

1.1.2. Siêu mạng bán dẫn

1.1.2.1. Siêu mạng là gì?

Khái niệm về siêu mạng xuất hiện vào năm 1970 khi Esaki và Tsu [34] thực hiện công trình nghiên cứu về tính chất điện tử của các bán dẫn đơn tinh thể được ghép xen kẽ dưới ảnh hưởng của thế tuần hoàn một chiều. Nhóm cũng đề xuất cách thức tổng hợp siêu mạng nhân tạo bằng kỹ thuật nuôi epitaxi. Đây có thể xem là đề xuất đầu tiên về cách thức chế tạo các cấu trúc lượng tử bán dẫn [39].

Khi ghép xen kẽ các lớp vật liệu có độ rộng vùng cấm hẹp A với các lớp vật

liệu có độ rộng vùng cấm hẹp B có độ dày khá lớn thì các hạt tải nằm trong một lớp bất kì của vật liệu A không thể xuyên qua lớp vật liệu B. Vì vậy, các hạt tải bị cách li trong các giếng thế lượng tử (*quantum well*) hai chiều. Cấu trúc này gọi là cấu trúc giếng lượng tử đa lớp và mỗi lớp riêng biệt gọi là giếng lượng tử. Nếu các giếng lượng tử nằm gần nhau sao cho hàm sóng của các electron và lỗ trống trong các giếng lân cận có thể phủ lên nhau thì các hạt tải điện có thể xuyên hầm từ giếng lượng tử này sang giếng lượng tử khác và cấu trúc này được gọi là *siêu mạng* (*super lattice*). Việc ghép các lớp vật liệu A, B để tạo thành cấu trúc siêu mạng có thể được thực hiện theo nhiều cách bố trí khác nhau.

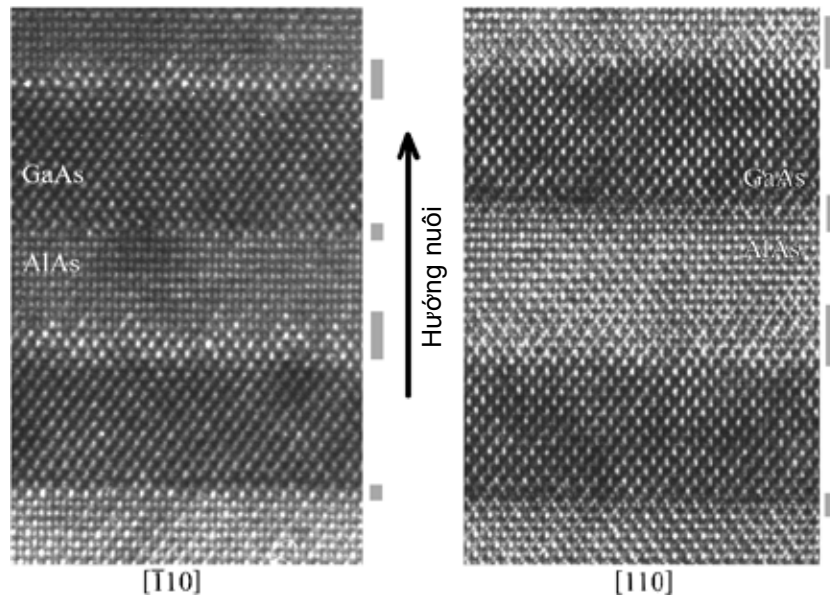


Hình 1.3. Một số cách bố trí siêu mạng [93].

Hình 1.3 biểu diễn một số cách bố trí siêu mạng điển hình như cấu trúc siêu mạng tuần hoàn đơn, cấu trúc siêu mạng tuần hoàn đôi, siêu mạng của siêu mạng và siêu mạng dạng Fibonacci [93].

Hình 1.4 là hình ảnh mặt cắt của siêu mạng GaAs/AlAs được chụp bởi kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao, độ dày mỗi lớp của siêu mạng vào khoảng từ 50 đến 100 mặt phẳng nguyên tử. Merlin và cộng sự đã nuôi được một hệ siêu mạng giả tuần hoàn một chiều mà trong đó các lớp bán dẫn GaAs và AlAs tạo thành

dãy Fibonacci với tỉ số giữa các chu kì bằng tỉ lệ vàng $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ [72].



Hình 1.4. Ảnh chụp của siêu mạng GaAs/AlAs bằng kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao [93].

(Nguồn: <http://asumbe.eas.asu.edu/formermembers/wolfgang/thesis/sect41.html>)

1.1.2.2. Các tính chất chung của siêu mạng

– Các vật liệu để chế tạo thành siêu mạng phải có cùng cấu trúc tinh thể, cùng hằng số mạng hoặc có các hằng số mạng xấp xỉ nhau.

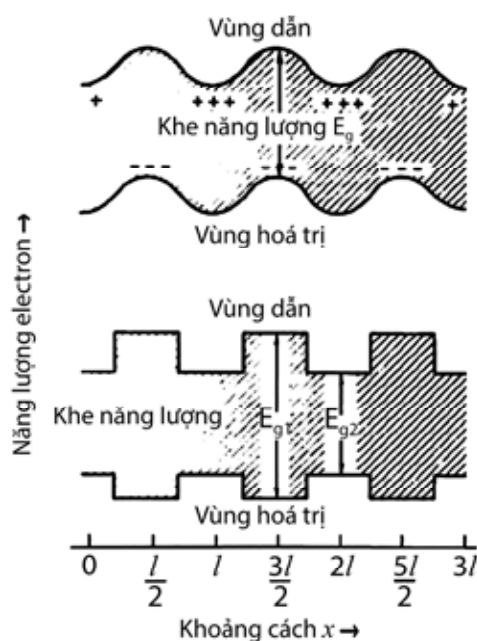
– Trong cấu trúc siêu mạng tồn tại song song hai trường thế là trường thế tuần hoàn của các nguyên tử và trường thế siêu mạng. Trường thế siêu mạng tuần hoàn trong không gian cấu hình và có chu kì lớn hơn nhiều (từ hàng chục đến hàng nghìn lần) so với chu kì của trường thế tuần hoàn của các nguyên tử trong siêu mạng.

– Sự thay đổi chiều rộng và chiều sâu của giếng lượng tử dẫn tới sự thay đổi các mức năng lượng được phép trong giếng. Mặt khác, nếu chiều rộng rào thế thay đổi thì mức độ tương tác giữa các điện tử trong các giếng lân cận nhau có thể bị ảnh hưởng. Như vậy, các tính chất vật lí của vật liệu siêu mạng có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi chu kì siêu mạng.

1.1.2.3. Phân loại siêu mạng bán dẫn

SMBD (*Semiconductor superlattice*) có thể xem như một loại vật liệu bán dẫn mới không tồn tại sẵn trong tự nhiên, bao gồm một chuỗi tuần hoàn các lớp tinh thể bán dẫn mỏng có độ rộng vùng cấm khác nhau. Độ dày của các lớp HCBD khoảng từ 1 nm đến 10 nm và được ghép liên tiếp, xen kẽ nhau. Các lớp xen kẽ nhau có thể là các HCBD khác nhau hoặc được pha tạp khác nhau.

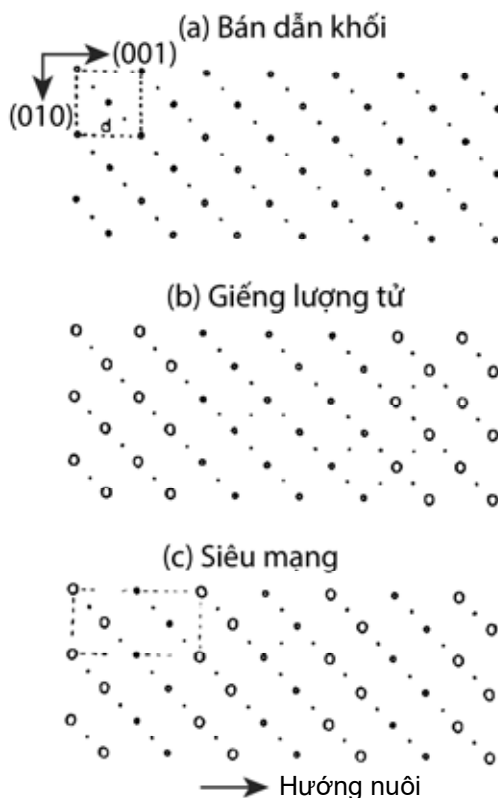
Các siêu mạng nhân tạo khác biệt so với các vật liệu khối vì xuất hiện thêm một thế tuần hoàn mới trong cấu trúc mạng do sự pha tạp hay ghép các lớp vật liệu với nhau. Vì vậy, siêu mạng được phân thành hai loại là *siêu mạng pha tạp* và *siêu mạng hợp phần*. Sự pha tạp làm biến điệu các đáy và đỉnh vùng năng lượng và làm biến dạng độ rộng vùng cấm thực của các vật liệu (Hình 1.5).



Hình 1.5. Các biên của vùng dẫn và vùng hoá trị của hai loại SMBD [93].

Sự thay đổi thành phần trong bán dẫn khối (Hình 1.6a), giếng lượng tử (Hình 1.6b) và siêu mạng hợp phần (Hình 1.6c) có cấu trúc zinc-blende khi các nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn được biểu diễn trên Hình 1.6 [93]. Chú ý rằng, đối với cấu trúc tinh thể zinc-blende, mạng con của hệ gồm hai thành phần, được biểu diễn bởi các chấm tròn lớn và nhỏ. Nếu coi đây là SMBD tạo từ các HCBD nhóm III-IV thì có thể xem các chấm tròn nhỏ là vật liệu bán dẫn có khe năng lượng nhỏ

hơn (ví dụ: GaAs), còn các chấm tròn lớn tương ứng với vật liệu bán dẫn có khe năng lượng lớn hơn (ví dụ: AlAs).

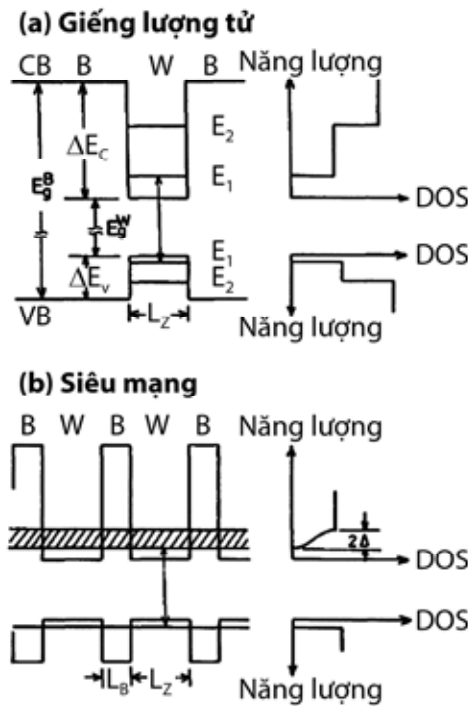


Hình 1.6. Cấu trúc nguyên tử của (a) bán dẫn khối; (b) giếng lượng tử và (c) siêu mạng với cấu trúc mạng tinh thể zinc-blende [93].

Những cấu trúc ghép này tạo thành các lớp giếng lượng tử (chiều rộng L_z) với khe năng lượng nhỏ (E_g^W) và các lớp rào (chiều rộng L_B) có khe năng lượng lớn hơn (E_g^B) (Hình 1.6). Mặc dù trên hình 1.6b không có chu kỳ nhân tạo nhưng vì lớp giếng L_z rất mỏng nên vẫn xuất hiện các hiệu ứng kích thước lượng tử. Giải đồ vùng năng lượng của giếng lượng tử và siêu mạng thông thường được biểu diễn trên Hình 1.7.

Sự chênh lệch khe năng lượng $E_g^B - E_g^W$ giữa các giếng (Well – W) và rào thế (Barrier – B) được phân chia thành các độ lệch vùng dẫn và độ lệch vùng hoá trị, tương ứng là ΔE_C và ΔE_V . Thông thường, giá trị của các độ lệch vùng được xác định bằng thực nghiệm. Ví dụ, đối với hệ siêu mạng GaAs/Al_yGa_{1-y}As, tỉ số độ lệch

vùng $Q_c = \Delta E_c / (E_g^B - E_g^W)$ vào khoảng 0.6 – 0.7. Trong trường hợp giếng lượng tử cô lập (Hình 1.7a), các trạng thái năng lượng giam cầm E_1, E_2, \dots được sinh ra cục bộ trong các giếng do hiệu ứng kích thước lượng tử. Tuy nhiên đối với siêu mạng, hàm sóng bao sẽ không còn tính cục bộ mà trải rộng ra tất cả các giếng bởi vì các trạng thái giam cầm sẽ suy biến về năng lượng và có thể kết cặp qua các rào mỏng bởi hiệu ứng xuyên hầm và từ đó làm xuất hiện một mini vùng một chiều có độ rộng 2Δ .



Hình 1.7. Giản đồ vùng năng lượng của (a) giếng lượng tử và (b) siêu mạng hợp phần.

(Ở đây kí hiệu W là giếng và B là rào thế [39])

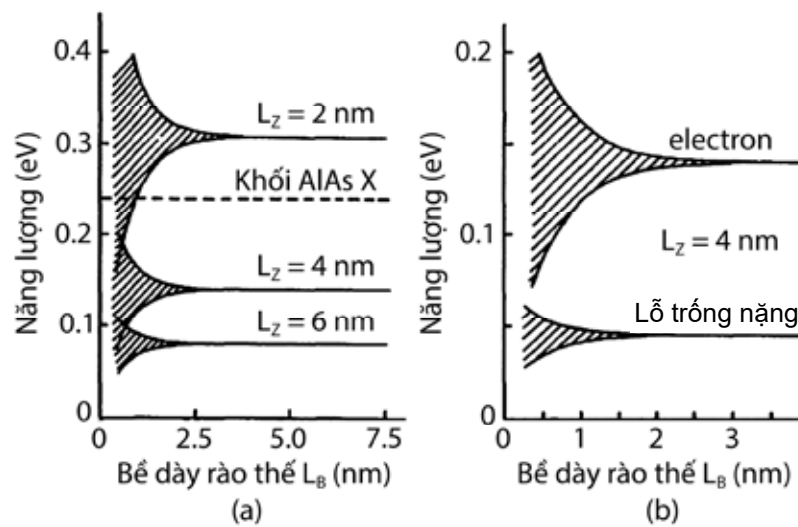
Trong gần đúng khối lượng hiệu dụng, chúng ta dễ dàng tính được độ rộng năng lượng các mini vùng của siêu mạng GaAs/AlAs dựa trên mô hình Kronig-Penney như sau [93]

$$\cos(K.D) = \cos(\alpha L_z) \cosh(\beta L_B) + \frac{1}{2} \left(\frac{m_W^* \beta}{m_B^* \alpha} - \frac{m_B^* \alpha}{m_W^* \beta} \right) \sin(\alpha L_z) \sinh(\beta L_B), \quad (1.1)$$

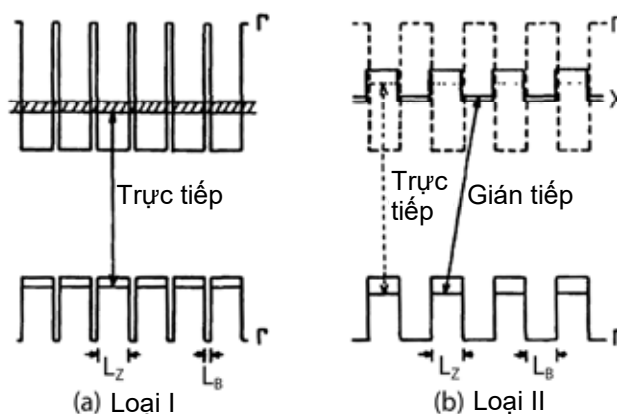
trong đó $\alpha^2 = \frac{2m_W^* E}{\hbar^2}$, $\beta^2 = \frac{2m_B^* (V - E)}{\hbar^2}$, V kí hiệu vùng lệch, \hbar là hằng số Planck

thu gọn, D là chu kì của siêu mạng, K là vector sóng mạng đảo, m_w^* và m_b^* tương ứng là các khối lượng hiệu dụng của các vật liệu giếng và rào.

Kết quả tính số cho điện tử và lỗ trống trong siêu mạng GaAs/AlAs được biểu diễn trên Hình 1.8. So sánh mini vùng của điện tử và lỗ trống nặng, độ rộng mini vùng của lỗ trống nặng hẹp hơn rất nhiều do có khối lượng hiệu dụng lớn hơn. Điều quan trọng cần chú ý là độ rộng mini vùng dễ dàng thay đổi trong khoảng từ không cho đến vài trăm meV.

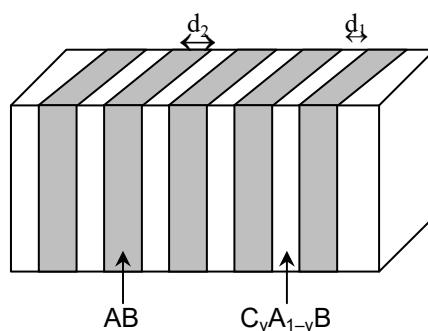


Hình 1.8. Năng lượng giam cầm và độ rộng mini vùng tại điểm Γ đối với (a) điện tử; (b) điện tử và lỗ trống trong siêu mạng GaAs/AlAs [39].



Hình 1.9. Siêu mạng loại I và loại II [39].

Theo phân loại của Esaki, cấu trúc mini vùng của siêu mạng có thể phân làm hai loại là loại I và loại II như mô tả trên Hình 1.9. Đối với cấu trúc lớp ghép loại I, đáy của vùng dẫn con và đỉnh của vùng hoá trị con được hình thành trong cùng một lớp bán dẫn. Hệ vật liệu điển hình cho dạng này là $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ như biểu diễn trên Hình 1.7. Cách tạo siêu mạng loại II được minh hoạ trên Hình 1.9b. Đối với dạng này, các vùng dẫn con và vùng hoá trị con xuất hiện trong cả không gian mạng thực và mạng đảo, và do đó, điện tử và lỗ trống bị giam cầm trong các lớp vật liệu khác nhau. Bằng chứng quang học của siêu mạng loại II được đưa ra lần đầu tiên bởi nhóm Dawson khi nghiên cứu giếng lượng tử $\text{Al}_{0,37}\text{Ga}_{0,63}\text{As}/\text{AlAs}$. Các siêu mạng hai thành phần GaAs/AlAs có tính chất khá thú vị bởi các cấu trúc loại I và loại II có thể được tạo ra bằng cách thay đổi độ dày của các lớp giếng và rào. Chẳng hạn đối với các siêu mạng đơn lớp $(\text{GaAs})_n-(\text{AlAs})_n$, sự chuyển đổi từ loại II sang loại I diễn ra khi $n = 12$ ($L_z = L_B = 34 \text{ nm}$) [93].



Hình 1.10. Siêu mạng được tạo bởi hai vật liệu $\text{C}_y\text{A}_{1-y}\text{B}/\text{AB}$.

Trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của SMBD hợp phần có cấu trúc zinc-blende. Đây là siêu mạng được tạo thành bởi sự sắp xếp xen kẽ tuần hoàn các HCBD zinc-blende hai thành phần ($\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) và ba thành phần ($\text{C}^{\text{III}}\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) với công thức tổng quát là $\text{C}_y\text{A}_{1-y}\text{B}/\text{AB}$ (Hình 1.10).

1.1.3. Một số ứng dụng của vật liệu bán dẫn

Vật liệu bán dẫn đóng vai trò then chốt trong cuộc cách mạng công nghiệp điện tử cũng như trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật và công nghiệp khác. Trong vài thập niên gần đây, những thành tựu trong nghiên cứu vật liệu bán dẫn đã dẫn đến sự

phát triển vượt trội của những linh kiện điện tử, vi điện tử và quang điện tử. Sự phát triển của các linh kiện bán dẫn như điốt, transistor, cảm biến và mạch tích hợp đã đem lại những thay đổi mạnh mẽ trong khoa học và công nghệ. Điốt phát quang được dùng trong công nghệ chiếu sáng như các nguồn sáng, màn hình quảng cáo và các đèn báo; transistor được sử dụng hầu hết trong các mạch khuếch đại tín hiệu như các vi mạch của loa điện, bộ khuếch đại, khuếch đại sóng trong các mạng viễn thông, điều khiển nhiệt trong các thiết bị báo cháy,... Các cảm biến được ứng dụng rộng rãi như cảm biến khí trong cảnh báo cháy nổ, cảm biến hồng ngoại trong an ninh, giám sát,... Các mạch tích hợp được sử dụng trong hầu hết các thiết bị như điện thoại di động, máy vi tính, đầu đọc đĩa CD,... Pin nhiệt điện bán dẫn dùng trong chế tạo các thiết bị làm lạnh sử dụng trong khoa học, y học,...

1.2. Một số phương pháp nghiên cứu chủ yếu

Ngày nay, bán dẫn là vật liệu thiết yếu có mặt hầu như trong tất cả các thiết bị điện tử phục vụ cho cuộc sống hằng ngày. Vì vậy, số lượng các nghiên cứu về các tính chất vật lý của bán dẫn cũng không ngừng phát triển. Các phương pháp nghiên cứu về bán dẫn nhờ đó cũng tăng lên. Dưới đây, chúng tôi liệt kê một số phương pháp nghiên cứu chính thường được sử dụng trong nghiên cứu các tính chất điện tử, nhiệt động và cơ học của vật liệu bán dẫn.

1.2.1. Phương pháp mô phỏng và mô hình hoá

1.2.1.1. Phương pháp *ab initio*

Phương pháp *ab initio* hay còn gọi là phương pháp các nguyên lý đầu tiên. Phương pháp này dựa trên các định luật cơ học lượng tử để giải phương trình Schrödinger cho hệ nhiều điện tử với các thông số đầu vào là các hằng số vật lý cơ bản và phương pháp không sử dụng bất kì một thông số thực nghiệm nào. Chú ý rằng, phương pháp *ab initio* chỉ cho ta nghiệm gần đúng có thể chấp nhận được của phương trình Schrödinger. Với sự phát triển của phần cứng máy tính, phương pháp này có nhiều triển vọng và được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu và tiên đoán các tính chất của vật liệu, đặc biệt là trong lĩnh vực trí tuệ nhân tạo. Tuy vậy, cho đến nay, do sự phức tạp trong tính toán, phương pháp *ab initio* hầu như chỉ mới

dừng lại ở việc áp dụng cho các hệ nhỏ chứa từ vài chục đến vài trăm nguyên tử.

Phần lớn các tính toán của phương pháp *ab initio* dựa trên cơ sở lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density functional theory – DFT) [21, 58], các phép gần đúng thường được sử dụng trong phương pháp này như gần đúng mật độ địa phương (Local density approximation – LDA) [62], gần đúng gradient suy rộng (Generalized gradient approximation – GGA) [78] và gần đúng sóng phẳng giả thế (Pseudo-potential plane wave – PPPW) [110, 111].

Trong công trình [112], sử dụng phần mềm CALYPSO, Yang và cộng sự đã tìm ra bốn pha cấu trúc mới, chưa được tổng hợp bằng thực nghiệm, của hợp chất bán dẫn AlN. Các pha cấu trúc mới này của AlN là *Pmn21*-AlN, *Pbam*-AlN, *Pbca*-AlN và *Cmcm*-AlN. Tiếp đó, sử dụng phương pháp *ab initio* trên cơ sở DFT với các gần đúng LDA và GGA-PBE trong mã CASTEP [89], nhóm tác giả đã nghiên cứu chi tiết các thông tin cấu trúc, các tính chất đàn hồi, nhiệt động, điện tử và quang học của bốn pha cấu trúc. Các tính chất điện tử và quang học của các pha AlN được phân tích dựa trên mô hình phiếm hàm mật độ tự do một tham số, trong đó năng lượng cắt và số điểm k là các tham số chính có ảnh hưởng đến sự chính xác của kết quả tính toán.

Sự bền vững cơ học của các pha cấu trúc được các tác giả chứng minh thông qua giới hạn bền vững cơ học sau [77]

Đối với hệ lập phương

$$C_{ii} > 0 \ (i = 1, 4); \ C_{11} > |C_{12}|; \ C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (1.2)$$

Đối với hệ tam giác

$$C_{11} > |C_{12}|; \ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2; \ (C_{11} - C_{12})C_{44} > 2C_{14}^2. \quad (1.3)$$

Đối với hệ trực giao

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 \ (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6); \ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0. \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0; \ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0. \\ \left[(C_{11} + C_{22} + C_{33} - 2C_{13}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \right] > 0. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Trong các biểu thức trên, C_{ij} là các hằng số đàn hồi của vật liệu và được tính toán bằng phương pháp kéo – nén [77].

Một kết quả nghiên cứu tương tự cũng được nhóm của Liu và cộng sự công bố đối với hợp chất AIP [67]. Trong công trình này, sử dụng phần mềm CALYPSO nhóm tác giả đã chỉ ra ba pha cấu trúc mới của AIP ở áp suất cao. Các pha mới này là (1) pha cấu trúc đối xứng $I\bar{4}3d$ (cI24-AIP) ở áp suất 55.2 GPa, (2) pha cấu trúc đối xứng $R\bar{3}m$ (hR18-AIP) ở 9.9 GPa và (3) pha cấu trúc đối xứng C222 (oC12-AIP) tại 20.6 GPa. Dựa trên tính toán của phương pháp *ab initio*, nhóm tác giả đã xác định được các hằng số đàn hồi độc lập và phổ tán sắc phonon. Từ đó chứng minh được tính bền vững cơ học và động lực của các pha cấu trúc mới. Nhóm tác giả cũng chỉ ra rằng, những pha cấu trúc mới của AIP có độ cứng cao hơn NiAs-AIP, và pha oC12-AIP có độ cứng lớn nhất với giá trị là 7.9 GPa. Các tính toán về cấu trúc vùng năng lượng cho thấy, NiAs-AIP và hR18-AIP có độ dẫn điện. Ngoài ra, các pha wz-, zb- và oC12-AIP có tính chất bán dẫn với khe năng lượng gián tiếp; cấu trúc cI24-AIP có tính chất bán dẫn với khe năng lượng trực tiếp. Khi áp suất tăng, khe năng lượng của các pha cấu trúc của AIP đều giảm cho đến khi các pha này trở thành kim loại ở một áp suất tới hạn nào đó.

Phương pháp *ab initio* cũng được ứng dụng nhiều trong nghiên cứu các bán dẫn ba thành phần như $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ [13], $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ [14], $\text{Ga}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ [116], $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ [69], $\text{AlAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ [28],... Trong công trình [69], dựa trên các tính toán của DFT trong các gần đúng GGA và LDA và sử dụng phương pháp PPPW, các tính chất về cấu trúc, cơ học, dị hướng đàn hồi của hợp chất $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ đã được nhóm tác giả nghiên cứu một cách hệ thống. Kết quả về hằng số mạng, khe năng lượng, các hằng số đàn hồi và môđun đàn hồi phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm. Cấu trúc vùng năng lượng mô tả bằng CASTEP chỉ ra rằng, các bán dẫn này có khe năng lượng trực tiếp với các thành phần boron $x = 0.25, 0.50$ và 0.75 . Ngoài ra, nhóm tác giả cũng xác định được nhiệt độ Debye (tăng từ 546 K lên 1078 K khi thay đổi thành phần x của boron) cũng như các vận tốc sóng âm của $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ từ kết quả của các môđun đàn hồi. Đồng thời, nhóm tác giả cũng lí giải sự dị hướng đàn hồi từ việc xây dựng bề mặt ba chiều của vật liệu. Bằng việc tính tỉ số của môđun đàn hồi và môđun trượt, nhóm tác giả chỉ ra rằng, hợp chất $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) là khá giòn.

Ngoài ra, các tính chất điện tử của các hợp chất $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ và $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (bao gồm cấu trúc vùng năng lượng hiệu dụng, mật độ trạng thái, khối lượng hiệu dụng) cũng được nghiên cứu chi tiết trên cơ sở phương pháp *ab initio* với cách tiếp cận siêu tế bào bởi Abdollahi và cộng sự [13, 14]. Nhóm tác giả đã sử dụng thể tương tác trao đổi được hiệu chỉnh Becke–Johnson kết hợp với thành phần tương quan trong cả LDA và M06 của phiếm hàm Minnesota để thu được thông tin chính xác về cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu. Cấu trúc vùng năng lượng hiệu dụng của các hợp kim được tính toán thông qua cách tiếp cận trọng số phổ và từ đó xác định được sự phụ thuộc của khe năng lượng và khối lượng hiệu dụng vào nồng độ thành phần. Kết quả tính toán của khe năng lượng và thừa số uốn cong trong các trường hợp bán dẫn trực tiếp và gián tiếp đều phù hợp khá tốt với số liệu thực nghiệm. Nhóm tác giả cũng chỉ ra rằng, giao điểm $(\Gamma - \Gamma)$ (khe năng lượng trực tiếp) và $(\Gamma - x)$ (khe năng lượng gián tiếp) của các hợp chất $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ và $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ tương ứng tại $x = 0.48$ và $x = 0.46$. Hơn thế, Abdollahi và cộng sự cũng cho thấy, sự kết hợp giữa thể tương tác trao đổi được hiệu chỉnh Becke–Johnson và thể tương quan M06 có thể được sử dụng để tính toán chính xác cấu trúc vùng năng lượng của các bán dẫn hai thành phần GaP, GaAs, AlP, InP cũng như các hợp chất của chúng.

Trong quá trình tính toán, phương pháp *ab initio* cũng bộc lộ rõ những ưu điểm và hạn chế. *Ab initio* có nhiều ưu điểm như các lực giữa các nguyên tử, các vector riêng và các trị riêng của điện tử tạo ra thường rất chính xác; *ab initio* có khả năng nghiên cứu các pha vật liệu khác nhau và có thể sử dụng để mô hình hoá các môi trường liên kết phức tạp và các chất rắn vô định hình. Ngoài ra, do quá trình tính toán sử dụng các giả thể thích hợp nên có thể sử dụng phương pháp này để nghiên cứu nhiều loại tinh thể khác nhau. Bên cạnh những ưu điểm đó, phương pháp *ab initio* cũng có một số hạn chế như số liệu tính toán chỉ phù hợp tốt ở vùng nhiệt độ thấp và áp suất thấp khi các đóng góp phi điều hoà của dao động mạng là nhỏ. Ngoài ra, phương pháp *ab initio* chỉ thích hợp với các hệ nhỏ và có cấu trúc đơn giản. Khi số lượng nguyên tử tăng lên, đòi hỏi máy tính phải có cấu hình mạnh và tài nguyên hệ thống lớn.

Để khắc phục những hạn chế của phương pháp *ab initio*, người ta đưa ra một phương pháp mới để có thể nghiên cứu những hệ quy mô lớn và đòi hỏi ít tính toán hơn, đó là phương pháp hàm Hamilton liên kết chặt [48]. Trong quá trình tính toán, phương pháp này thường sử dụng kỹ thuật làm khớp, vì vậy mặc dù có hiệu quả tính toán cao hơn nhiều so với phương pháp *ab initio* nhưng phương pháp này vẫn tồn tại những nhược điểm, chẳng hạn như: Quá trình tính toán phải phụ thuộc vào việc làm khớp với số liệu thực nghiệm; Số hạng năng lượng đầy chỉ có thể xác định bằng một công thức kinh nghiệm và cần phải giải ít nhất một bài toán trị riêng hoặc vector riêng của ma trận trên từng bước của mô phỏng động lực học phân tử và chính điều này làm giảm khả năng ứng dụng của phương pháp.

1.2.1.2. Các phương pháp mô hình hoá trên máy tính

Năm 1932, Zachariasen [113] đưa ra mô hình cấu trúc của bán dẫn tứ giác vô định hình được gọi là *mạng ngẫu nhiên liên tục (CRN)*. Tiếp theo, đến năm 1971, Polk [79] cũng đã xây dựng mô hình CRN cơ học để phản ánh tô pô chung của các chất bán dẫn vô định hình nhưng không chú trọng về mặt vật lý. *Phương pháp mở rộng liên kết* của Wooten, Winer và Weaire (WWW) ra đời năm 1985 đã cho phép khắc phục các nhược điểm trên và đã tạo ra các mô hình CRN có chất lượng cao [31, 109]. Tuy nhiên, phương pháp này vẫn tồn tại một số hạn chế như: Sau một số lớn các chuyên vị liên kết thì hệ vẫn bị ảnh hưởng bởi cấu hình trạng thái ban đầu là tinh thể. Đối với mô hình trong [109], bề rộng phân bố góc liên kết lớn hơn so với giá trị thực nghiệm.

1.2.1.3. Phương pháp mô phỏng Monte-Carlo

Phương pháp Monte-Carlo là một lớp các giải thuật tính toán dựa trên việc lặp lại các mẫu ngẫu nhiên để thu được kết quả. Trong các bài toán vật lý, phương pháp mô phỏng Monte-Carlo (Monte-Carlo simulation – MCS) được sử dụng hiệu quả trong nghiên cứu các hệ với nhiều bậc tự do như chất lỏng, các hệ mất trật tự, vật rắn liên kết mạnh và các cấu trúc di động. Một số ứng dụng của MCS trong các lĩnh vực khác như xác định độ rủi ro trong kinh doanh hay tính tích phân xác định nhiều

chiều với các điều kiện biên phức tạp trong giải tích. Về nguyên tắc, MCS có thể giải quyết được bất kì bài toán nào có liên quan đến xác suất. Ý tưởng chủ đạo của MCS là sử dụng “các biến số ngẫu nhiên” để mô tả các quá trình ngẫu nhiên qua một số các bước ngẫu nhiên. Theo quy luật số lớn, các tích phân được mô tả bởi các giá trị kì vọng của các biến ngẫu nhiên có thể được ước lượng bằng giá trị trung bình của các mẫu độc lập của biến.

Ngoài việc cho phép sử dụng các thế thực, MCS còn cung cấp một tập hợp của các cấu hình phân bố cho các hệ thống kê khác nhau. Thông thường, các phân bố thống kê này không có dạng giải tích rõ ràng vì sự phức tạp của các hệ nghiên cứu. Với lợi thế có thể xác định được các tích phân thống kê mà không phải sử dụng bất cứ giả thiết nào, MCS cho phép lựa chọn nhiều dạng thế tương tác (giữa các nguyên tử) khác nhau cũng như có khả năng nghiên cứu bằng số những bài toán phức tạp khác như tính chất của các tinh thể phi điều hoà mạnh. Ngoài ra, MCS còn được kết hợp với kĩ thuật tích phân đường Feynman (Path-integral Monte-Carlo) [49, 91] cho phép nghiên cứu các hệ vật liệu với các hiệu ứng phi điều hoà ở nhiệt độ cao cũng như các hiệu ứng lượng tử ở nhiệt độ thấp.

Trong công trình [81], Rathi và cộng sự đã sử dụng mô hình thế Abell–Tersoff [80] với các tham số được tối ưu hoá để nghiên cứu các thông tin cấu trúc và một số tính chất nhiệt động của các HCBD hai thành phần III–V (Al, Ga, In)–(N, P, As, Sb) có cấu trúc zinc-blende bằng MCS. Quá trình mô phỏng được nhóm tác giả thực hiện trong điều kiện đẳng áp – đẳng nhiệt (N, P, T) với số nguyên tử N, áp suất P và nhiệt độ T được giữ cố định trong khi đó thay đổi thể tích V của hộp mô phỏng. Những tính chất của HCBD hai thành phần III–V (Al, Ga, In)–(N, P, As, Sb) có cấu trúc zinc-blende được dự đoán bao gồm hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, bán kính của quả cầu phối vị thứ nhất (khoảng cách lân cận gần nhất) và bán kính của quả cầu phối vị thứ hai cũng như các góc liên kết giữa các nguyên tử ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Kết quả mô phỏng phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm. Tại áp suất 1 bar và nhiệt độ 300 K, các HCBD này thể hiện sự sai lệch đáng kể so với cấu trúc tứ diện hoàn hảo. Mô hình thế Abell–Tersoff có dạng tương tự thế Morse với các

thành phần hút và đẩy nhưng có thêm số hạng nhiễu hạt. Đó là một hàm của độ dài và góc liên kết và hàm này đặc trưng cho tương tác của các nguyên tử lân cận.

Cách thức kết hợp MCS và mô hình thế Tersoff này được thực hiện tiên phong bởi Kelires và cộng sự [30, 61, 103, 104]. Nhóm của Kelires nghiên cứu sự phụ thuộc nồng độ thành phần đến hằng số mạng của bán dẫn $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_{1-x}\text{C}_y$ và độ dài liên kết đối với bán dẫn $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Kelires đã phát triển kĩ thuật MCS để nghiên cứu các hệ hợp kim nhóm IV khi phương pháp mô phỏng động học phân tử không đạt được trạng thái cân bằng trong một khoảng thời gian tính toán. Kĩ thuật MCS này cho kết quả khá tốt với các hệ hợp kim như các cấu trúc ghép InAs/GaAs [64], trong đó có yêu cầu về điều kiện cân bằng thành phần. Điều này không thể thực hiện với kĩ thuật mô phỏng động học phân tử. Ngoài ra, Adhikari và Kumar [17] đã sử dụng MCS và thế Tersoff để tính toán các tính chất nhiệt của GaAs và InAs. Bên cạnh đó, bằng cách kết hợp MCS với thế trường lực hoá trị, Adhikari [18], Sikder và cộng sự [92] cũng đã xác định được một số thông tin cấu trúc (hằng số mạng, độ dài liên kết, góc liên kết) của một số HCBĐ ba thành phần như $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$; $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$; $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$,...

Tuy có nhiều ưu điểm, nhưng MCS lại có hạn chế là không thể sử dụng để xác định các đại lượng phụ thuộc thời gian do các tham số không liên quan đến thang đo thời gian. Kết quả mà chúng ta thu được theo phương pháp này phản ánh thông tin về “hệ mẫu” do chúng ta xây dựng. Thông tin sẽ chính xác nếu chúng ta loại trừ được các sai số thống kê. Sai số này càng nhỏ nếu có đủ thời gian chạy máy để xử lí các dữ kiện ban đầu đưa vào. Một điều cần chú ý nữa là các tính chất nhiệt động xác định bằng MCS sẽ bị lệch khỏi giá trị của hệ thực và độ lệch này phụ thuộc giá trị tổng số hạt N . Độ lệch tương đối tỉ lệ với tỉ số $1/N$.

1.2.1.4. Phương pháp động lực học phân tử

Phương pháp động lực học phân tử (Molecular dynamics – MD) là một phương pháp mô phỏng máy tính được sử dụng trong nghiên cứu chuyển động của các nguyên tử và phân tử. Nói cách khác, đây là dạng bài toán mô phỏng N hạt khi các

hạt chuyển động tuân theo định luật cơ học cổ điển Newton. Các nguyên tử và phân tử được cho tương tác với nhau trong một khoảng thời gian cố định và từ đó cho thông tin về sự tiến triển động lực học của hệ. Thông thường quỹ đạo của các hạt được xác định bằng cách giải số các phương trình chuyển động Newton, trong đó lực tương tác giữa các hạt và thế năng của chúng được xác định bởi thế tương tác nguyên tử và trường lực cơ học phân tử. Vận tốc chuyển động của các hạt được xác định bằng thuật toán Verlet theo bước thời gian dt . Sự dịch chuyển của các hạt được lặp đi lặp lại nhiều lần cho đến khi hệ tiến đến trạng thái cân bằng. Khi đó, ta sẽ thu được thông tin về các tính chất vật lý của hệ. Phương pháp này ban đầu được phát triển trong lĩnh vực vật lý lý thuyết nhưng ngày nay, nó được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác như hoá lý, khoa học vật liệu và mô phỏng các phân tử sinh học.

Sử dụng phương pháp MD kết hợp với thế tương tác ba hạt thực nghiệm Tersoff, Goumri-Said và cộng sự đã dự đoán các thông tin cấu trúc và tính chất nhiệt động của bán dẫn hai thành phần AlN với các cấu trúc zinc-blende và rock-salt [38]. Giá trị của môđun nén khối và các hằng số đàn hồi tính toán thu được phù hợp tốt với các số liệu thực nghiệm. Nhóm tác giả cũng đã dự đoán các tính chất nhiệt động của pha zinc-blende AlN ở áp suất cao như nhiệt độ Debye, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt dung riêng và hệ số dẫn nở nhiệt.

Đối với HCBĐ ba thành phần, sử dụng mô hình thế tương tác Tersoff hiệu chỉnh, Branicio và cộng sự đã tiến hành mô phỏng MD để nghiên cứu các tính chất cấu trúc, cơ học và dao động của hợp kim $Ga_{1-x}In_xAs$ trong cả hai trường hợp tinh thể và vô định hình [24, 25]. Đối với pha tinh thể $Ga_{1-x}In_xAs$, nhóm tác giả đã chỉ ra rằng: (i) Các độ dài liên kết Ga–As và In–As thay đổi rất nhỏ theo thành phần x của In, trong khi, các hằng số đàn hồi phụ thuộc phi tuyến vào x ; (ii) Hàm phân bố lân cận gần nhất cation – cation có một đỉnh rộng và (iii) Có hai giá trị khoảng cách lân cận gần nhất As–As trong mạng con anion As. Những kết quả thu được từ mô phỏng MD này của nhóm tác giả phù hợp tốt với các dữ liệu thực nghiệm (cấu trúc tinh thể phổ hấp thụ tia X mở rộng (Extended X-ray Absorption Fine Structure – EXAFS) và nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD) năng lượng cao) và các giá trị

tính toán từ mô phỏng MD từ các nguyên lý đầu tiên. Giá trị thu được của hằng số mạng có sai số nhỏ hơn 0.18% so với định luật Vegard. Hàm mật độ trạng thái phonon thu được cho thấy, trạng thái hai mode của các phonon quang cao tần có các đỉnh gần với GaAs và InAs. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với số liệu phép đo Raman gần đây [24, 25]. Đối với pha vô định hình của $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, kết quả mô phỏng cho thấy: (i) Hàm phân bố lân cận gần nhất cation – anion phân tách rõ ràng thành các đỉnh As–Ga và As–In như trong trường hợp pha tinh thể; (ii) Hàm phân bố lân cận gần nhất cation – cation tương tự như pha tinh thể và (iii) Hàm phân bố As–As khác so với pha tinh thể ở chỗ chỉ có một giá trị khoảng cách lân cận gần nhất.

Ưu điểm của phương pháp MD là có thể nghiên cứu chuyển động của một tập hợp các nguyên tử theo thời gian và xác định được ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất đến các tính chất hoá lý của chúng. Một số các tính chất vật lý như tính chất cấu trúc địa phương, nhiệt động, cơ học, khuếch tán,... được dễ dàng khảo sát bằng phương pháp MD và kết quả thu được tương đối phù hợp với thực nghiệm. Tuy vậy, vì hệ chứa một số lớn nguyên tử và phân tử nên chúng ta không thể xác định các tính chất của hệ phức tạp bằng các biểu thức giải tích tường minh. Mô phỏng MD giải quyết vấn đề này bằng cách sử dụng các phương pháp số. Tuy nhiên, các chương trình mô phỏng MD không có điều kiện ràng buộc về mặt toán học nên có thể sinh ra những sai số tích lũy dần trong các tích phân số. Có thể giảm thiểu những sai số này bằng cách lựa chọn thuật toán và các tham số đầu vào phù hợp nhưng vẫn không thể hoàn toàn loại trừ được chúng.

1.2.2. Phương pháp thống kê mômen

Phương pháp thống kê mômen (PPTKMM) là phương pháp lý thuyết được nhóm tác giả N. Tãng và V.V. Hùng [7, 9] phát triển trên cơ sở của cơ học thống kê. Trong PPTKMM, các mômen (các trung bình thống kê) cấp cao được biểu diễn thông qua các mômen cấp thấp hơn nhờ các công thức truy chứng. PPTKMM đã được nhóm tác giả V.V. Hùng và cộng sự áp dụng, phát triển để nghiên cứu các tính chất nhiệt động, cơ học cho nhiều loại vật liệu khác nhau. Kết quả thu được đã được nhóm tác giả công bố trên các tạp chí khoa học trong nước và nước ngoài [50, 51,

52, 53, 54, 99, 100, 101]. Áp dụng PPTKMM để nghiên cứu các tinh thể LPTD và LPTK, nhóm tác giả đã xác định được các biểu thức của độ dãn, năng lượng tự do Helmholtz và phương trình trạng thái của tinh thể [7]. Từ kết quả này, sử dụng các mối quan hệ nhiệt động lực học, nhóm tác giả đã xây dựng được các biểu thức giải tích tường minh của hệ số dẫn nở nhiệt, các nhiệt dung riêng đẳng tích và đẳng áp, các hệ số nén đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, các môđun đàn hồi (môđun nén khối, môđun Young, môđun trượt) và các hằng số đàn hồi. PPTKMM có ưu điểm là có kể đến các hiệu ứng lượng tử, hiệu ứng phi điều hoà và tương quan của các dao động mạng. Điều này cho phép PPTKMM có thể được áp dụng để giải các bài toán cơ nhiệt trong một vùng rộng của nhiệt độ và áp suất. Trong những năm gần đây, PPTKMM tiếp tục được mở rộng và phát triển trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi, nhiệt độ nóng chảy,... của các vật liệu khối (kim loại Fe, Ni, W,...[12], hợp kim [2], vật liệu cấu trúc Fluorite [11]; bán dẫn tinh khiết có cấu trúc kim cương Ge, Si [3] và bán dẫn hai thành phần có cấu trúc zinc-blende GaAs, InAs, InP, AlP,...[3]) cũng như các màng mỏng kim loại (Ni, Au, Al) [32] ở áp suất không cũng như khi có kể đến ảnh hưởng của áp suất. Các kết quả nghiên cứu lý thuyết bằng PPTKMM về cơ bản cho kết quả khá phù hợp với các số liệu thực nghiệm thu thập được. Trong các chương tiếp theo chúng tôi sẽ trình bày chi tiết PPTKMM trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi áp dụng cho bán dẫn có cấu trúc zinc-blende hai thành phần, ba thành phần và SMBD.

Như vậy, các phương pháp trong nghiên cứu tính chất cơ học và nhiệt động của bán dẫn (như phương pháp *ab initio*, phương pháp liên kết chặt, phương pháp mô hình hoá trên máy tính,...) đều có những ưu điểm và hạn chế riêng như phụ thuộc vào việc làm khớp với số liệu thực nghiệm, không tính đến ảnh hưởng của hiệu ứng phi điều hoà,... Vì vậy, việc sử dụng những phương pháp này để nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn chưa thực sự có hiệu quả.

Kết luận Chương 1

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày tổng quan về bán dẫn, HCBD và SMBD, một số phương pháp nghiên cứu chủ yếu như phương pháp *ab initio*, phương pháp MD, phương pháp mô phỏng Monte-Carlo, PPTKMM,... và qua đó đánh giá được ưu, nhược điểm của từng phương pháp. Các ứng dụng của bán dẫn trong KHCN và đời sống cũng được chúng tôi thảo luận và từ đó chỉ ra ý nghĩa quan trọng của việc nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của vật liệu bán dẫn. Trong chương tiếp theo, chúng tôi sẽ trình bày chi tiết PPTKMM trong cơ học thống kê và một số kết quả quan trọng của PPTKMM nghiên cứu bán dẫn hai thành phần. Đây là phương pháp chính được chúng tôi sử dụng trong luận án để nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của HCBD đa thành phần và SMBD.

CHƯƠNG 2

PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔMEN TRONG NGHIÊN CỨU BÁN DẪN

Như chúng tôi đề cập ở chương trước, PPTKMM đã được sử dụng khá hiệu quả trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động, cơ học, đàn hồi của các vật liệu kim loại, hợp kim, tinh thể lượng tử cũng như bán dẫn. Trong chương này, trước tiên, chúng tôi sẽ giới thiệu cách thức tiếp cận và các công thức cơ bản của PPTKMM. Tiếp theo đó, chúng tôi sẽ trình bày những kết quả thu được trước đây bởi Vũ Văn Hùng và Phạm Thị Minh Hạnh khi áp dụng PPTKMM trong tính toán một số đại lượng nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn hai thành phần có cấu trúc zinc-blende [54].

2.1. Phương pháp thống kê mômen

2.1.1. Khái niệm mômen

Khái niệm mômen đã được đưa ra trong lý thuyết xác suất và trong vật lý thống kê. Cụ thể là:

Trong lý thuyết xác suất, mômen cấp m (còn gọi là mômen gốc) ($m \in \mathbb{N}$) của biến số q_1 được cho bởi

$$\langle q_1^m \rangle = \int_{(q_1, q_2, \dots, q_n)} \dots \int q_1^m \omega(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n, \quad (2.1)$$

trong đó q_1, q_2, \dots, q_n là tập hợp các biến số ngẫu nhiên tuân theo quy luật thống kê được mô tả bởi hàm phân bố $\omega(q_1, q_2, \dots, q_n)$. Hàm phân bố $\omega(q_1, q_2, \dots, q_n)$ phải thoả mãn điều kiện chuẩn hoá. Khi đó, mômen trung tâm cấp m được xác định bởi

$$\langle (q_1 - \langle q_1 \rangle)^m \rangle = \int \dots \int_{(q_1, q_2, \dots, q_n)} (q_1 - \langle q_1 \rangle)^m \omega(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 \dots dq_n. \quad (2.2)$$

Như vậy, đại lượng trung bình thống kê $\langle q \rangle$ chính là mômen cấp 1 và phương sai $\langle (q - \langle q \rangle)^2 \rangle$ là mômen trung tâm cấp 2. Về nguyên tắc, nếu biết hàm phân bố $\omega(q_1, q_2, \dots, q_n)$ thì chúng ta có thể xác định được các mômen đến cấp tùy ý.

Trong vật lí thống kê, các mômen được định nghĩa như sau:

$$\langle \hat{q}^m \rangle = \text{Tr}(\hat{q}^m \hat{\rho}), \quad (2.3)$$

$$\langle (\hat{q} - \langle \hat{q} \rangle)^m \rangle = \text{Tr}\{(\hat{q} - \langle \hat{q} \rangle)^m \hat{\rho}\}, \quad (2.4)$$

trong đó $\hat{\rho}$ là toán tử thống kê mô tả hệ lượng tử và tuân theo phương trình Liouville lượng tử:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (2.5)$$

ở đây, \hat{H} là toán tử Hamilton (Hamiltonian) của hệ, $[\dots, \dots]$ là dấu ngoặc Poisson lượng tử.

Như vậy, về nguyên tắc nếu biết dạng của toán tử thống kê $\hat{\rho}$ thì có thể tìm được các mômen. Tuy nhiên, ngay cả đối với các hệ cân bằng nhiệt động, khi đã biết dạng của toán tử $\hat{\rho}$ thì việc xác định chính xác các mômen cũng khá phức tạp. Để khắc phục khó khăn này, trong công trình [102], tác giả Nguyễn Tăng đã xây dựng các công thức truy chứng cho phép xác định mômen cấp cao qua các mômen cấp thấp hơn. Những công thức này đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của các tinh thể.

2.1.2. Các công thức cơ bản của phương pháp thống kê mômen

Xét một hệ lượng tử chịu tác dụng của các lực không đổi a_i theo hướng tọa độ suy rộng \hat{Q}_i . Khi đó, toán tử Hamilton của hệ có dạng

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum a_i \hat{Q}_i, \quad (2.6)$$

trong đó \hat{H}_0 là toán tử Hamilton của hệ khi không có ngoại lực tác dụng.

Dưới tác dụng của ngoại lực không đổi, hệ chuyển sang trạng thái cân bằng nhiệt động mới được mô tả bởi phân bố chính tắc với toán tử thống kê có dạng:

$$\hat{\rho} = \exp\left[\frac{\psi - \hat{H}}{\theta}\right], \quad (2.7)$$

trong đó ψ là năng lượng tự do Helmholtz của hệ, $\theta = k_B T$ với k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối của hệ.

Bằng một số phép biến đổi, trong công trình [102] tác giả đã thu được công thức tổng quát biểu thị mối liên hệ giữa toán tử \hat{F} bất kì, toán tử tọa độ \hat{Q}_k và toán tử Hamilton \hat{H}

$$\frac{1}{2} \left\langle [\hat{F}, \hat{Q}_k]_{\pm} \right\rangle_a - \langle \hat{F} \rangle_a \langle \hat{Q}_k \rangle_a = \theta \frac{\partial \langle \hat{F} \rangle_a}{\partial a_k} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_k} \right\rangle_a, \quad (2.8)$$

trong đó B_{2m} là hệ số Bernoulli và $\langle \dots \rangle_a$ biểu thị trung bình theo toán tử thống kê của hệ ứng với Hamiltonian \hat{H} .

Biểu thức (2.8) cho phép xác định sự tương quan giữa các toán tử \hat{F} và \hat{Q}_k . Muốn vậy, chúng ta cần phải biết các đại lượng $\langle \hat{F} \rangle_a$ và $\left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_k} \right\rangle_a$. Đại lượng $\langle \hat{F} \rangle_a$ có thể xác định từ điều kiện cân bằng của hệ, còn $\left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2n)}}{\partial a_k} \right\rangle_a$ được xác định từ các phương trình động lực học.

Trường hợp đặc biệt khi $\hat{F} = \hat{Q}_k$, ta có biểu thức phương sai của \hat{Q}_k

$$\left\langle (\hat{Q}_k - \langle \hat{Q}_k \rangle_a)^2 \right\rangle_a = \theta \frac{\partial \langle \hat{Q}_k \rangle_a}{\partial a_k} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{Q}_k^{(2m)}}{\partial a_k} \right\rangle_a. \quad (2.9)$$

Vì \hat{Q}_k không phụ thuộc tường minh vào a_k nên đối với hệ cổ điển, công thức (2.9) trở nên đơn giản

$$\left\langle (\hat{Q}_k - \langle \hat{Q}_k \rangle_a)^2 \right\rangle_a = \theta \frac{\partial \langle \hat{Q}_k \rangle_a}{\partial a_k}. \quad (2.10)$$

Biểu thức phương sai (2.10) là một công thức quen thuộc trong cơ học thống kê cổ điển.

Ngoài ra, công thức (2.8) còn cho chúng ta khả năng xác định hàm tương quan giữa \hat{F} và \hat{Q}_k đối với hệ ứng với toán tử Hamilton \hat{H}_0 khi không có ngoại lực tác

dụng

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\langle \left[\hat{F}, \hat{Q}_k \right]_+ \right\rangle - \langle \hat{F} \rangle \langle \hat{Q}_k \rangle = \\ & = \theta \left[\frac{\partial \langle \hat{F} \rangle_a}{\partial a_k} \right]_{a=0} - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left[\left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_k} \right\rangle_a \right]_{a=0}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

trong đó $\langle \dots \rangle$ biểu thị trung bình theo toán tử thống kê của hệ ứng với Hamilton \hat{H}_0 .

Trong công trình [102], các tác giả còn thu được biểu thức liên hệ giữa \hat{F} và $\hat{Q}_k^{(n)}$ như sau

$$\frac{1}{2} \left\langle \left[\hat{F}, \hat{Q}_k^{(n)} \right]_+ \right\rangle_a = (-1)^{n+1} \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m+n)}}{\partial a_k} \right\rangle_a. \quad (2.12)$$

Từ biểu thức (2.12), khi $\hat{F} = \hat{Q}_k = \frac{\partial \hat{Q}_k}{\partial a_k}$ và $n=1$, ta thu được hệ thức thăng

giáng của xung lượng

$$\left\langle \hat{Q}_k^2 \right\rangle_a = \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{Q}_k^{(2m+1)}}{\partial a_k} \right\rangle_a. \quad (2.13)$$

Nếu trong công thức (2.8) thay $\hat{F} = \hat{K}_n$ và đưa vào toán tử tương quan cấp n \hat{K}_n được định nghĩa bởi

$$\hat{K}_n = \frac{1}{2^{n-1}} \left[\dots \left[\hat{Q}_1, \hat{Q}_2 \right]_+ \hat{Q}_3 \right]_+ \dots \hat{Q}_n \right]_+, \quad (2.14)$$

thì chúng ta thu được công thức truy chứng đối với mômen cấp cao như sau

$$\left\langle \hat{K}_{n+1} \right\rangle_a = \left\langle \hat{K}_n \right\rangle_a \left\langle \hat{Q}_{n+1} \right\rangle_a + \theta \frac{\partial \langle \hat{K}_n \rangle_a}{\partial a_{n+1}} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{K}_n^{(2m)}}{\partial a_{n+1}} \right\rangle_a. \quad (2.15)$$

Đây là công thức tổng quát của mômen và nó cho phép xác định được mômen cấp cao thông qua các mômen cấp thấp hơn thậm chí có thể biểu diễn qua mômen cấp một. Đối với từng đối tượng nghiên cứu cụ thể có thể khai triển gần đúng tới

bậc phù hợp.

Xét một ví dụ đơn giản, khi $n = 1$, biểu thức (2.15) trở thành

$$\langle \hat{K}_2 \rangle_a = \langle \hat{K}_1 \rangle_a \langle \hat{Q}_2 \rangle_a + \theta \frac{\partial \langle \hat{K}_1 \rangle_a}{\partial a_2} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{K}_n^{(2m)}}{\partial a_2} \right\rangle_a,$$

trong đó

$$\langle \hat{K}_2 \rangle_a = \frac{1}{2} \langle [\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]_+ \rangle_a = \frac{1}{2} (\langle \hat{Q}_1 \hat{Q}_2 \rangle_a + \langle \hat{Q}_2 \hat{Q}_1 \rangle_a).$$

Theo công thức (2.8), ta có:

$$\frac{1}{2} \langle [\hat{Q}_1, \hat{Q}_2]_+ \rangle_a = \langle \hat{Q}_1 \rangle_a \langle \hat{Q}_2 \rangle_a + \theta \frac{\partial \langle \hat{Q}_1 \rangle_a}{\partial a_2} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{Q}_1^{(2m)}}{\partial a_2} \right\rangle_a.$$

Khi $\hat{Q}_1 = \hat{Q}_2 \equiv \hat{Q}$, ta thu được

$$\langle \hat{Q}^2 \rangle_a = \langle \hat{Q} \rangle_a^2 + \theta \frac{\partial \langle \hat{Q} \rangle_a}{\partial a_2} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{Q}^{(2m)}}{\partial a_2} \right\rangle_a. \quad (2.16)$$

Đây chính là biểu thức cho phép xác định mômen góc cấp 2 của \hat{Q} thông qua mômen góc cấp 1 và các đạo hàm của nó.

2.1.3. Công thức tổng quát tính năng lượng tự do

Trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động của vật liệu, năng lượng tự do Helmholtz ψ đóng vai trò hết sức quan trọng. Từ năng lượng tự do ψ ta có thể xác định được đầy đủ thông tin về các tính chất nhiệt động của hệ. Trong vật lí thống kê, năng lượng tự do ψ liên hệ với tổng thống kê Z bởi hệ thức [5, 8]:

$$\psi = -\theta \ln Z, \quad Z = \text{Tr} \left(e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} \right). \quad (2.17)$$

Tuy nhiên, việc tìm năng lượng tự do ψ không đơn giản. Thông thường, ta chỉ tìm được biểu thức chính xác của ψ đối với các hệ lí tưởng. Trong các trường hợp khác, năng lượng tự do ψ chỉ được xác định một cách gần đúng. Năng lượng tự do ψ có thể được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp biến

phân, phương pháp nhiễu loạn, phương pháp động lực mạng,... Trong khuôn khổ luận án này, chúng tôi sẽ trình bày công thức tổng quát tính năng lượng tự do của hệ bằng PPTKMM.

Xét một hệ lượng tử được đặc trưng bởi Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \alpha \hat{V}, \quad (2.18)$$

trong đó α là thông số, \hat{V} là toán tử Hermite tùy ý. Đối với hệ cân bằng nhiệt động, ta có:

$$\langle V \rangle_\alpha = -\frac{\partial \psi(\alpha)}{\partial \alpha}. \quad (2.19)$$

Thực hiện lấy tích phân ta thu được năng lượng tự do của hệ dưới dạng:

$$\psi(\alpha) = \psi_0 - \int_0^\alpha \langle V \rangle_\alpha d\alpha, \quad (2.20)$$

trong đó ψ_0 là năng lượng tự do của hệ ứng với Hamiltonian \hat{H}_0 coi như đã biết.

Sử dụng các công thức về mômen được trình bày trong phần trước, ta có thể tính được $\langle V \rangle_\alpha$. Kết hợp kết quả thu được với biểu thức (2.20), ta tính được năng lượng tự do $\psi(\alpha)$.

Nếu Hamiltonian \hat{H} của hệ có dạng phức tạp, thực hiện việc phân tách Hamiltonian \hat{H} dưới dạng

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_i \alpha_i \hat{V}_i, \quad (2.21)$$

sao cho $\hat{H}_0 - \alpha_1 \hat{V}_1 \gg \alpha_2 \hat{V}_2 \gg \alpha_3 \hat{V}_3 \gg \dots$,

Như vậy, nếu biết năng lượng tự do ψ_0 ứng với Hamiltonian \hat{H}_0 của hệ thì có thể tìm được năng lượng tự do ψ_1 ứng với Hamiltonian $\hat{H}_1 = \hat{H}_0 - \alpha_1 \hat{V}_1$. Sau đó, từ ψ_1 có thể tìm được năng lượng tự do ψ_2 ứng với Hamiltonian $\hat{H}_2 = \hat{H}_1 - \alpha_2 \hat{V}_2, \dots$ Cuối cùng, có thể tìm được năng lượng tự do ψ của hệ ứng với Hamiltonian $\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_i \alpha_i \hat{V}_i$.

2.2. Phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu bán dẫn

Ở phần này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả đã thu được trước đây khi áp dụng PPTKMM để nghiên cứu các tính chất nhiệt động của bán dẫn hai thành phần có cấu trúc zinc-blende [3]. Trong nghiên cứu bán dẫn, ngoài tương tác cặp là chủ yếu còn cần phải kể đến đóng góp của tương tác ba hạt. Các thế nhiều hạt thường được sử dụng trong nghiên cứu bán dẫn là thế Stillinger-Weber [96], thế Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller [33],... Giả thiết thế tương tác giữa hạt i (hạt chọn làm gốc) và hạt j là $\Phi_{ij}(r_i, r_j)$, thế năng tương tác giữa ba hạt i, j và k là $W_{ijk}(r_i, r_j, r_k)$ và tổng số hạt trong tinh thể bán dẫn là N . Khi đó, $\Phi_{ij}(r_i, r_j)$ và $W_{ijk}(r_i, r_j, r_k)$ sẽ có dạng tương ứng như sau:

* *Thế Stillinger-Weber [96]*

$$\Phi_{ij}(r_i, r_j) = \begin{cases} \varepsilon A \left[B \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-4} - 1 \right] \exp \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - b \right)^{-1} \right], & \frac{r_{ij}}{\sigma} < b \\ 0, & \frac{r_{ij}}{\sigma} \geq b \end{cases} \quad (2.22)$$

$$W_{ijk}(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon \lambda \exp \left[\gamma \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - b \right)^{-1} + \gamma \left(\frac{r_{ik}}{\sigma} - b \right)^{-1} \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \right], \quad (2.23)$$

trong đó r_{ij} và r_{ik} là các khoảng cách giữa các hạt i và j , i và k ; θ_{ijk} là góc giữa các liên kết r_{ij} và r_{ik} ; các thông số $A, B, b, \varepsilon, \lambda, \gamma, \sigma$ được làm khớp từ các tính chất cơ bản của vật liệu như năng lượng liên kết, hằng số mạng, các tính chất đàn hồi,....

* *Thế Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller [33]*

$$\Phi_{ij}(r_i, r_j) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^6 \right], \quad (2.24)$$

$$W_{ijk}(r_i, r_j, r_k) = Z \frac{(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij} r_{jk} r_{ki})^3}, \quad (2.25)$$

ở đây $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ là ba góc trong của tam giác được tạo bởi ba hạt i, j và k ; r_0 là

khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử ở trạng thái cân bằng; Z , ε là các thông số được xác định từ thực nghiệm.

Sử dụng phương pháp quả cầu phối vị, thế năng tương tác của tinh thể có thể viết dưới dạng

$$\varphi = \sum_i \varphi_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_{i,j < k} W_{ijk}(r_i, r_j, r_k), \quad (2.26)$$

trong đó

$$\varphi_i = \frac{1}{2} \sum_j \Phi_{ij}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_{j < k} W_{ijk}(r_i, r_j, r_k). \quad (2.27)$$

2.2.1. Độ dịch chuyển của nguyên tử khỏi nút mạng

Trong mạng tinh thể, ở nhiệt độ thấp, dao động mạng là nhỏ nên có thể bỏ qua các hiệu ứng phi điều hoà. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, các nguyên tử trong mạng tinh thể trở nên dao động mạnh, vì vậy cần tính đến ảnh hưởng phi điều hoà của dao động mạng. Trong phép gần đúng đến bậc 4, thế năng φ_i được khai triển theo độ dời u_i dưới dạng:

$$\begin{aligned} \varphi_i(\vec{r}_i + \vec{u}_i) &= \varphi_i^0(|\vec{r}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}} + \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{\text{eq}} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} + \\ &+ \frac{1}{24} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{\text{eq}} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

trong đó $\alpha, \beta, \gamma, \eta = x, y, z$; $\varphi_i^0(|\vec{r}_i|) = \varphi_i(|\vec{r}_i|)$ với r_i là vị trí cân bằng của nguyên tử thứ i .

Nếu nguyên tử thứ i còn chịu tác dụng của lực phụ không đổi a_β theo phương β thì ở trạng thái cân bằng nhiệt động, ta có phương trình

$$\begin{aligned}
& \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}} \langle u_{i\alpha} \rangle_a + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{\text{eq}} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a + \\
& + \frac{1}{6} \sum_{i,\alpha,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{\text{eq}} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a - a_\beta = 0.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Ở đây cần chú ý rằng, do tính đối xứng của tinh thể có cấu trúc zinc-blende, các đại lượng

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}}, \quad \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha}^2 \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}}, \quad \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha}^3} \right)_{\text{eq}}, \quad \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha}^3 \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}} \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha}^2 \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{\text{eq}},$$

trong đó $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ đều triệt tiêu.

Áp dụng công thức tổng quát của mômen (2.15), ta có thể biểu diễn các mômen cấp 2 $\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a$, mômen cấp 3 $\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a$ và mômen cấp 4 $\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} u_{i\tau} \rangle_a$ qua mômen cấp 1 như sau:

$$\begin{aligned}
\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a &= \langle u_{i\alpha} \rangle_a \langle u_{i\gamma} \rangle_a + \theta \frac{\partial \langle u_{i\alpha} \rangle_a}{\partial a_{i\gamma}} + \frac{\hbar}{2m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\theta}\right) - \frac{\theta}{m\omega^2}, \\
\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a &= \langle u_{i\alpha} \rangle_a \langle u_{i\gamma} \rangle_a \langle u_{i\eta} \rangle_a + 3\theta \langle u_{i\alpha} \rangle_a \frac{\partial \langle u_{i\gamma} \rangle_a}{\partial a_{i\eta}} + \theta^2 \frac{\partial^2 \langle u_{i\alpha} \rangle_a}{\partial a_{i\gamma} \partial a_{i\eta}} + \\
& + \frac{\hbar \langle u_{i\eta} \rangle_a}{2m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\theta}\right) - \frac{\theta \langle u_{i\eta} \rangle_a}{m\omega^2}, \\
\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} u_{i\tau} \rangle_a &= \langle u_{i\alpha} \rangle_a \langle u_{i\gamma} \rangle_a \langle u_{i\eta} \rangle_a \langle u_{i\tau} \rangle_a + 6\theta \langle u_{i\gamma} \rangle_a \langle u_{i\eta} \rangle_a \frac{\partial \langle u_{i\alpha} \rangle_a}{\partial a_{i\tau}} + \\
& + 4\theta^2 \langle u_{i\alpha} \rangle_a \frac{\partial^2 \langle u_{i\gamma} \rangle_a}{\partial a_{i\eta} \partial a_{i\tau}} + 3\theta^2 \left(\frac{\partial \langle u_{i\alpha} \rangle_a}{\partial a_{i\gamma}} \right)^2 \\
& + \theta^3 \frac{\partial^3 \langle u_{i\alpha} \rangle_a}{\partial a_{i\gamma} \partial a_{i\eta} \partial a_{i\tau}} - \theta \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)!} \left(\frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \langle u_{i\gamma} \rangle_a \langle u_{i\eta} \rangle_a \left\langle \frac{\partial u_{i\alpha}}{\partial a_{i\tau}} \right\rangle_a^{(2m)}.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Đặt

$$\begin{aligned}
k &= \left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} = m\omega^2, \\
\gamma &= \frac{1}{6} \left[\left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq} \right], \\
\beta &= \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right); \tag{2.31}
\end{aligned}$$

và

$$\langle u_{i\alpha} \rangle_a = \langle u_{i\beta} \rangle_a = \langle u_{i\gamma} \rangle_a = \langle u_{i\tau} \rangle_a \equiv y.$$

Thay (2.30) vào (2.29) và thực hiện phép đổi biến $y' = y + \frac{\beta}{3\gamma}$, ta thu được phương trình vi phân

$$\gamma y'^3 + 3\theta\gamma y' \frac{dy'}{da^*} + \gamma\theta^2 \frac{d^2 y'}{da^{*2}} + \frac{\gamma\theta}{k}(X-1)y' + Ky' - a^* = 0,$$

trong đó

$$\begin{aligned}
K &= k - \frac{\beta^2}{3\gamma}, \quad a^* = a - K^*, \\
K^* &= \frac{\beta k}{\gamma} \left[\frac{2\beta^2}{27\gamma k} - \frac{1}{3} + \frac{2\gamma\theta}{3k^2}(X-1) \right], \quad X = x \coth x \text{ với } x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}. \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Trước tiên, ta giải phương trình (2.32) trong giới hạn nhiệt độ thấp, khi $T \rightarrow 0$ K. Khi đó, ta có

$$\gamma y'^3 \ll \left(K + \frac{\hbar\omega\gamma}{2k} \right) y'.$$

Do đó, phương trình (2.32) được viết lại dưới dạng gần đúng

$$\gamma y'^3 + Ky' + \frac{\hbar\omega\gamma}{2k} y' - a^* = 0. \tag{2.33}$$

Phương trình này có nghiệm [54]:

$$y'_0 = B_1\theta(X-1) + B_2,$$

$$B_1 = \frac{\beta}{3k \left(k - \frac{\beta^2}{3\gamma} + \frac{\hbar\omega\gamma}{2k} \right)}; \quad B_2 = \frac{k}{\gamma} \left(\frac{1}{3} - \frac{2\beta^2}{27\gamma k} \right) B_1. \quad (2.34)$$

Ở giới hạn nhiệt độ cao sao cho $X = x \coth x \approx 1$, phương trình (2.32) được viết lại dưới dạng phương trình vi phân bậc hai [7]

$$\gamma \theta^2 \frac{d^2 y'}{da^{*2}} + 3\theta\gamma y' \frac{dy'}{da^*} + \gamma y'^3 + Ky' - a^* = 0. \quad (2.35)$$

Vì ngoại lực a là tùy ý và có giá trị nhỏ nên ta có thể tìm nghiệm gần đúng của phương trình (2.35) dưới dạng

$$y' = y'_0 + A_1 a^* + A_2 a^{*2} \quad (2.36)$$

với y'_0 được xác định bởi [7]

$$y'_0 \approx \sqrt{\frac{2\gamma\theta^2}{3K^3}} A, \quad (2.37)$$

với $A = a_1 + \frac{\gamma^2\theta^2}{K^4} a_2 + \frac{\gamma^3\theta^3}{K^6} a_3 + \frac{\gamma^4\theta^4}{K^8} a_4 + \frac{\gamma^5\theta^5}{K^{10}} a_5 + \frac{\gamma^6\theta^6}{K^{12}} a_6,$

$$a_1 = 1 + \frac{1}{2}X, \quad a_2 = \frac{13}{3} + \frac{47}{6}X + \frac{23}{6}X^2 + \frac{1}{2}X^3,$$

$$a_3 = -\left(\frac{25}{3} + \frac{121}{6}X + \frac{50}{3}X^2 + \frac{16}{3}X^3 + \frac{1}{2}X^4 \right),$$

$$a_4 = \frac{43}{3} + \frac{93}{2}X + \frac{169}{3}X^2 + \frac{83}{3}X^3 + \frac{22}{3}X^4 + \frac{1}{2}X^5,$$

$$a_5 = -\left(\frac{103}{3} + \frac{749}{6}X + \frac{363}{2}X^2 + \frac{391}{3}X^3 + \frac{148}{3}X^4 + \frac{53}{6}X^5 + \frac{1}{2}X^6 \right),$$

$$a_6 = 65 + \frac{561}{2}X + \frac{1489}{3}X^2 + \frac{927}{2}X^3 + \frac{733}{3}X^4 + \frac{145}{2}X^5 + \frac{31}{3}X^6 + \frac{1}{2}X^7.$$

Biểu thức của A_1 và A_2 trong (2.36) có dạng [52]

$$A_1 = \frac{1}{K} \left[1 + \frac{2\gamma^2\theta^2}{K^4} \left(1 + \frac{X}{2} \right) (1 + X) \right], \quad (2.38)$$

$$A_2 = \frac{1}{2Ky'_0} \left[\frac{1}{3K}(1-X) - \frac{1}{K} - \frac{y_0'^2}{\theta} \right]. \quad (2.39)$$

Như vậy, khi không có ngoại lực tác dụng, độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng ở nhiệt độ T được xác định bởi

$$\begin{aligned} y_0(T) &= y'|_{a=0} = y'|_{a^*=-K^*} - \frac{\beta}{3\gamma} \\ &= y'_0 - \frac{\beta}{3\gamma} + \frac{1}{K} \left(1 + \frac{6\gamma^2\theta^2}{K^4} \right) \left[1 - (X-1) \frac{2\gamma\theta}{k^2} - \frac{2\beta^2}{9\gamma k} \right] \frac{\beta k}{3\gamma}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Khi đó, khoảng cách lân cận gần nhất $a(T)$ giữa hai nguyên tử ở nhiệt độ T là

$$a(T) = a_0 + y_0(T), \quad (2.41)$$

trong đó, a_0 là khoảng lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử ở nhiệt độ 0 K. Đại lượng này có thể được xác định bằng cách giải phương trình trạng thái hoặc từ điều kiện cực tiểu của thế năng tương tác. Biết được khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử, ta dễ dàng xác định được hằng số mạng a_h của bán dẫn có cấu trúc zinc-blende theo công thức

$$a_h(T) = \frac{4}{\sqrt{3}} a(T). \quad (2.42)$$

2.2.2. Năng lượng tự do Helmholtz

Trong phép gần đúng bậc 4, thế năng tương tác giữa các hạt trong mạng tinh thể bán dẫn là

$$\begin{aligned} \varphi = \sum_i \left[\varphi_i^0(|\vec{r}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{\text{eq}} u_{i\alpha} u_{i\beta} + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{\text{eq}} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} + \right. \\ \left. + \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{\text{eq}} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} \right]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Đặt:

$$U_0 = \sum_i \varphi_i^0(|\vec{r}_i|), \quad \gamma_1 = \frac{1}{48} \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq}, \quad \gamma_2 = \frac{6}{48} \sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq}, \quad \gamma = 4(\gamma_1 + \gamma_2). \quad (2.44)$$

Từ đó, biểu thức thế năng tương tác trung bình của mạng tinh thể có dạng [3]:

$$\langle \varphi \rangle = U_0 + 3N \left\{ \frac{k}{2} \langle u^2 \rangle + \gamma_1 \langle u^4 \rangle + \gamma_2 \langle u^2 \rangle^2 + \frac{\beta}{3} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \rangle \right\}. \quad (2.45)$$

Để xác định năng lượng tự do ψ của tinh thể, thực hiện cách tính như được trình bày ở công thức (2.20). Tức là cần xác định các tích phân

$$\int_0^{\gamma_2} \langle u^2 \rangle^2 d\gamma_2; \quad \int_0^{\gamma_1} \langle u^4 \rangle d\gamma_1 \quad \text{và} \quad \int_0^{\beta} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \rangle d\beta. \quad (2.46)$$

Thay biểu thức của các mômen cấp 2, cấp 3 và cấp 4 trong (2.30) vào (2.46) và thực hiện lấy tích phân, thu được biểu thức gần đúng của năng lượng tự do đối với các tinh thể bán dẫn có cấu trúc zinc-blende như sau [3]:

$$\begin{aligned} \psi \approx & U_0 + \psi_0 + \frac{3N\theta^2}{k^2} \left\{ \gamma_2 X^2 - \frac{2\gamma_1}{3} \left(1 + \frac{X}{2} \right) \right\} + \\ & + 3N \frac{2\theta^3}{k^4} \left\{ \frac{4}{3} \gamma_2 X \left(1 + \frac{X}{2} \right) - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2) \left(1 + \frac{X}{2} \right) (1 + X) \right\} + \\ & + 3NM(k - K) \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^3} \right) \\ & + 3N\theta M \left\{ \left[\frac{3}{K} \left(\frac{k}{K} - 1 \right) + \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) (X - 1) \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} \right) - \frac{K\beta}{3\gamma} \right\} + \\ & + 3N\theta \left\{ \left[M^2 \left(\frac{-\beta^2 k K}{6\gamma^2} \right) \right] + \left[\left(\frac{k}{K^2} - \frac{1}{K} \right) + \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{3k} \right) (X - 1) \right] \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\} + \\ & + 3N\theta^2 \left\{ M^3 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} \right) + M \left(\frac{-2\beta^3 k^2}{9K^4 \gamma} \right) \right\} + \\ & + 3N\theta^2 \left\{ \frac{2}{K^3} a_1 \left[\left(\frac{3}{K} + \frac{1}{k} (X - 1) \right) \right] \left(\frac{-\beta^2 k}{18} \right) + M^2 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\text{với } U_0 = Nu_0, \psi_0 = 3N\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right], K = k - \frac{\beta^2}{3\gamma}, M = \left(\frac{2\gamma a_1}{3K^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Từ công thức (2.47) chúng ta có thể tính được năng lượng tự do của hệ ở nhiệt độ T nếu biết giá trị của các thông số $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma, \beta$ ở nhiệt độ T_0 (chẳng hạn chọn $T_0 = 0 \text{ K}$).

Nếu nhiệt độ T_0 gần với nhiệt độ T thì có thể xem dao động của hạt xung quanh vị trí cân bằng mới (trương ứng với T_0) là dao động điều hoà. Khi đó, năng lượng tự do của hệ có dạng như năng lượng tự do của hệ N dao động tử điều hoà, nghĩa là:

$$\psi \approx \psi_0 = 3N \left\{ \frac{u_0}{3} + \theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] \right\}, \quad (2.48)$$

trong đó u_0 là thế năng tương tác trung bình của một nguyên tử trong tinh thể. Khi sử dụng các biểu thức này cần lưu ý sự phụ thuộc nhiệt độ của các thông số $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma, \beta$ và u_0 .

2.2.3. Phương trình trạng thái

Phương trình trạng thái của bán dẫn zinc-blende được xác định từ mối liên hệ giữa áp suất P và năng lượng tự do ψ trong nhiệt động lực học dưới dạng

$$P = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial a} \right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial V} \right)_T. \quad (2.49)$$

Xét trong gần đúng điều hoà, biểu thức (2.49) có thể được viết lại dưới dạng:

$$P = - \frac{a}{3V} 3N \left[\frac{1}{3} \frac{\partial u_0}{\partial a} + \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial a} \right)_T \right] = - \frac{Na}{V} \left[\frac{1}{3} \frac{\partial u_0}{\partial a} + \theta x \coth x \cdot \frac{1}{2k} \cdot \frac{\partial k}{\partial a} \right],$$

hay:

$$Pv = -a \left[\frac{1}{3} \frac{\partial u_0}{\partial a} + \theta X \cdot \frac{1}{2k} \cdot \frac{\partial k}{\partial a} \right], \quad (2.50)$$

trong đó $v = \frac{V}{N}$ và V là thể tích của tinh thể.

Bằng cách giải trực tiếp phương trình trạng thái (2.50) chúng ta có thể xác định được khoảng cách lân cận gần nhất $a(P, T)$ giữa hai nguyên tử ở nhiệt độ T và áp

suất P . Tuy vậy, thông thường, để đơn giản về mặt tính toán ta thường giải phương trình (2.50) ở nhiệt độ 0 K. Khi đó, phương trình trạng thái có dạng đơn giản

$$Pv = -a \left[\frac{1}{3} \frac{\partial u_0}{\partial a} + \frac{\hbar \omega_0}{4k} \frac{\partial k}{\partial a} \right]. \quad (2.51)$$

Từ phương trình (2.51) tìm được khoảng cách lân cận gần nhất $a(P, 0)$ giữa hai nguyên tử ở áp suất P và nhiệt độ $T = 0$ K. Kết hợp với biểu thức độ dời nguyên tử (2.40), khoảng cách lân cận gần nhất $a(P, T)$ giữa các nguyên tử ở nhiệt độ T và áp suất P được xác định bởi

$$a(P, T) = a(P, 0) + y_0(P, T). \quad (2.52)$$

2.3. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn có cấu trúc zinc-blende

2.3.1. Tính chất nhiệt động

2.3.1.1. Hệ số nén đẳng nhiệt

Theo nhiệt động lực học, hệ số nén đẳng nhiệt được xác định bởi hệ thức

$$\chi_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (2.53)$$

trong đó V_0 là thể tích của hệ ở 0 K. Sử dụng mối quan hệ nhiệt động lực học áp

suất $P = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T = -\frac{a}{3V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a} \right)_T$, biểu thức (2.53) được viết lại dưới dạng

$$\chi_T = \frac{3 \left(\frac{a}{a_0} \right)^3}{2P + \frac{a^2}{3V} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T}, \quad (2.54)$$

trong đó $V = Nv$ với v là thể tích của một nguyên tử (đối với tinh thể có cấu trúc zinc-blende thì $v = \frac{8}{3\sqrt{3}} a^3$).

Trong gần đúng điều hoà, lấy đạo hàm bậc hai của năng lượng tự do Helmholtz

theo độ dời ta được

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2}\right)_T = 3N \left\{ \frac{1}{3} \frac{\partial^2 u_0}{\partial a^2} + \theta \left[\frac{X}{2k} \frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{4k^2} \left(\frac{\partial k}{\partial a}\right)^2 (X+Y) \right] \right\}, \quad (2.55)$$

trong đó $Y = \frac{x^2}{\sinh^2 x}$.

Nếu chọn $T_0 = T$ để tính các thông số thì có thể đơn giản hoá (2.55) thành:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2}\right)_T = 3N \left\{ \frac{1}{3} \frac{\partial^2 u_0}{\partial a_T^2} + \frac{\hbar \omega}{4k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a_T^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a_T}\right)^2 \right] \right\}. \quad (2.56)$$

Nếu tìm được khoảng lân cận gần nhất a_T theo biểu thức (2.41) thì có thể xác định được các thông số k , γ_1 , γ_2 , γ , β ở nhiệt độ T . Từ đó có thể tính được hệ số nén đẳng nhiệt theo biểu thức (2.54).

2.3.1.2. Hệ số dẫn nở nhiệt

Hệ số dẫn nở nhiệt tuyến tính được định nghĩa như sau:

$$\alpha = \frac{da}{dT} = \frac{k_B}{a_0} \frac{da}{d\theta}. \quad (2.57)$$

Theo nhiệt động lực học

$$\left(\frac{\partial a}{\partial \theta}\right)_P \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_a \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)_T = -1. \quad (2.58)$$

Do đó,

$$\alpha = \frac{k_B \chi_T}{3} \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V. \quad (2.59)$$

Mặt khác,

$$P = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{3V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a}\right)_T. \quad (2.60)$$

Sử dụng (2.60), hệ số dẫn nở nhiệt được viết lại như sau

$$\alpha = -\frac{k_B \chi_T}{3} \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \frac{a}{3V} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial a}\right). \quad (2.61)$$

Biểu thức (2.61) cho ta mối liên hệ giữa hệ số giãn nở nhiệt α và hệ số nén đẳng nhiệt χ_T . Từ biểu thức này, chúng ta có thể xác định được α khi biết χ_T và ngược lại.

2.3.1.3. Độ dịch chuyển trung bình bình phương

Để xây dựng biểu thức độ dịch chuyển trung bình bình phương (Mean-square displacement – MSD) của nguyên tử, chúng tôi sử dụng công thức truy chứng (2.15) về mối liên hệ giữa mômen cấp 1 và mômen cấp 2 như sau:

$$\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_p = \langle u_{i\alpha} \rangle_p \langle u_{i\gamma} \rangle_p + \theta \frac{\partial \langle u_{i\alpha} \rangle_p}{\partial a_\gamma} + \frac{\hbar \delta_{\alpha\gamma}}{2m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\theta}\right) - \frac{\theta \delta_{\alpha\gamma}}{m\omega^2}. \quad (2.62)$$

Do đó, biểu thức của MSD được xác định

$$\langle u_i^2 \rangle(T) = \langle u_i \rangle^2 + \theta A_1 + \frac{\theta}{k}(X-1), \quad (2.63)$$

ở đây, chú ý rằng $\langle u_i \rangle = y_0(T)$ là độ dời của nguyên tử khỏi nút mạng ở nhiệt độ T .

Ở giới hạn nhiệt độ cao, biểu thức MSD trở về dạng đơn giản

$$\langle u_i^2 \rangle = \frac{\theta}{k} + \frac{6\gamma^2\theta^3}{K^5} + \frac{2}{3} \frac{\gamma\theta^2}{K^3} A. \quad (2.64)$$

2.3.1.4. Năng lượng

Theo nhiệt động lực học, năng lượng của hệ vật liệu xác định từ phương trình Gibbs–Helmholtz

$$E = \psi - \theta \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right), \quad (2.65)$$

trong đó năng lượng tự do ψ có dạng như (2.47).

Thay biểu thức của ψ vào (2.65), chúng ta thu được năng lượng của tinh thể bán dẫn cấu trúc zinc-blende như sau [3]

$$\begin{aligned}
E \approx U_o + E_0 + \frac{3N\theta^2}{k^2} \left[\gamma_2 X^2 + \frac{\gamma_1}{3} (2+Y) - 2\gamma_2 XY \right] + \\
+ NM(k-K) \left(\frac{-\beta^3 k}{9\gamma^3} \right) \left[1 - \frac{(-X+Y)}{4a_1} \right] \\
- \frac{NM\theta}{4a_1} (-X+Y) \left\{ \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) \left[\frac{3k}{K} + (X-1) \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{9\gamma^2} \right) - \frac{K\beta}{\gamma} \right\} \\
- \frac{N\theta}{2K^2} (-X+Y) \left(\frac{-\beta^2 k}{3\gamma} \right) - N\theta \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) (-X+Y) \left(\frac{-\beta^3 k}{9\gamma^2} M + \frac{\beta^2}{6\gamma} \right),
\end{aligned} \tag{2.66}$$

trong đó, $E_0 = 3N\theta x \coth x = 3N\theta X$ là năng lượng của N dao động tử điều hoà.

2.3.1.5. Nhiệt dung đẳng tích

Nhiệt dung đẳng tích của tinh thể được xác định bởi:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

Từ biểu thức (2.66) của năng lượng ta tìm được:

$$\begin{aligned}
C_V \approx 3Nk_B \left\{ Y + \frac{2\theta}{k^2} \left[\left(2\gamma_2 + \frac{\gamma_1}{3} \right) XY + \frac{2\gamma_1}{3} - \gamma_2 (Y^2 + 2X^2Y) \right] \right\} + \\
+ \frac{NM}{2T} (k-K) \left[a_1 (2Y - X - XY) + \frac{1}{8} (X-Y)^2 \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{9\gamma^3 a_1^2} \right) + \\
+ Nk_B \left\{ \left[\frac{3k}{K} + (X-1) \right] \right\} \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) \left(\frac{-\beta^3 k}{9\gamma^2} \right) \\
\left[\frac{(X-Y)}{2} + \frac{1}{8a_1} (X-Y)^2 - \left(\frac{X}{2} - \frac{3Y}{2} + XY \right) \right] \frac{M}{2a_1} + \\
+ Nk_B \left(\frac{-1}{k} + \frac{1}{K} \right) (-X+Y) \left[(X-Y) - 4a_1 \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{36\gamma^2} \right) \left(\frac{2\gamma}{3K^3 a_1} \right)^{\frac{1}{2}} + \\
+ Nk_B \left[\left(-\frac{1}{k} + \frac{1}{K} \right) \frac{\beta}{3} + K \frac{M}{2a_1} \right] (X-1) Y \frac{\beta}{\gamma} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + Nk_B \left\{ \left[-\frac{1}{K^2} + \frac{2}{3} \left(\frac{\beta}{\gamma k} - \frac{\beta}{K\gamma} \right) M \right] \left(\frac{-\beta^2 k}{3\gamma} \right) Y (X-1) - \right. \\
& - \frac{M}{16a_1^2} \frac{K\beta}{\gamma} (X-Y)^2 \left. \right\} + Nk_B \theta \left\{ \left[2 + \frac{9}{4a_1} (-X+Y) \right] M^3 + \right. \\
& + \left[\frac{3}{16} \frac{M}{a_1^2} (X-Y)^2 \right] \left. \right\} \left(\frac{\beta^3 k}{9\gamma^2} \right) \left(\frac{k}{K} - 1 \right) + \\
& + Nk_B \theta \left\{ \frac{3}{4} \frac{M^3}{a_1} (X-3Y+2XY) \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \right\} \left(\frac{\beta^3 k}{9\gamma^2} \right) + \\
& + Nk_B \theta \left\{ 2a_1 \left[\frac{3}{K} + \frac{(X-1)}{k} + \frac{2\beta k M}{\gamma K a_1} \right] \right. \\
& + X(Y-1) \left[\frac{3}{K} + \frac{(2X+1)}{k} + \frac{\beta k M^3}{\gamma K a_1} \right] \left. \right\} \left(\frac{\beta^2 k}{3K^3} \right) \\
& + Nk_B \theta \left\{ (X-Y)^2 \left(4\beta - \frac{\beta^2 k^2 M}{2\gamma K a_1^2} \right) + \left(\frac{k}{K} - 1 \right) [-4a_1 + \beta X(1-Y)] \right\} \left(\frac{\beta}{12K^3} \right)
\end{aligned} \tag{2.67}$$

Trong gần đúng điều hòa, biểu thức (2.67) của nhiệt dung đẳng tích C_V có dạng đơn giản

$$\begin{aligned}
C_V \approx 3Nk_B \left[1 - \frac{2\theta}{k^2} (\gamma_1 - \gamma_2) + \frac{2}{27} \frac{\theta\beta^3 k}{\gamma^2} \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{2\gamma a_1}{3K^3} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \\
+ \frac{2}{3} Nk_B \left\{ \frac{\theta\beta^2 k}{\gamma K^4} \left[3\gamma a_1 + 2\beta k \left(\frac{2\gamma a_1}{3K^3} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{a_1 \theta \beta^2}{K^3} \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{2.68}$$

2.3.1.6. Nhiệt dung đẳng áp

Nhiệt dung đẳng áp C_P của tinh thể được xác định bởi

$$C_P = C_V + \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T}, \tag{2.69}$$

trong đó χ_T và C_V được xác định tương ứng theo các biểu thức (2.54) và (2.67).

2.3.1.7. Hệ số nén đoạn nhiệt

Hệ số nén đoạn nhiệt χ_S của tinh thể

$$\chi_S = \frac{C_V}{C_P} \chi_T. \quad (2.70)$$

2.3.2. Tính chất đàn hồi

Trong lý thuyết biến dạng, vật rắn được khảo sát như một môi trường liên tục. Trong quá trình biến dạng, mỗi nguyên tử của vật rắn sẽ dịch chuyển từ vị trí xác định này đến vị trí xác định khác và tạo nên sự biến dạng. Có hai kiểu biến dạng là *biến dạng đàn hồi* và *biến dạng phi đàn hồi* (biến dạng phi tuyến).

Biến dạng đàn hồi là kiểu biến dạng trong đó vật rắn thay đổi hình dạng dưới tác dụng của ngoại lực (thường là nhỏ) và sau khi dừng tác dụng lực, vật trở lại hình dạng và kích thước ban đầu.

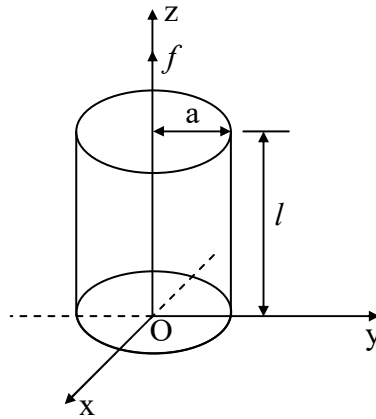
Khi ta tiếp tục tăng ngoại lực tác dụng lên vật rắn đến một giá trị nào đó thì các nguyên tử trong vật dịch chuyển sang vị trí mới ổn định và không thể trở về vị trí cũ khi dừng tác dụng của ngoại lực (tức là vật thay đổi về hình dạng và kích thước). Biến dạng này được gọi là *biến dạng phi đàn hồi*.

Nếu giả thiết trạng thái ban đầu của vật là trạng thái tự nhiên và trong vật không tồn tại ứng suất khi không có ngoại lực tác dụng thì khi đó, hình dạng và kích thước của vật chỉ phụ thuộc vào ngoại lực đang tác dụng mà không phụ thuộc vào việc trong quá khứ vật có chịu tác dụng của ngoại lực hay không.

Trong phần tiếp theo, chúng tôi trình bày lý thuyết cách tiếp cận cho phép xác định tính chất đàn hồi của những vật lý tưởng, đồng nhất và đẳng hướng. Vật được coi là đồng nhất nếu tại các thời điểm khác nhau, tất cả các phần tử của vật đều có biến dạng giống nhau dưới tác dụng của cùng một ứng suất. Khi đó, các đại lượng đặc trưng cho tính chất đàn hồi của vật là hằng số trên toàn bộ vật. Vật được coi là đẳng hướng nếu tại mọi điểm và theo mọi phương, các tính chất đàn hồi của vật là như nhau và bất cứ mặt phẳng nào đi qua một phần tử cho trước của vật đều là mặt

phẳng đối xứng của nó. Nói tóm lại, đối với vật lí tưởng, đồng nhất và đẳng hướng, các tính chất đàn hồi là như nhau tại mọi phần tử của vật hay các đại lượng đặc trưng cho tính chất đàn hồi là hằng số trên toàn bộ thể tích vật.

2.3.2.1. Các môđun đàn hồi



Hình 2.1. Mô hình tinh thể hình trụ dưới tác dụng của ngoại lực kéo.

Xét mô hình tinh thể hình trụ với tiết diện $S = \pi a^2$ và độ cao l . Dưới tác dụng của ngoại lực kéo f dọc theo phương Oz và vuông góc với tiết diện S vật sẽ bị biến dạng và độ cao của tinh thể thay đổi một lượng Δl (Ở đây chúng ta bỏ qua sự thay đổi của tiết diện S). Khi đó, độ biến dạng tương đối ε khi kéo hay nén theo một phương được xác định bởi [52]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}, \quad (2.71)$$

hay

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a}{a}, \quad (2.72)$$

trong đó, a và a_f tương ứng là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai hạt ở nhiệt độ T khi vật không chịu tác dụng của ngoại lực và khi có ngoại lực f tác dụng.

Nếu dưới tác dụng của ngoại lực làm vật bị biến dạng thì có sự dịch chuyển vị trí tương đối giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể. Từ đó, xuất hiện nội lực và tạo ra ứng suất trong vật liệu.

Ứng suất cơ học σ là đại lượng đặc trưng cho tác dụng của nội lực trong vật biến dạng và được xác định bởi:

$$\sigma = \frac{f}{S}, \quad (2.73)$$

trong đó S là diện tích tiết diện khảo sát.

Ứng suất σ và độ biến dạng tương đối ε của vật biến dạng đàn hồi liên hệ với nhau bởi định luật Hooke:

$$\sigma = E_Y \varepsilon = E_Y \frac{\Delta l}{l}, \quad (2.74)$$

trong đó E_Y là môđun Young của vật liệu.

Xét vật có dạng thanh hình trụ tròn với diện tích đáy S và độ dài đường sinh l . Giả sử rằng, dưới tác dụng của lực f độ biến dạng của vật là Δl . Khi đó công A do lực sinh ra được xác định bởi:

$$A = \frac{1}{2} f \Delta l, \quad (2.75)$$

trong đó $f = \sigma S$.

Mặt khác, vì biến dạng là đàn hồi nên thế năng đàn hồi của vật là

$$W = A = \frac{1}{2} f \Delta l = \frac{1}{2} \sigma S \Delta l. \quad (2.76)$$

Thay (2.74) vào (2.76) ta thu được:

$$W = \frac{1}{2l} E_Y S (\Delta l)^2 = \frac{1}{2} E_Y (Sl) \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2 = \frac{1}{2} E_Y \varepsilon^2 V, \quad (2.77)$$

trong đó chú ý rằng $V = Sl$ là thể tích của vật. Từ đó, ta được

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} E_Y \varepsilon^2. \quad (2.78)$$

Gọi ψ_f là năng lượng tự do của một đơn vị thể tích vật rắn bị biến dạng đàn hồi dưới tác dụng của ngoại lực f và ψ là năng lượng tự do của một đơn vị thể tích vật rắn chưa biến dạng. Khi đó, ta có:

$$\psi_f = \psi + \frac{W}{V} = \psi + \frac{1}{2} E_Y \varepsilon^2. \quad (2.79)$$

Ngoài ra, vì ngoại lực f là nhỏ nên có thể tìm được độ dãn trung bình y của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng dưới dạng:

$$y = y_0 + A_1 f + A_2 f^2, \quad (2.80)$$

trong đó y_0 là độ dãn nguyên tử với trường hợp không có ngoại lực tác dụng và được xác định bởi biểu thức (2.40); các hệ số A_1, A_2 được xác định tương ứng bởi (2.38) và (2.39).

Theo (2.72), độ biến dạng tương đối $\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a}{a}$, trong đó $a_f = a_{of} + y$ và $a = a_0 + y_0$. Xét trong gần đúng bậc nhất của độ dãn theo ngoại lực và bỏ qua sự thay đổi của khoảng lân cận gần nhất ($a_{of} - a_0$) giữa các hạt ở 0 K do ngoại lực f là nhỏ và không đổi, ta có

$$\varepsilon = \frac{a_f - a}{a} \approx \frac{y - y_0}{a} \approx \frac{y_0 + A_1 f - y_0}{a} = \frac{A_1 f}{a}. \quad (2.81)$$

Trong biến dạng đàn hồi, quan hệ giữa ứng suất pháp tuyến và biến dạng tuân theo định luật Hooke. Do đó,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = E_Y. \quad (2.82)$$

Trong khi đó, thực hiện lấy đạo hàm hai vế của biểu thức (2.79) theo độ biến dạng ε chúng tôi thu được

$$\frac{\partial \psi_f}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \psi_f}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = E_Y \varepsilon. \quad (2.83)$$

Từ đó suy ra $\frac{\partial \psi_f}{\partial \sigma} = \varepsilon$.

Kết hợp với (2.74) và (2.81), ta có:

$$\frac{\partial \psi_f}{\partial \sigma} = \varepsilon = \frac{\sigma}{E_Y} = \frac{A_1 f}{a}. \quad (2.84)$$

Cuối cùng, từ các biểu thức (2.74) và (2.84) suy ra

$$E_Y = \frac{\sigma a}{A_1 f} = \frac{1}{\pi a A_1} = \frac{1}{\pi (a_0 + y_0) A_1}. \quad (2.85)$$

Vì y_0 và A_1 là hàm của nhiệt độ nên môđun Young E_Y của vật liệu cũng là một đại lượng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Trong biến dạng đàn hồi ($\varepsilon \ll 1$), mối liên hệ giữa môđun Young E_Y và môđun nén khối K được xác định bởi biểu thức [52]:

$$K \approx \frac{E_Y}{3(1-2\nu)}, \quad (2.86)$$

trong đó $\nu = -\frac{\Delta a/a}{\Delta l/l}$ là hệ số Poisson đặc trưng cho tỉ số co ngang tương đối của vật liệu bị biến dạng.

Mối liên hệ giữa môđun trượt G và môđun Young E_Y trong biến dạng đàn hồi cho bởi [47]:

$$G = \frac{E_Y}{2(1+\nu)}. \quad (2.87)$$

Như vậy, có thể xác định các môđun trượt G và môđun nén khối K tại một nhiệt độ bất kì khi biết môđun Young E_Y và hệ số Poisson ν theo (2.86) và (2.87). Ngoài ra, cũng có thể xác định giá trị của môđun nén khối K dựa trên mối quan hệ nhiệt động lực học

$$K = \frac{1}{\chi_T} = \frac{2P + \frac{a^2}{3V} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T}{3 \left(\frac{a}{a_0} \right)^3}. \quad (2.88)$$

2.3.2.2. Các hằng số đàn hồi

Mối liên hệ tuyến tính giữa độ biến dạng tương đối và ứng suất của vật liệu đàn hồi được cho bởi hệ thức

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{ij}, \quad (2.89)$$

trong đó, ε_{ij} là tenxơ độ biến dạng tương đối, σ_{ij} là tenxơ ứng suất và C_{ijkl} là tenxơ hạng 4.

Phương trình (2.89) là dạng tổng quát của định luật Hooke. Ma trận C ở dạng tổng quát có $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ thành phần. Tuy nhiên, do tính đối xứng của tenxơ

độ biến dạng tương đối ε_{ij} và tenxơ ứng suất σ_{ij} (mỗi tenxơ có 6 thành phần độc lập) nên ta chỉ có 36 hằng số đàn hồi. Để thuận tiện, ta kí hiệu những hằng số đàn hồi này bởi C_{mn} , trong đó các chỉ số m và n được định nghĩa bởi $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz$ cho các thành phần nén và $4 = yz, 5 = zx, 6 = xy$ cho các thành phần trượt (cắt). Ví dụ $C_{11} = C_{xxxx}, C_{12} = C_{xxyy}, C_{44} = C_{yzyz}$ và $C_{46} = C_{yzxy}$. Với kí hiệu đó, dạng tổng quát của định luật Hooke có thể được viết lại tường minh

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{array} \right) = \begin{array}{cc}
 \begin{array}{ccc} \text{Thành phần nén} & & \text{Hỗn hợp} \\
 \left(\begin{array}{ccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{array} & \left(\begin{array}{ccc} C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{34} & C_{35} & C_{36} \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{array} \right) \\
 \text{Thành phần biến dạng} & \begin{array}{cc} \text{Hỗn hợp} & \text{Thành phần trượt} \\ \left(\begin{array}{ccc} C_{41} & C_{42} & C_{43} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} \end{array} & \left(\begin{array}{ccc} C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{array} \right) & \text{Thành phần biến dạng}
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Các hằng số đàn hồi cung cấp thông tin về độ cứng, tính bền vững cơ học cũng như sự chuyển pha cấu trúc của vật liệu. Tất cả 36 hằng số đàn hồi là độc lập với nhau. Tuy nhiên, trong tinh thể, nhiều hằng số sẽ có giá trị giống nhau do tính đối xứng. Ví dụ, đối với tinh thể lập phương, $C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{13} = C_{31}, C_{44} = C_{55} = C_{66}$ vì lí do các trục x, y và z là tương đương nhau do tính đối xứng. Trong khi đó, tất cả các thành phần trượt ngoài đường chéo chính đều bằng không, nghĩa là $C_{45} = C_{54} = C_{56} = C_{65} = C_{46} = C_{64} = 0$ và không tồn tại các thành phần hỗn hợp nén/trượt nên $C_{14} = C_{41} = \dots = 0$. Do đó, ma trận (hằng số) đàn hồi của tinh thể lập phương có dạng

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}.$$

Như vậy, đối với vật liệu có cấu trúc lập phương, các thành phần độc lập của tenxơ hằng số đàn hồi suy giảm chỉ còn ba tham số C_{11} , C_{12} và C_{44} . Các hằng số đàn hồi C_{11} và C_{12} của vật liệu được xác định thông qua môđun Young và hệ số Poisson bởi [65]

$$C_{11} = \frac{E_Y(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad (2.90)$$

$$C_{12} = \frac{E_Y\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}. \quad (2.91)$$

Đối với các vật liệu đẳng hướng, hằng số đàn hồi C_{44} có dạng

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{E_Y}{(1+\nu)}. \quad (2.92)$$

Tuy nhiên, đối với vật liệu bất đẳng hướng, biểu thức (2.92) của C_{44} không còn đúng nữa. Để đánh giá độ bất đẳng hướng cơ học của các vật liệu có cấu trúc lập phương, người ta đưa ra tỉ số bất đẳng hướng có dạng

$$Z = \frac{C_{44}}{(C_{11} - C_{22})/2}. \quad (2.93)$$

Tỉ số này do Zener đưa ra lần đầu tiên vào năm 1947 khi nghiên cứu sự bất đẳng hướng đàn hồi của β - đồng thau [114]. Tỉ số này do đó còn được gọi là tỉ số Zener [65]. Từ định nghĩa này suy ra tỉ số Zener $Z = 1$ đối với vật liệu đẳng hướng đàn hồi. Chú ý rằng, một số tác giả định nghĩa hệ số bất đẳng hướng $A = \frac{C_{11} - C_{22}}{2C_{44}}$

[15, 16]. Rõ ràng ta luôn có $A = \frac{1}{Z}$ và đối với vật liệu đẳng hướng đàn hồi $A = 1$.

Các bán dẫn và SMBD có cấu trúc zinc-blende là các loại vật liệu bất đẳng hướng đàn hồi. Vì vậy, có thể xác định C_{44} từ biểu thức (2.92) đối với vật liệu đẳng hướng hoặc xác định C_{44} thông qua hệ số Zener thực nghiệm.

Như vậy, sử dụng PPTKMM ta có thể xác định được năng lượng tự do Helmholtz, khoảng lân cận gần nhất giữa các nguyên tử ở nhiệt độ T bất kì. Từ đó ta có thể xác định được các môđun Young E_Y , môđun trượt G , môđun nén khối K và các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} , C_{44} tại nhiệt độ T khi biết hệ số Poisson ν .

Tiếp theo, trong chương 3 chúng tôi sẽ mở rộng kết quả đã trình bày để xây dựng phương pháp lí thuyết xác định tính chất nhiệt động và đàn hồi của một số HCBD ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende.

Kết luận Chương 2

Trong chương 2, chúng tôi đã trình bày các kết quả áp dụng PPTKMM trong nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn có cấu trúc zinc-blende bao gồm công thức tổng quát tính năng lượng tự do Helmholtz, biểu thức độ dãn của nguyên tử khối nút mạng, độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử, năng lượng, các hệ số nén đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, hệ số dẫn nở nhiệt, các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp, các môđun đàn hồi và các hằng số đàn hồi. Những kết quả này đã được nhóm nghiên cứu của GS. Vũ Văn Hùng công bố trên các tạp chí quốc tế uy tín trước đây và là cơ sở cho các nghiên cứu ở các chương tiếp theo của chúng tôi.

CHƯƠNG 3

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐÀN HỒI CỦA HỢP CHẤT BÁN DẪN BA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN

Từ những kết quả thu được đối với bán dẫn hai thành phần có cấu trúc zinc-blende khi sử dụng PPTKMM ở Chương 2, trong chương này, chúng tôi tiếp tục mở rộng và phát triển PPTKMM để nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của các HCBĐ ba thành phần và SMBĐ có cấu trúc zinc-blende.

3.1. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần

3.1.1. Mô hình hợp chất bán dẫn ba thành phần

Trong khuôn khổ luận án này, chúng tôi tập trung nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của HCBĐ ba thành phần được tạo thành từ hai nguyên tố nhóm IIIa (*Al, Ga, In*) và một nguyên tố phân nhóm Va (*P, As, Sb*) với công thức tổng quát là $C^{III}A^{III}B^V$.

Về mặt lí thuyết, chúng tôi giả thiết mô hình HCBĐ ba thành phần $C^{III}A^{III}B^V$ ($C, A = Al, Ga, In; B = P, As, Sb$) như sau: Bán dẫn $C^{III}A^{III}B^V$ được tạo thành bằng cách thay thế các nguyên tử A^{III} trong bán dẫn hai thành phần $A^{III}B^V$ ($A = Al, Ga, In; B = P, As, Sb$) bằng nguyên tử C^{III} . Các HCBĐ ba thành phần thu được này giữ nguyên cấu trúc zinc-blende tương tự như các bán dẫn hai thành phần AB và CB.

Về mặt thực nghiệm, các bán dẫn ba thành phần $C_yA_{1-y}B$ cũng đã được chế tạo thành công với nồng độ thành phần y của nguyên tử C biến thiên trong một khoảng rộng. Ví dụ, bán dẫn $Al_yIn_{1-y}P$ có thể được tạo ra bằng cách làm nóng chảy bán dẫn bốn thành phần $Al_yIn_{1-y}P_{1-z}Sb_z$ (với tỉ lệ $z > 0.5$). Hợp chất bốn thành phần $Al_yIn_{1-y}P_{1-z}Sb_z$ có được bằng cách trộn lẫn $(InP)_{1-z}(InSb)_z$ (dung môi) và AlSb (làm chất tan). Thực nghiệm cho thấy, chỉ có bán dẫn ba thành phần $Al_yIn_{1-y}P$ được tạo ra từ quá trình nóng chảy như thế [46]. Như vậy, trong quá trình chế tạo HCBĐ ba thành phần người ta có thể điều chỉnh nồng độ của các hạt pha vào hệ, từ đó có thể

thiết kế, điều chỉnh để tạo ra những vật liệu có tính chất như mong muốn, phù hợp với các yêu cầu của linh kiện cần chế tạo.

3.1.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần

3.1.2.1. Năng lượng tự do Helmholtz

Để khảo sát các tính chất nhiệt động và đàn hồi của các HCBD ba thành phần $C_yA_{1-y}B$ với cấu trúc zinc-blende, trước tiên chúng tôi xây dựng biểu thức tổng quát tính năng lượng tự do của chúng.

Giả thiết rằng hệ $C_yA_{1-y}B$ được tạo thành khi thay thế $y\%$ nguyên tử A trong bán dẫn có cấu trúc zinc-blende AB bởi các nguyên tử C. Gọi N là số hạt của hệ $C_yA_{1-y}B$ (và cũng là số hạt của hệ AB); N^A , N^B và N^C tương ứng là số hạt của các nguyên tử A, B và C. Khi đó, ta có

$$N = N^A + N^B + N^C, \quad (3.1)$$

với $N^A = \frac{N}{2} - N^C$; $N^B = \frac{N}{2}$ và $N^C = y \frac{N}{2}$.

Khi một nguyên tử A bị thay thế bởi một nguyên tử C thì sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs của hệ AB được cho bởi

$$g^f \approx -\varphi_0^A + \psi_0^C, \quad (3.2)$$

trong đó φ_0^A là nội năng ứng với nguyên tử A trong tinh thể bán dẫn AB, ψ_0^C là năng lượng tự do ứng với một nguyên tử C trong hệ $C_yA_{1-y}B$.

Chú ý rằng, biểu thức năng lượng tự do ứng với một nguyên tử A (hay B) trong tinh thể bán dẫn có cấu trúc zinc-blende AB có dạng tương tự như biểu thức (2.47):

$$\begin{aligned} \psi_0^* = \psi_0^A = \psi_0^B \approx & \varphi_0 + \psi_0 + \frac{3\theta^2}{k^2} \left\{ \gamma_2 X^2 - \frac{2\gamma_1}{3} \left(1 + \frac{X}{2} \right) \right\} + \\ & + 3 \frac{2\theta^3}{k^4} \left\{ \frac{4}{3} \gamma_2^2 X \left(1 + \frac{X}{2} \right) - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2) \left(1 + \frac{X}{2} \right) (1 + X) \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 3M(k-K)\left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^3}\right) \\
& + 3\theta M \left\{ \left[\frac{3}{K} \left(\frac{k}{K} - 1 \right) + \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) (X-1) \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} \right) - \frac{K\beta}{3\gamma} \right\} + \\
& + 3\theta \left\{ \left[M^2 \left(\frac{-\beta^2 k K}{6\gamma^2} \right) \right] + \left[\left(\frac{k}{K^2} - \frac{1}{K} \right) + \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{3k} \right) (X-1) \right] \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\} + \quad (3.3) \\
& + 3\theta^2 \left\{ M^3 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} \right) + M \left(\frac{-2\beta^3 k^2}{9K^4 \gamma} \right) \right\} + \\
& + 3\theta^2 \left\{ \frac{2}{K^3} a_1 \left[\left(\frac{3}{K} + \frac{1}{k} (X-1) \right) \right] \left(\frac{-\beta^2 k}{18} \right) + M^2 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\},
\end{aligned}$$

với

$$\psi_0 = 3\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right], \quad K = k - \frac{\beta^2}{3\gamma} \quad \text{và} \quad M = \left(\frac{2\gamma a_1}{3K^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ở đây,

$$\varphi_0 = \varphi_0^A = \varphi_0^B = \frac{1}{2} \sum_i \varphi_{i0}(a_i) + \frac{1}{3} \sum_{i,j} W_{ijk}, \quad (3.4)$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}, \quad X = x \cdot \coth x, \quad \theta = k_B T, \quad \omega \text{ là tần số dao động của nguyên tử, có}$$

thể được xác định gần đúng bởi tần số Einstein dưới dạng

$$\begin{aligned}
k &= \left(\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} = m\omega^2, \\
\gamma &= \frac{1}{6} \left[\left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \left(\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq} \right], \quad \beta = \left(\frac{\partial^3 \varphi_i}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right). \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Ở phương trình (3.5), $m = \frac{1}{2}(m_A + m_B)$ là khối lượng trung bình của hai nguyên tử A và B, φ_{i0} là thế năng tương tác giữa các nguyên tử trung tâm θ và nguyên tử thứ i và u_{ix} là độ dời nguyên tử khỏi nút mạng theo phương x của nguyên tử thứ i .

Tương tự, năng lượng tự do ψ_0^C ứng với một nguyên tử C trong hệ

$C_y A_{1-y} B$ có dạng:

$$\begin{aligned}
\psi_0^C \approx & \varphi_0^C + 3\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] + \frac{3\theta^2}{(k^C)^2} \left\{ \gamma_2^C (X^C)^2 - \frac{2\gamma_1^C}{3} \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) \right\} + \\
& + 3 \frac{2\theta^3}{(k^C)^4} \left\{ \frac{4}{3} (\gamma_2^C)^2 X^C \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) - 2 \left((\gamma_1^C)^2 + 2\gamma_1^C \gamma_2^C \right) \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) (1 + X^C) \right\} + \\
& + 3M^C (k^C - K^C) \left(\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^3} \right) \\
& + 3\theta M^C \left\{ \left[\frac{3}{K^C} \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) + \left(\frac{1}{K^C} - \frac{1}{k^C} \right) (X^C - 1) \right] \left[\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^2} - \frac{K^C \beta^C}{3\gamma^C} \right] \right\} + \\
& + 3\theta \left\{ \left[(M^C)^2 \left(\frac{-(\beta^C)^2 k^C K^C}{6(\gamma^C)^2} \right) \right] \right\} + \\
& + \left\{ \left[\left(\frac{k^C}{(K^C)^2} - \frac{1}{K^C} \right) + \left(\frac{1}{K^C} - \frac{1}{k^C} \right) \frac{(X^C - 1)}{3} \right] \left[\frac{(\beta^C)^2}{6\gamma^C} \right] \right\} + \\
& + 3\theta^2 \left\{ (M^C)^3 \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) \left(\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^2} \right) + M^C \left(\frac{-2(\beta^C)^3 (k^C)^2}{9(K^C)^4 \gamma^C} \right) \right\} + \\
& + 3\theta^2 \left\{ \frac{2}{(K^C)^3} a_1 \left[\left(\frac{3}{K^C} + \frac{(X^C - 1)}{k^C} \right) \right] \left[\frac{-(\gamma^C)^2 k^C}{18} \right] \right\} + \\
& + (M^C)^2 \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) \left[\frac{(\beta^C)^2}{6\gamma^C} \right],
\end{aligned} \tag{3.6}$$

trong đó, $K^C = k^C - \frac{(\beta^C)^2}{3\gamma^C}$, $M^C = \left[\frac{2\gamma^C a_1}{3(K^C)^3} \right]^{\frac{1}{2}}$,

$$x^C = \frac{\hbar \omega^C}{2\theta} = \sqrt{\frac{k^C}{m^*}} \frac{\hbar}{2\theta}; \quad X^C = x^C \coth x^C; \quad m^* = \frac{1}{2}(m^B + m^C),$$

$$\varphi_0^C = \frac{1}{2} \sum_i \phi_{iC} + \frac{1}{3} \sum_{i,j} W_{ijC}, \quad i = A; B,$$

ở đây W_{ijC} là thành phần tương tác ba hạt giữa nguyên tử C và hai nguyên tử i, j ; ϕ_{iC} là thế năng tương tác giữa nguyên tử C và nguyên tử A hoặc nguyên tử B có dạng

$$\phi_{iC}(r) = \frac{1}{2}(\phi_{C-C}(r) + \phi_{i-i}(r)). \quad (3.7)$$

Vì hệ $C_yA_{1-y}B$ được tạo thành khi thay thế N^C (chiếm tỉ lệ $y\%$) nguyên tử C vào vị trí các nguyên tử A trong tinh thể zinc-blende AB, vì vậy năng lượng tự do Gibbs của hệ $C_yA_{1-y}B$ sẽ là

$$G = G_0 + N^C \cdot g^f - TS_c, \quad (3.8)$$

ở đây S_c là entropy cấu hình của hệ, G_0 là năng lượng tự do Gibbs của bán dẫn zinc-blende AB và có dạng

$$G_0 = \psi_{AB} + PV = N\psi_0^* + PV. \quad (3.9)$$

Thay (3.2) và (3.9) vào (3.8) thu được

$$G = N\psi_0^* + N^C(-\phi_0^A + \psi_0^C) - TS_c + PV, \quad (3.10)$$

trong đó, P là áp suất và V là thể tích của hệ vật liệu $C_yA_{1-y}B$.

Từ đây, rút ra được biểu thức năng lượng tự do Helmholtz ψ của hệ $C_yA_{1-y}B$ là

$$\psi = G - PV = N\psi_0^* + N^C(-\phi_0^A + \psi_0^C) - TS_c. \quad (3.11)$$

Hay dưới dạng tường minh:

$$\begin{aligned} \psi = & N(2-y)\frac{\phi_0}{2} + 3N\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] + \frac{3N\theta^2}{k^2} \left\{ \gamma_2 X^2 - \frac{2\gamma_1}{3} \left(1 + \frac{X}{2} \right) \right\} + \\ & + 3N \frac{2\theta^3}{k^4} \left\{ \frac{4}{3} \gamma_2^2 X \left(1 + \frac{X}{2} \right) - 2(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2) \left(1 + \frac{X}{2} \right) (1+X) \right\} + \\ & + 3\theta NM \left\{ \left[\frac{3}{K} \left(\frac{k}{K} - 1 \right) + \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k} \right) (X-1) \right] \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} - \frac{K\beta}{3\gamma} \right) \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 3N\theta \left\{ \left[M^2 \left(\frac{-\beta^2 k K}{6\gamma^2} \right) \right] + \left[\left(\frac{k}{K^2} - \frac{1}{K} \right) + \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{3k} \right) (X-1) \right] \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\} + \\
& + 3N\theta^2 \left\{ M^3 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^2} \right) + M \left(\frac{-2\beta^3 k^2}{9K^4 \gamma} \right) \right\} + 3NM(k-K) \left(\frac{-\beta^3 k}{27\gamma^3} \right) \\
& + 3N\theta^2 \left\{ \frac{2}{K^3} a_1 \left[\left(\frac{3}{K} + \frac{1}{k} (X-1) \right) \right] \left(\frac{-\beta^2 k}{18} \right) + M^2 \left(\frac{k}{K} - 1 \right) \left(\frac{\beta^2}{6\gamma} \right) \right\} \\
& + Ny \frac{\varphi_0^C}{2} + \frac{y}{2} 3N\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] + \\
& + \frac{3N \frac{y}{2} \theta^2}{(k^C)^2} \left\{ \gamma_2^C (X^C)^2 - \frac{2\gamma_1^C}{3} \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) \right\} + \\
& + 3N \frac{y}{2} \frac{2\theta^3}{(k^C)^4} \left\{ \frac{4}{3} (\gamma_2^C)^2 X^C \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) - 2 \left((\gamma_1^C)^2 + 2\gamma_1^C \gamma_2^C \right) \left(1 + \frac{X^C}{2} \right) (1 + X^C) \right\} + \\
& + 3N \frac{y}{2} M^C (k^C - K^C) \left(\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^3} \right) \\
& + 3N \frac{y}{2} \theta M^C \left\{ \left[\frac{3}{K^C} \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) + \left(\frac{1}{K^C} - \frac{1}{k^C} \right) (X^C - 1) \right] \left[\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^2} - \frac{K^C \beta^C}{3\gamma^C} \right] \right\} + \\
& + \frac{3Ny}{2} \theta \left\{ \left[\frac{-(M^C)^2 (\beta^C)^2 k^C K^C}{6(\gamma^C)^2} \right] + \right. \\
& + \left. \left[\left(\frac{k^C - K^C}{(K^C)^2} \right) + \left(\frac{1}{K^C} - \frac{1}{k^C} \right) \frac{(X^C - 1)}{3} \right] \left[\frac{(\beta^C)^2}{6\gamma^C} \right] \right\} + \\
& + 3N \frac{y}{2} \theta^2 \left\{ (M^C)^3 \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) \left(\frac{-(\beta^C)^3 k^C}{27(\gamma^C)^2} \right) + M^C \left(\frac{-2(\beta^C)^3 (k^C)^2}{9(K^C)^4 \gamma^C} \right) \right\} + \\
& + \frac{3Ny}{2} \theta^2 \left\{ \frac{2a_1}{(K^C)^3} \left[\left(\frac{3}{K^C} + \frac{(X^C - 1)}{k^C} \right) \right] \left(\frac{-(\gamma^C)^2 k^C}{18} \right) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{k^C}{K^C} - 1 \right) \left(\frac{(M^C \beta^C)^2}{6\gamma^C} \right) \right\} - TS_e.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Để xác định tổng năng lượng E của hệ $C_yA_{1-y}B$, sử dụng biểu thức năng lượng tự do Helmholtz và phương trình Gibbs-Helmholtz cho bởi

$$E = \psi - \theta \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right). \quad (3.13)$$

Thay biểu thức của năng lượng tự do ψ và đạo hàm $\frac{\partial \psi}{\partial \theta}$ vào biểu thức (3.13) có thể xác định được năng lượng E của hệ $C_yA_{1-y}B$. Ở đây cần chú ý, các đại lượng x, X, x^C, X^C đều là hàm của θ .

Trong gần đúng điều hoà, các năng lượng tự do Helmholtz ψ_0^* , ψ_0^C và ψ có dạng đơn giản

$$\psi_0^* = \psi_0^A = \psi_0^B = \varphi_0 + 3\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right], \quad (3.14)$$

$$\psi_0^C = \varphi_0^C + 3\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right], \quad (3.15)$$

và

$$\begin{aligned} \psi = N(2-y) \frac{\varphi_0}{2} + 3N\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] \\ + Ny \frac{\varphi_0^C}{2} + \frac{y}{2} 3N\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] - TS_c. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Lấy đạo hàm của ψ_0^* , ψ_0^C theo θ , ta thu được

$$\frac{\partial \psi_0^*}{\partial \theta} = 3 \left[\ln(1 - e^{-2x}) - \frac{2x \cdot e^{-2x}}{1 - e^{-2x}} \right], \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \psi_0^C}{\partial \theta} = 3 \left[\ln(1 - e^{-2x^C}) - \frac{2x^C \cdot e^{-2x^C}}{1 - e^{-2x^C}} \right]. \quad (3.18)$$

Khi đó, rút ra được biểu thức năng lượng E của hệ $C_yA_{1-y}B$ trong gần đúng điều hoà là

$$\begin{aligned} E = N \left(1 - \frac{y}{2} \right) \varphi_0 + 3N\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] \\ + Ny \frac{\varphi_0^C}{2} + \frac{y}{2} 3N\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -N\left(1-\frac{y}{2}\right)\theta\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta}\right)-3N\theta\left[\ln(1-e^{-2x})-\frac{2x\cdot e^{-2x}}{1-e^{-2x}}\right] \\
& -N\frac{y}{2}\theta\left(\frac{\partial\varphi_0^C}{\partial\theta}\right)-\frac{y}{2}3N\theta\left[\ln(1-e^{-2x^C})-\frac{2x^C\cdot e^{-2x^C}}{1-e^{-2x^C}}\right].
\end{aligned} \tag{3.19}$$

hay

$$\begin{aligned}
E &= N\left(1-\frac{y}{2}\right)\left[\varphi_0-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta}\right)\right]+3N\theta x\left(\frac{1+e^{-2x}}{1-e^{-2x}}\right)+ \\
& +N\frac{y}{2}\left[\varphi_0^C-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0^C}{\partial\theta}\right)\right]+\frac{y}{2}3N\theta x^C\left(\frac{1+e^{-2x^C}}{1-e^{-2x^C}}\right) \\
& = N\left(1-\frac{y}{2}\right)\left[\varphi_0-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta}\right)\right]+3N\theta x\coth x \\
& +N\frac{y}{2}\left[\varphi_0^C-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0^C}{\partial\theta}\right)\right]+\frac{y}{2}3N\theta x^C\coth x^C.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Cuối cùng, ta thu được

$$\begin{aligned}
E &= N\left(1-\frac{y}{2}\right)\left[\varphi_0-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta}\right)\right]+3N\theta X \\
& +N\frac{y}{2}\left[\varphi_0^C-\theta\left(\frac{\partial\varphi_0^C}{\partial\theta}\right)\right]+\frac{y}{2}3N\theta X^C,
\end{aligned} \tag{3.21}$$

3.1.2.2. Phương trình trạng thái

Trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của vật liệu, phương trình trạng thái cho ta thông tin về mối liên hệ giữa các thông số nhiệt động là áp suất P , thể tích V và nhiệt độ T . Phương trình trạng thái có ý nghĩa quan trọng, đặc biệt là trong lĩnh vực nghiên cứu áp suất cao. Việc xác định chính xác phương trình trạng thái có thể giúp ta nghiên cứu các tính chất cơ học và nhiệt động của vật liệu ở nhiệt độ T và áp suất P bất kì.

Dựa trên mối quan hệ nhiệt động lực học, áp suất P của hệ vật liệu $C_yA_{1-y}B$ có thể được xác định bởi năng lượng tự do Helmholtz theo biểu thức

$$P = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{3V}\left(\frac{\partial\psi}{\partial a}\right)_T, \tag{3.22}$$

hay

$$P \frac{3a^2}{4} = - \left[(2-y) \frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{k} \frac{\partial k}{\partial a} + y \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} \right) + \frac{3y}{2} \frac{\theta X^C}{k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right]. \quad (3.23)$$

Giải phương trình (3.23) có thể xác định được khoảng cách lân cận trung bình giữa các nguyên tử $a(P, T)$ ở áp suất P và nhiệt độ T . Tuy nhiên, để đơn giản cho việc tính số, phương trình (3.23) thường được giải ở nhiệt độ $T = 0$ K. Với điều kiện này, phương trình (3.23) trở thành

$$P \frac{3a^2}{4} = - \left[(2-y) \frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\hbar\omega}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} + y \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} \right) + y \frac{3\hbar\omega^C}{4k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right], \quad (3.24)$$

ở đây, chú ý rằng, vì $\lim_{x \rightarrow \infty} (\coth(x)) = 1$ nên $\lim_{T \rightarrow 0} (\theta X) = \frac{\hbar\omega}{2}$.

Giải phương trình (3.24) ta có thể thu được khoảng cách lân cận gần nhất $a(P, T = 0)$ ở áp suất P và nhiệt độ 0 K. Khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử $a(P, T)$ ở áp suất P và nhiệt độ T được xác định bởi

$$a(P, T) = a(P, T = 0) + y_0(P, T), \quad (3.25)$$

trong đó $y_0(P, T)$ là độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng ở nhiệt độ T và áp suất P .

Sau khi xác định được khoảng cách lân cận gần nhất $a(P, T)$ ta xác định được hằng số mạng $a_h(P, T)$ của bán dẫn có cấu trúc zinc-blende theo công thức

$$a_h(P, T) = \frac{4}{\sqrt{3}} a(P, T). \quad (3.26)$$

3.1.2.3. Tính chất nhiệt động của hợp chất bán dẫn ba thành phần

- Hệ số nén đẳng nhiệt χ_T

Sử dụng (2.53) và mối liên hệ giữa áp suất và năng lượng tự do, hệ số nén đẳng nhiệt của HCBĐ $C_y A_{1-y} B$ được xác định bởi:

$$\chi_T = \frac{3 \left[\frac{a(P,T)}{a(P,0)} \right]^3}{2P + \frac{a^2(P,T)}{3V(P,T)} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T}, \quad (3.27)$$

trong đó $V = N.v$, với v là thể tích trung bình của một nguyên tử của hệ vật liệu $C_y A_{1-y} B$ ở nhiệt độ T và áp suất P . Đối với tinh thể có cấu trúc zinc-blende, thể tích

$$v = \frac{8a^3}{3\sqrt{3}}. \text{ Do đó,}$$

$$\chi_T = \frac{3 \left[\frac{a(P,T)}{a(P,0)} \right]^3}{2P + \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{1}{a(P,T)} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T}. \quad (3.28)$$

Trong gần đúng điều hoà, ta có:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T &= \frac{2-y}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} \right) + 3\theta \left[\frac{X}{2k} \frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{4k^2} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 (X+Y) \right] \\ &+ \frac{y}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial a^2} \right) + \frac{3\theta y}{2} \left[\frac{X^C}{2k^C} \frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{4(k^C)^2} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 (X^C + Y^C) \right], \end{aligned} \quad (3.29)$$

với:

$$Y = \left[\frac{x}{\sinh(x)} \right]^2 \quad \text{và} \quad Y^C = \left[\frac{x^C}{\sinh(x^C)} \right]^2. \quad (3.30)$$

Thay (3.29) vào phương trình (3.28) hệ số nén đẳng nhiệt χ_T hoàn toàn được xác định.

• *Hệ số dẫn nở nhiệt α*

Hệ số dẫn nở nhiệt của hệ vật liệu $C_y A_{1-y} B$ được xác định theo công thức

$$\alpha(P,T) = \frac{1}{a(P,0)} \frac{da(P,T)}{dT}. \quad (3.31)$$

trong đó $a(P,0)$ và $a(P,T)$ tương ứng là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai

nguyên tử ở nhiệt độ 0 K và nhiệt độ T tại áp suất P . Những khoảng cách $a(P, 0)$ và $a(P, T)$ này có thể được xác định bằng cách giải các phương trình trạng thái (3.24) và (3.23).

Một cách tiếp cận khác là hệ số dẫn nở nhiệt được tính thông qua hệ số nén đẳng nhiệt χ_T bởi biểu thức

$$\alpha = \frac{k_B \chi_T}{3} \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V. \quad (3.32)$$

Sử dụng các công thức sau trong nhiệt động lực học

$$\left(\frac{\partial a}{\partial \theta} \right)_P \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_a \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T = -1, \quad (3.33)$$

và

$$P = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T = - \frac{a}{3V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a} \right)_T. \quad (3.34)$$

Từ đó, chúng tôi thu được biểu thức hệ số dẫn nở nhiệt dưới dạng

$$\alpha = - \frac{k_B \chi_T}{3} \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \frac{a}{3V} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial a} \right). \quad (3.35)$$

- *Nhiệt dung đẳng tích C_V*

Để xác định nhiệt dung đẳng tích, chúng tôi sử dụng công thức

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B \frac{\partial E}{\partial \theta}. \quad (3.36)$$

Trong gần đúng điều hoà, tổng năng lượng E của hệ $C_y A_{1-y} B$ có dạng đơn giản (3.21). Thay biểu thức của năng lượng E vào công thức (3.36) ta được

$$\begin{aligned} C_V = & -Nk_B \left(1 - \frac{y}{2} \right) \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \left(X + \theta \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) \\ & - Nk_B \frac{y}{2} \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \frac{y}{2} \left(X^C + \theta \frac{\partial X^C}{\partial \theta} \right). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Ta có

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} = -\frac{1}{\theta} \left[X + (x^2 - X^2) \right]; \quad \frac{\partial X^c}{\partial \theta} = -\frac{1}{\theta} \left\{ X^c + \left[(x^c)^2 - (X^c)^2 \right] \right\}. \quad (3.38)$$

Do đó,

$$\begin{aligned} C_V &= -Nk_B \left(1 - \frac{y}{2} \right) \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B (X^2 - x^2) \\ &\quad - Nk_B \frac{y}{2} \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^c}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \frac{y}{2} \left[(X^c)^2 - (x^c)^2 \right] \\ &= 3Nk_B (X^2 - x^2) + 3Nk_B \frac{y}{2} \left[(X^c)^2 - (x^c)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

• *Nhiệt dung đẳng áp C_p*

Sử dụng biểu thức (2.69) trong gần đúng điều hoà, có thể xác định nhiệt dung đẳng áp bởi công thức

$$C_p = C_V + \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T} \quad (3.40)$$

hay

$$\begin{aligned} C_p &= -Nk_B \left(1 - \frac{y}{2} \right) \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B (X^2 - x^2) \\ &\quad - Nk_B \frac{y}{2} \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^c}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \frac{y}{2} \left[(X^c)^2 - (x^c)^2 \right] + \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T} \\ &= 3Nk_B (X^2 - x^2) + 3Nk_B \frac{y}{2} \left[(X^c)^2 - (x^c)^2 \right] + \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

3.1.2.4. *Tính chất đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần*

• *Môđun nén khối K*

Môđun nén khối K được xác định thông qua hệ số nén đẳng nhiệt χ_T bởi

$$K = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\chi_T}. \quad (3.42)$$

Thay biểu thức của χ_T (3.28) vào (3.42) chúng tôi thu được biểu thức của môđun nén khối K của tinh thể $C_yA_{1-y}B$ trong gần đúng điều hoà

$$K = \frac{2P + \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{1}{a(P,T)} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T}{3 \left[\frac{a(P,T)}{a(P,0)} \right]^3}, \quad (3.43)$$

trong đó $\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a^2} \right)_T$ được xác định bởi biểu thức (3.29).

• *Môđun Young E_Y*

Môđun Young E_Y của hệ $C_yA_{1-y}B$ được cho bởi

$$E_Y = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varepsilon^2}, \quad (3.44)$$

trong đó ε và σ tương ứng là độ biến dạng tương đối và ứng suất đàn hồi, ν là hệ số Poisson của vật liệu. Về mặt lí thuyết, hệ số Poisson của hệ vật liệu $C_yA_{1-y}B$ được xác định thông qua môđun Young E_Y và môđun nén khối K bởi

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_Y}{3K} \right). \quad (3.45)$$

Trong luận án này, khi thực hiện tính toán các tính chất đàn hồi của vật liệu, chúng tôi sử dụng hệ số Poisson ν từ dữ liệu thực nghiệm.

Thay biểu thức của năng lượng tự do vào biểu thức trên, ta thu được

$$E_Y = \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial \varepsilon^2} + \frac{y}{2} \left(\frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi_0^C}{\partial \varepsilon^2} - \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial \varepsilon^2} \right), \quad (3.46)$$

với các đạo hàm bậc hai được xác định bởi

$$\frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial \varepsilon^2} = \left\{ 2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} a_0^2 + \left\{ \frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right\} a_0 \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} 4a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} 2a_0 \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_0^C}{\partial \varepsilon^2} = & \left\{ 2 \frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial a^2} + \frac{3\hbar\omega^C}{k^C} \left[\frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^C} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} a_0^2 \\ & + \left\{ \frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} + \frac{3\theta X^C}{k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right\} a_0. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Thay các đạo hàm bậc hai vào phương trình (3.46) thu được biểu thức tường minh của môđun Young E_Y dưới dạng

$$\begin{aligned} E_Y = & \frac{1}{\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega a_0^2}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) a_0 \right\} + \\ & + \frac{y}{2\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial a^2} + \frac{3\hbar\omega^C a_0^2}{k^C} \left[\frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^C} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} + \\ & + \frac{y}{2\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} + \frac{3\theta X^C}{k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right) a_0 - \frac{y}{\nu} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} 2a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} a_0 \right). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Sau khi xác định được môđun Young E_Y ta có thể lần lượt xác định được các tính chất đàn hồi khác của vật liệu nghiên cứu. Cụ thể là các môđun đàn hồi và các hằng số đàn hồi được cho bởi:

- *Môđun nén khối K*

$$K \approx \frac{E_Y}{3(1-2\nu)}, \quad (3.51)$$

hay

$$\begin{aligned} K = & \frac{1}{3\nu(1-2\nu)} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega a_0^2}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) a_0 \right\} \\ & + \frac{y}{6\nu(1-2\nu)} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial a^2} + \frac{3\hbar\omega^C a_0^2}{k^C} \left[\frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^C} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\ & + \frac{ya_0}{6\nu(1-2\nu)} \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} + \frac{3\theta X^C}{k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right) - \frac{ya_0}{3\nu(1-2\nu)} \left(2a_0 \frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} \right). \end{aligned} \quad (3.52)$$

- *Môđun trượt G :* $G = \frac{E_Y}{2(1+\nu)}$ (3.53)

Hay

$$\begin{aligned}
 G = & \frac{1}{2\nu(1+\nu)} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega a_0^2}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) a_0 \right\} \\
 & + \frac{y}{4\nu(1+\nu)} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^C}{\partial a^2} + \frac{3\hbar \omega^C a_0^2}{k^C} \left[\frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^C} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\
 & + \frac{ya_0}{4\nu(1+\nu)} \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial a} + \frac{3\theta X^C}{k^C} \frac{\partial k^C}{\partial a} \right) - \frac{ya_0}{2\nu(1+\nu)} \left(2a_0 \frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} \right).
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

• Các hằng số đàn hồi C_{ij}

Tương tự như HCBĐ hai thành phần, đối với vật liệu bán dẫn ba thành phần $C_y A_{1-y} B$, tenxơ ứng suất đàn hồi cũng suy giảm chỉ còn ba thành phần độc lập là C_{11} , C_{12} và C_{44} . Các hằng số đàn hồi C_{11} và C_{12} của hệ vật liệu $C_y A_{1-y} B$ được xác định thông qua môđun Young E_Y và hệ số Poisson ν bởi

$$C_{11} = \frac{E_Y (1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} ; C_{12} = \frac{E_Y \nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}. \tag{3.55}$$

Hằng số đàn hồi C_{44} của $C_y A_{1-y} B$ được xác định thông qua các hằng số đàn hồi C_{11} và C_{12} và hệ số Zener thực nghiệm: $Z = \frac{C_{44}}{(C_{11} - C_{12})/2}$ bởi biểu thức

$$C_{44} = \frac{Z}{2} (C_{11} - C_{12}). \tag{3.56}$$

Thay C_{11} và C_{12} ở (3.55) vào biểu thức (3.56) ta thu được

$$C_{44} = \frac{Z}{2} \frac{E_Y}{(1+\nu)}. \tag{3.57}$$

3.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn

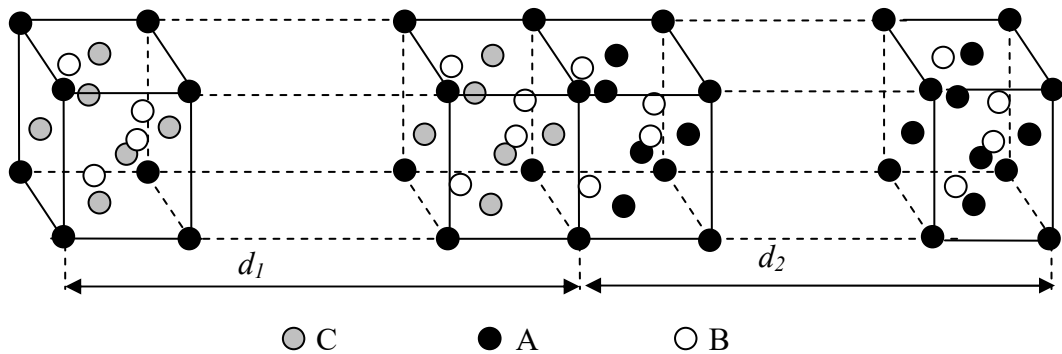
3.2.1. Mô hình lý thuyết siêu mạng bán dẫn

SMBĐ là loại vật liệu mới với nhiều ứng dụng quan trọng đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Việc tạo ra SMBĐ không hề đơn giản bởi quá trình chế tạo phụ thuộc vào nhiều yếu tố như chu kì siêu mạng, sự tương thích giữa

các lớp vật liệu, độ tinh khiết của các lớp vật liệu,...

Năm 1970, Esaki và Tsu đã chế tạo thành công SMBD đầu tiên bằng cách xây dựng một cấu trúc tuần hoàn nhân tạo xen kẽ giữa hai HCBD khác nhau với độ dày cỡ nanomet. Ngoài ra, người ta đã chế tạo được các siêu mạng từ các hệ vật liệu như: GaAs/AlAs, InGaAs/GaAs, AlInP/InP,... bằng các phương pháp khác nhau như nuôi cấy epitaxy từ pha hơi, epitaxy chùm phân tử, kết tủa hơi hoá học hữu cơ – kim loại,...

SMBD $C_yA_{1-y}B/AB$ được tạo thành khi sắp xếp xen kẽ tuần hoàn các lớp bán dẫn $C_yA_{1-y}B$ và AB có cấu trúc zinc-blende theo một chu kì nhất định. Lớp vật liệu $C_yA_{1-y}B$ được tạo thành bằng cách pha các nguyên tử C vào lớp vật liệu AB và các nguyên tử C chỉ thay thế vị trí các nguyên tử A . Khi đó mô hình cấu trúc của SMBD $C_yA_{1-y}B/AB$ có thể được biểu diễn như trên Hình 3.1.



Hình 3.1. Mô hình lý thuyết của SMBD $C_yA_{1-y}B/AB$ có cấu trúc zinc-blende.

Trong phần tiếp theo, chúng tôi sẽ trình bày một số nội dung nghiên cứu chính về các tính chất nhiệt động, cơ học và đàn hồi của SMBD $C_yA_{1-y}B/AB$ có cấu trúc zinc-blende bằng PPTKMM ở các nhiệt độ, áp suất và nồng độ khác nhau của các nguyên tử thành phần.

3.2.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn

3.2.2.1. Năng lượng tự do của siêu mạng

Giả sử lớp bán dẫn $C_yA_{1-y}B$ với cấu trúc zinc-blende có bề dày d_1 , số nguyên tử trong lớp là N_1 và lớp có thể tích $V_1 = N_1 \cdot v$ với v là thể tích của một nguyên tử (đối

với vật liệu cấu trúc zinc-blende $\nu = \frac{8a^3}{3\sqrt{3}}$). Khi đó, số nguyên tử N_1 có thể được

biểu diễn bởi

$$N_1 = N_*^A + N_*^B + N^C = (1-y)\frac{N_1}{2} + \frac{N_1}{2} + y\frac{N_1}{2}, \quad (3.58)$$

trong đó, $N_*^A = (1-y)\frac{N_1}{2}$, $N_*^B = \frac{N_1}{2}$ và $N^C = y\frac{N_1}{2}$ tương ứng là số nguyên tử của

A, B và C trong lớp bán dẫn $C_yA_{1-y}B$.

Giả sử lớp bán dẫn AB với cấu trúc zinc-blende có bề dày d_2 , số nguyên tử trong lớp là N_2 và thể tích của lớp là $V_2 = N_2 \cdot \nu$. Khi đó, số nguyên tử N_2 trong lớp AB là

$$N_2 = N^A + N^B, \quad (3.59)$$

với N^A và N^B tương ứng là số nguyên tử của A và B trong lớp vật liệu bán dẫn AB.

Nếu kí hiệu n là chu kì siêu mạng thì số nguyên tử N của siêu mạng $C_yA_{1-y}B/AB$ được xác định bởi

$$N = n(N_1 + N_2), \quad (3.60)$$

và thể tích V của siêu mạng là

$$V = n(V_1 + V_2). \quad (3.61)$$

Để xác định các tính chất cơ nhiệt và đàn hồi của siêu mạng $C_yA_{1-y}B/AB$, trước tiên chúng tôi xác định năng lượng tự do Helmholtz của hệ. Vì siêu mạng $C_yA_{1-y}B/AB$ được tạo thành khi sắp xếp các lớp vật liệu $C_yA_{1-y}B$ và AB tuần hoàn xen kẽ với nhau nên năng lượng tự do Gibbs của siêu mạng $C_yA_{1-y}B/AB$ là

$$G_{SM} = n(G_{C_yA_{1-y}B} + G_{AB}), \quad (3.62)$$

trong đó $G_{C_yA_{1-y}B}$ và G_{AB} tương ứng là năng lượng tự do Helmholtz của các lớp $C_yA_{1-y}B$ và AB trong siêu mạng $C_yA_{1-y}B/AB$. Sử dụng các kết quả đã thu được trong Chương 2 cho bán dẫn hai thành phần AB và Phần 3.1 (Chương 3) cho bán dẫn ba thành phần $C_yA_{1-y}B$, ta có các biểu thức năng lượng tự do $G_{C_yA_{1-y}B}$ và G_{AB} tương

ứng là

$$G_{C_y A_{1-y} B} = N_1 \psi_0^* + N^C (-\varphi_0 + \psi_0^C) - TS_c + PV_1, \quad (3.63)$$

$$G_{AB} = N_2 \psi_0^* + PV_2.$$

Do đó, năng lượng tự do Gibbs của SMBD $C_y A_{1-y} B/AB$ được xác định bởi

$$\begin{aligned} G_{SM} &= n(G_{C_y A_{1-y} B} + G_{AB}) \\ &= n\left\{\left[N_1 \psi_0^* + N^C (-\varphi_0 + \psi_0^C) - TS_c + PV_1\right] + (N_2 \psi_0^* + PV_2)\right\} \\ &= n(N_1 + N_2) \psi_0^* + nN^C (-\varphi_0 + \psi_0^C) + nP(V_1 + V_2) - nTS_c \\ &= N\psi_0^* + nN^C (-\varphi_0 + \psi_0^C) + PV - nTS_c, \end{aligned} \quad (3.64)$$

trong đó, ψ_0^* và ψ_0^C tương ứng là năng lượng tự do của các nguyên tử A, B (trong bán dẫn AB) và C (trong bán dẫn $C_y A_{1-y} B$), S_c là entropy cấu hình của hệ $C_y A_{1-y} B$.

Từ đó, năng lượng tự do Helmholtz ψ_{SM} của siêu mạng $C_y A_{1-y} B/AB$ được xác định bởi

$$\psi_{SM} = G_{SM} - PV = N\psi_0^* + nN^C (-\varphi_0 + \psi_0^C) - nTS_c. \quad (3.65)$$

Mặt khác, do sự sắp xếp tuần hoàn của các lớp bán dẫn $C_y A_{1-y} B$ và AB để tạo thành siêu mạng $C_y A_{1-y} B/AB$ nên diện tích mặt tiếp xúc của các lớp $C_y A_{1-y} B$ và AB phải như nhau, tức là ta có

$$\frac{V_1}{d_1} = \frac{V_2}{d_2} \Leftrightarrow \frac{N_1 v}{d_1} = \frac{N_2 v}{d_2}. \quad (3.66)$$

Hay:
$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{d_1}{d_2}.$$

Như vậy, có thể suy ra

$$N_1 = \frac{N}{n\left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)}, \quad N^C = \frac{y}{2} N_1 = \frac{y}{2} \frac{N}{n\left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)}. \quad (3.67)$$

Sử dụng (3.14) và (3.15) kết hợp với (3.65) và (3.67) ta thu được biểu thức năng lượng tự do Helmholtz của SMBD $C_y A_{1-y} B/AB$ có cấu trúc zinc-blende trong

gần đúng điều hoà là

$$\psi_{SM} = N \left\{ \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \varphi_0 + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \varphi_0^C + \right. \\ \left. + 3\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] + 3\theta \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] \right\} - nTS_c. \quad (3.68)$$

3.2.2.2. Năng lượng của siêu mạng

Từ biểu thức của năng lượng $E_{SM} = \psi_{SM} - \theta \left(\frac{\partial \psi_{SM}}{\partial \theta} \right)$ và sử dụng (3.68) xác định được năng lượng của siêu mạng $C_y A_{1-y} B/AB$ trong gần đúng điều hoà như sau

$$E_{SM} = N \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \varphi_0 + 3N\theta \left[x + \ln(1 - e^{-2x}) \right] + \\ + N \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \varphi_0^C + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} 3N\theta \left[x^C + \ln(1 - e^{-2x^C}) \right] \\ - N \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \theta \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) - 3N\theta \left[\ln(1 - e^{-2x}) - \frac{2x \cdot e^{-2x}}{1 - e^{-2x}} \right] \\ - N \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \theta \left(\frac{\partial \varphi_0^C}{\partial \theta} \right) - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} 3N\theta \left[\ln(1 - e^{-2x^C}) - \frac{2x^C \cdot e^{-2x^C}}{1 - e^{-2x^C}} \right]. \quad (3.69)$$

Sau khi rút gọn, ta thu được

$$\begin{aligned}
E_{SM} = N \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] & \left[\varphi_0 - \theta \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \right) \right] + 3N\theta X \\
& + N \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left[\varphi_0^c - \theta \left(\frac{\partial \varphi_0^c}{\partial \theta} \right) \right] + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} 3N\theta X^c,
\end{aligned} \tag{3.70}$$

3.2.2.3. Phương trình trạng thái của siêu mạng

Tương tự như HCBD ba thành phần, để xác định tính chất nhiệt động và đàn hồi của SMBD ta phải xác định được khoảng lân cận gần nhất a_0 giữa hai nguyên tử ở 0 K. Trong nghiên cứu này, a_0 được xác định từ phương trình trạng thái.

Phương trình trạng thái của hệ siêu mạng ở nhiệt độ T được xác định từ năng lượng tự do Helmholtz bởi phương trình

$$P = - \left(\frac{\partial \psi_{SM}}{\partial V} \right)_T = - \frac{a}{3V} \left(\frac{\partial \psi_{SM}}{\partial a} \right)_T. \tag{3.71}$$

Sử dụng (3.68) ta thu được phương trình trạng thái đối với SMBD $C_y A_{1-y} B/AB$ trong gần đúng điều hoà như sau

$$\begin{aligned}
Pv = -a \left\{ \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} \right) + 3\theta X \cdot \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right) + \right. \\
\left. + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left(\frac{\partial \varphi_0^c}{\partial a} \right) + 3\theta X \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \cdot \frac{1}{2k^{AI}} \left(\frac{\partial k^{AI}}{\partial a} \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{3.72}$$

Việc xác định khoảng lân cận gần nhất, các thông số $k, K, \gamma, \gamma_1, \gamma_2, \beta$ và các đại lượng nhiệt động ở các áp suất và nhiệt độ khác nhau của SMBD được tiến hành tương tự như đối với HCBD $C_y A_{1-y} B$.

3.2.2.4. Tính chất nhiệt động của siêu mạng

- Hệ số dẫn nở nhiệt α^{SM}

Hệ số dẫn nở nhiệt của siêu mạng được xác định thông qua hệ số nén đẳng nhiệt bởi biểu thức

$$\alpha^{\text{SM}} = \frac{k_{\text{B}} \chi_{\text{T}}^{\text{SM}}}{3} \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_{\text{v}}, \quad (3.73)$$

hay dưới dạng tường minh

$$\alpha^{\text{SM}} = -\frac{k_{\text{B}} \chi_{\text{T}}^{\text{SM}}}{3} \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \frac{a}{3V} \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{SM}}}{\partial \theta \partial a} \right). \quad (3.74)$$

- Nhiệt dung đẳng tích C_{V}^{SM}

Nhiệt dung đẳng tích của siêu mạng được xác định bởi:

$$\begin{aligned} C_{\text{V}}^{\text{SM}} &= \frac{\partial E_{\text{SM}}}{\partial T} = k_{\text{B}} \frac{\partial E_{\text{SM}}}{\partial \theta} \\ &= -Nk_{\text{B}} \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_{\text{B}} \left(X + \theta \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) \\ &\quad - Nk_{\text{B}} \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^{\text{c}}}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_{\text{B}} \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left(X^{\text{c}} + \theta \frac{\partial X^{\text{c}}}{\partial \theta} \right), \end{aligned} \quad (3.75)$$

hay dưới dạng tường minh

$$C_{\text{V}}^{\text{SM}} = -Nk_{\text{B}} \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \right] \theta \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_{\text{B}} (X^2 - x^2)$$

$$\begin{aligned}
& -Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \theta \left(\frac{\partial^2 \phi_0^C}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \left[(X^C)^2 - (x^C)^2 \right] \\
& = 3Nk_B (X^2 - x^2) + 3Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \left[(X^C)^2 - (x^C)^2 \right].
\end{aligned} \tag{3.76}$$

• *Nhiệt dung đẳng áp* C_P^{SM}

Nhiệt dung đẳng áp của siêu mạng $C_{yA_{1-y}B/AB}$ được xác định bởi

$$C_P^{\text{SM}} = C_V^{\text{SM}} + \frac{9TV\alpha_{\text{SM}}^2}{\chi_T^{\text{SM}}}, \tag{3.77}$$

hay dưới dạng tường minh

$$\begin{aligned}
C_P^{\text{SM}} &= \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T^{\text{SM}}} - Nk_B \left[1 - \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \theta \left(\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B (X^2 - x^2) \right. \\
& \quad \left. - Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \theta \left(\frac{\partial^2 \phi_0^C}{\partial \theta^2} \right) + 3Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \left[(X^C)^2 - (x^C)^2 \right], \right.
\end{aligned} \tag{3.78}$$

hay

$$C_P^{\text{SM}} = 3Nk_B (X^2 - x^2) + 3Nk_B \frac{y}{2\left(1+\frac{d_2}{d_1}\right)} \left[(X^C)^2 - (x^C)^2 \right] + \frac{9TV\alpha^2}{\chi_T^{\text{SM}}}. \tag{3.79}$$

3.2.2.4. Tính chất cơ học và đàn hồi của siêu mạng

• *Hệ số nén đẳng nhiệt* χ_T^{SM}

$$\chi_T^{\text{SM}} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{3 \left(\frac{a(P,T)}{a(P,0)} \right)^3}{2P + \frac{a^2(P,T)}{3V(P,T)} \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{SM}}}{\partial a^2} \right)_T}. \tag{3.80}$$

Ở đây, $V = N.v$ với v là thể tích ứng với một nguyên tử. Có thể xác định

$\left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{SM}}}{\partial a^2} \right)_T$ trong (3.80) bằng cách sử dụng (3.68)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \psi_{SM}}{\partial a^2} \right)_T &= \left[1 - \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_2} \right)} \right] \left(\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial a^2} \right) + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_2} \right)} \left(\frac{\partial^2 \phi_0^C}{\partial a^2} \right) \\ &+ 3\theta \left[\frac{X}{2k} \frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{4k^2} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 (X+Y) \right] \\ &+ \frac{3\theta y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left[\frac{X^C}{2k^C} \frac{\partial^2 k^C}{\partial a^2} - \frac{1}{4(k^C)^2} \left(\frac{\partial k^C}{\partial a} \right)^2 (X^C + Y^C) \right]. \end{aligned} \quad (3.81)$$

• Hệ số nén đoạn nhiệt χ_S^{SM}

Hệ số nén đoạn nhiệt χ_S^{SM} của siêu mạng được xác định bởi

$$\chi_S^{SM} = \frac{C_V^{SM}}{C_P^{SM}} \chi_T^{SM}, \quad (3.82)$$

hay

$$\chi_S^{SM} = \frac{C_V^{SM}}{C_P^{SM}} \frac{3 \left(\frac{a(P,T)}{a(P,0)} \right)^3}{2P + \frac{a^2(P,T)}{3V(P,T)} \left(\frac{\partial^2 \psi_{SM}}{\partial a^2} \right)_T}. \quad (3.83)$$

• Môđun Young E_{SM}^Y

Môđun Young E_{SM}^Y của siêu mạng $C_y A_{1-y} B/AB$ được cho bởi

$$E_{SM}^Y = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi_{SM}}{\partial \varepsilon^2}, \quad (3.84)$$

trong đó ε , σ và ν tương ứng là độ biến dạng và ứng suất và hệ số Poisson của siêu mạng.

Thay biểu thức của năng lượng tự do vào biểu thức (3.84) thu được

$$E_{SM}^Y = \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial \varepsilon^2} + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \left(\frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \psi_0^C}{\partial \varepsilon^2} - \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \phi_0^A}{\partial \varepsilon^2} \right), \quad (3.85)$$

với các đạo hàm bậc hai được xác định bởi

$$\frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial \varepsilon^2} = \left\{ 2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} a_0^2 + \left\{ \frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right\} a_0, \quad (3.86)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_0^c}{\partial \varepsilon^2} = \left\{ 2 \frac{\partial^2 \varphi_0^c}{\partial a^2} + \frac{3\hbar \omega^c}{k^c} \left[\frac{\partial^2 k^c}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^c} \left(\frac{\partial k^c}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} a_0^2 + \left\{ \frac{\partial \varphi_0^c}{\partial a} + \frac{3\theta X^c}{k^c} \frac{\partial k^c}{\partial a} \right\} a_0, \quad (3.87)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} 4a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} 2a_0. \quad (3.88)$$

Thay các đạo hàm bậc hai vào phương trình (3.85) thu được biểu thức

$$\begin{aligned} E_{SM}^Y = & \frac{1}{\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega a_0^2}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) a_0 \right\} \\ & + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^c}{\partial a^2} + \frac{3\hbar \omega^c a_0^2}{k^c} \left[\frac{\partial^2 k^c}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^c} \left(\frac{\partial k^c}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\ & + \frac{y}{2 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0^c}{\partial a} + \frac{3\theta X^c}{k^c} \frac{\partial k^c}{\partial a} \right) a_0 - \frac{y}{\left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} 2a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} a_0 \right). \end{aligned} \quad (3.89)$$

• *Môđun nén khối* K_{SM}

Môđun nén khối K_{SM} của siêu mạng có thể được xác định thông qua môđun Young E_{SM}^Y bởi

$$K_{SM} \approx \frac{E_{SM}^Y}{3(1-2\nu)}, \quad (3.90)$$

hay

$$\begin{aligned}
K_{\text{SM}} \approx & \frac{a_0^2}{3(1-2\nu)\nu} \left\{ 2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\
& + \frac{a_0}{3(1-2\nu)\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) \\
& + \frac{y}{6 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{(1-2\nu)\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^{\text{C}}}{\partial a^2} + \frac{3\hbar\omega^{\text{C}} a_0^2}{k^{\text{C}}} \left[\frac{\partial^2 k^{\text{C}}}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^{\text{C}}} \left(\frac{\partial k^{\text{C}}}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\
& + \frac{y}{6 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{(1-2\nu)\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0^{\text{C}}}{\partial a} + \frac{3\theta X^{\text{C}}}{k^{\text{C}}} \frac{\partial k^{\text{C}}}{\partial a} \right) a_0 \\
& - \frac{y}{\left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{1}{3(1-2\nu)\nu} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^{\text{A}}}{\partial a^2} 2a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^{\text{A}}}{\partial a} a_0 \right).
\end{aligned} \tag{3.91}$$

Ngoài ra, môđun nén khối đẳng nhiệt K_{T}^{SM} và đoạn nhiệt K_{S}^{SM} cũng có thể được xác định bởi

$$K_{\text{T}}^{\text{SM}} = \frac{1}{\chi_{\text{T}}^{\text{SM}}} \quad \text{và} \quad K_{\text{S}}^{\text{SM}} = \frac{1}{\chi_{\text{S}}^{\text{SM}}}. \tag{3.92}$$

• *Môđun trượt* G_{SM}

Môđun trượt G_{SM} của siêu mạng được xác định bởi

$$G_{\text{SM}} = \frac{E_{\text{SM}}^{\text{Y}}}{2(1+\nu)}, \tag{3.93}$$

hay dưới dạng tường minh

$$\begin{aligned}
G_{\text{SM}} = & \frac{1}{2(1+\nu)\nu} \left\{ 2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial a^2} + \frac{3\omega a_0^2}{k} \left[\frac{\partial^2 k}{\partial a^2} - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial k}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{2(1+\nu)\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a} + \frac{3\theta X}{2k} \frac{\partial k}{\partial a} \right) a_0 + \frac{y}{4 \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right)} \frac{2a_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0^{\text{C}}}{\partial a^2}}{(1+\nu)\nu}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{y}{4 \left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)} \frac{1}{(1+\nu)\nu} \left\{ \frac{3\hbar\omega^c a_0^2}{k^c} \left[\frac{\partial^2 k^c}{\partial a^2} - \frac{1}{2k^c} \left(\frac{\partial k^c}{\partial a} \right)^2 \right] \right\} \\
& + \frac{y}{4 \left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)} \frac{1}{(1+\nu)\nu} \left(\frac{\partial \varphi_0^c}{\partial a} + \frac{3\theta X^c}{k^c} \frac{\partial k^c}{\partial a} \right) a_0 \\
& - \frac{y}{\left(1 + \frac{d_2}{d_1}\right)} \frac{1}{2(1+\nu)\nu} \left(\frac{\partial^2 \varphi_0^A}{\partial a^2} 2a_0^2 + \frac{\partial \varphi_0^A}{\partial a} a_0 \right).
\end{aligned} \tag{3.94}$$

• Các hằng số đàn hồi C_{ij}^{SM}

Các hằng số đàn hồi của siêu mạng được xác định bởi

$$C_{11}^{\text{SM}} = \frac{E_{\text{SM}}^Y (1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}; \quad C_{12}^{\text{SM}} = \frac{E_{\text{SM}}^Y \nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}; \quad C_{44}^{\text{SM}} = \frac{Z}{2} \frac{E_{\text{SM}}^Y}{(1+\nu)}. \tag{3.95}$$

với ν và Z tương ứng là hệ số Poisson và hệ số Zener được xác định từ thực nghiệm.

Kết luận Chương 3

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày cách mở rộng PPTKMM trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động, cơ học và đàn hồi của HCBD ba thành phần $C_y A_{1-y} B$ và SMBD $C_y A_{1-y} B/AB$ có trúc zinc-blende. Xây dựng được các biểu thức giải tích tường minh của khoảng lân cận gần nhất, năng lượng tự do, các đại lượng nhiệt động (hệ số nén đẳng nhiệt, hệ số giãn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng tích, nhiệt dung đẳng áp) và các đại lượng đàn hồi (các môđun Young, môđun trượt, môđun nén khối và các hằng số đàn hồi) của HCBD $C_y A_{1-y} B$ và SMBD $C_y A_{1-y} B/AB$. Trong chương tiếp theo, chúng tôi sẽ áp dụng kết quả lí thuyết thu được trong Chương 3 để tính số các đại lượng cơ nhiệt của một số HCBD như: AlAs, AlP, AlSb, ZnTe, $Al_y In_{1-y} P$, $Al_y Ga_{1-y} As$,... và siêu mạng $Al_y Ga_{1-y} As / GaAs$.

CHƯƠNG 4

KẾT QUẢ TÍNH SỐ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐÀN HỒI CHO MỘT SỐ HỢP CHẤT BÁN DẪN ĐA THÀNH PHẦN VÀ SIÊU MẠNG BÁN DẪN

4.1. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn hai thành phần

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số cho một số bán dẫn hai thành phần có cấu trúc zinc-blende trong hai trường hợp khi không xét đến ảnh hưởng của áp suất (đối với các bán dẫn AlAs, AlP và AlSb) và khi xét đến ảnh hưởng của áp suất (đối với bán dẫn ZnTe). Những kết quả này đã được chúng tôi công bố trong hai công trình [44] và [42].

4.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn

Thế tương tác giữa các nguyên tử được chúng tôi sử dụng trong phần này là thế Stillinger-Weber [96] như các công thức (2.22) và (2.23) với các thông số thế của các bán dẫn được liệt kê trong Bảng 4.1. Ở đây chú ý rằng, các thông số cắt a và γ của thế Stillinger-Weber có các giá trị tương ứng là 1.2 và 1.8 [56, 40].

Bảng 4.1. Thông số thế Stillinger-Weber
của các bán dẫn AlAs, AlP, AlSb, InP [56] và ZnTe [40].

Hợp chất	ϵ (eV)	A	B	σ (Å)	λ
AlAs	1.89	7.24227	0.629	2.1694	26.54
AlP	2.13	6.71491	0.555	2.1284	18.00
AlSb	1.73	7.44630	0.657	2.3365	24.13
InP	1.74	7.90793	0.719	2.2046	22.11
ZnTe	1.29	7.72010	0.98520	2.1864	29.00

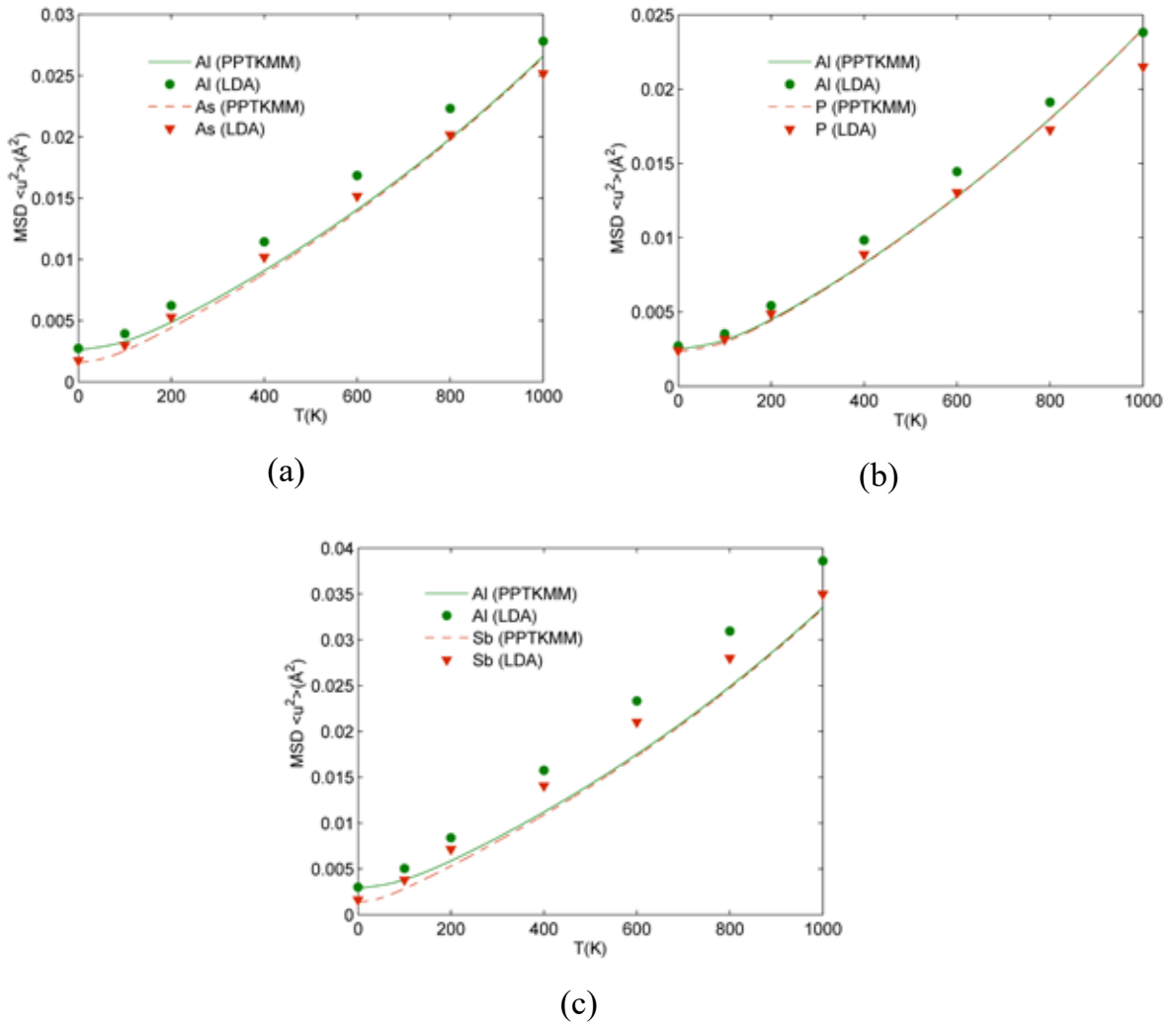
Trên Bảng 4.2, chúng tôi biểu diễn kết quả tính hằng số mạng theo công thức (2.42) và hệ số dẫn nở nhiệt của các bán dẫn AlX (X = As, P, Sb) theo công thức (2.61) (tại nhiệt độ 300 K) bằng PPTKMM. Các giá trị thực nghiệm cũng như kết

quả tính bằng phương pháp FPLAPW (Full-potential linearized augmented plane-wave method) từ các nguyên lí đầu tiên (sử dụng GGA và LDA) cũng được chúng tôi đưa ra để so sánh.

Bảng 4.2. Hằng số mạng và hệ số dẫn nở nhiệt của các bán dẫn AlX (X = As, P, Sb) tại nhiệt độ T = 300 K.

Hợp chất	a_h (Å)			α (10^{-6} K^{-1})	
	PPTKMM	Thực nghiệm	Phương pháp khác	PPTKMM	Phương pháp khác
AlAs	5.67	5.66 [70]	6.73 [63] 5.726 [20] 5.76 [26] 5.4461 [107]	4.55	5.20 [35] 3.50 [66]
AIP	5.46	5.47 [70]	5.52 [63] 5.507 [20] 5.52 [26] 5.6435 [107]	4.13	4.50 [41]
AlSb	6.14	6.14 [70] 6.1361 [75]	6.23 [63] 6.22 [26] 6.1234 [107]	4.94	4.20 [66]

Từ Bảng 4.2 có thể thấy, hằng số mạng của các bán dẫn AlX (X = As, P, Sb) xác định bằng PPTKMM phù hợp tốt với các kết quả nghiên cứu trước đây, đặc biệt là với các phép đo thực nghiệm bằng nhiễu xạ tia X [70, 75]. Hằng số mạng của AlSb lớn hơn nhiều so với hằng số mạng của các hợp chất AlAs và AIP. Trong nghiên cứu của chúng tôi, hệ số dẫn nở nhiệt của các bán dẫn AlAs, AIP và AlSb có sai số so với giá trị thực nghiệm vào khoảng từ 8 – 30%. Tuy vậy, ở đây cần chú ý rằng bản thân các giá trị thực nghiệm của hệ số dẫn nở nhiệt của AlAs trong hai công trình [35, 66] cũng có sự sai khác lớn ($5.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ và $3.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Do đó, cần có thêm các phép đo thực nghiệm mới để kiểm nghiệm giá trị hệ số dẫn nở nhiệt của các hợp chất III–V thuộc họ nhôm (Al). Kết quả tính số bằng PPTKMM có thể được xem là số liệu tham khảo cho các phép đo thực nghiệm trong tương lai.



Hình 4.1. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm MSD nguyên tử đối với các hợp chất AlAs, AlP và AlSb.

Trên Hình vẽ 4.1 chúng tôi biểu diễn đường cong sự phụ thuộc nhiệt độ của MSD nguyên tử đối với các hợp chất AlAs, AlP và AlSb. Hệ số Debye-Waller của các bán dẫn III–V này thu được từ phương pháp mật độ trạng thái phonon tổng quát (Generalized phonon densities of state) trong gần đúng LDA [88] cũng được biểu diễn để so sánh. Từ những hình vẽ này có thể thấy, giá trị tính số các MSD của PPTKMM khá trùng khớp với kết quả tính số của phương pháp *ab initio* trong toàn khoảng nhiệt độ 0 – 800 K, cao hơn rất nhiều nhiệt độ Debye. Ở vùng nhiệt độ thấp $T \leq 100$ K, dao động điểm không (hiệu ứng lượng tử) đóng góp chính vào MSD. Giá trị này vào khoảng $17 \times 10^{-3} \text{ Å}^2 - 30 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$ tùy thuộc vào từng loại nguyên tử.

Trong khi đó, ở vùng nhiệt độ cao, đóng góp phi điều hoà đóng vai trò quan trọng và tăng nhanh theo sự tăng của nhiệt độ, điều này kéo theo sự thay đổi của MSD. Từ biểu thức (2.30) của mômen cấp 2 có thể thấy, hàm MSD của nguyên tử ở nhiệt độ cao trong PPTKMM đã bao hàm các đóng góp phi điều hoà, tăng theo nhiệt độ nhưng không tuyến tính như lý thuyết điều hoà [119]. Hơn thế, chúng tôi nhận thấy rằng, sự khác biệt giữa giá trị MSD của các hợp chất AlX (X = As, P, Sb) có nguyên do chính từ sự khác nhau về khối lượng giữa các nguyên tử As, P và Sb.

Để xác định các tính chất cơ học của các bán dẫn AlX (X = As, P, Sb), trước tiên cần xác định độ dời nguyên tử y_0 và hàm A_1 theo PPTKMM; từ đó, sử dụng các công thức (2.85) – (2.87) chúng tôi xác định được giá trị của các môđun đàn hồi. Kết quả của các môđun đàn hồi, bao gồm môđun Young, môđun nén khối và môđun trượt của AlX (X = As, P, Sb) ở nhiệt độ $T = 300$ K được biểu diễn trong Bảng 4.3. Có thể nhận thấy, về cơ bản, kết quả tính các môđun đàn hồi đối với AlX (X = As, P, Sb) bằng PPTKMM phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm. Trong hiểu biết của chúng tôi, ngoại trừ môđun nén khối, cho đến hiện nay, có rất ít các thông tin về môđun Young và môđun trượt của AlAs, AlP và AlSb đã được công bố [15]. Đối với AlAs, giá trị của môđun Young theo PPTKMM là 87.49 GPa và lớn hơn một ít so với giá trị thực nghiệm là 83.5 GPa [70]. Sai số vào khoảng 4.75%.

Đối với môđun nén khối, khá nhiều kết quả lý thuyết và thực nghiệm đã được công bố cho các bán dẫn cấu trúc zinc-blende AlAs, AlP và AlSb. Một số kết quả gần đây được chúng tôi liệt kê trong Bảng 4.3. Có sự sai khác nhỏ giữa giá trị môđun nén khối theo tính toán PPTKMM (81.01 GPa, 92.28 GPa và 60.21 GPa) và thực nghiệm (82 GPa, 86 GPa và 58 GPa) đối với AlAs, AlP và AlSb. Ngoài ra, giá trị tính số theo PPTKMM cũng khá phù hợp với giá trị tính số của các lý thuyết khác. Bảng 4.3 cho thấy, các môđun đàn hồi (môđun Young, môđun nén khối và môđun trượt) của vật liệu AlP cao hơn nhiều so với các vật liệu AlAs và AlSb. Điều này có nghĩa vật liệu AlP khó bị nén, kéo căng, dẫn cũng như làm biến dạng hơn so với AlAs và AlSb. Những tính chất khác biệt này có thể được giải thích bởi hằng số mạng nhỏ của AlP so với hai vật liệu còn lại (AlAs và AlSb).

Bảng 4.3. Môđun Young E_Y , môđun nén khối K và môđun trượt G của các hợp chất AIX (X = As, P, Sb) ở nhiệt độ T = 300 K.

Hợp chất	E_Y (GPa)		K (GPa)			G (GPa)
	PPTKMM	Thực nghiệm	PPTKMM	Thực nghiệm	Phương pháp khác	PPTKMM
AlAs	87.49	83.5 [15]	81.01	82 [70]	67.61 [63] 68.272 [20] 79 [26] 75.4 [107]	33.14
AIP	99.67	–	92.28	86 [70]	84.05 [63] 82.619 [20] 96 [26] 90.3 [107]	37.75
AlSb	65.02	–	60.21	58 [70]	46.57 [63] 61 [26] 56 [107]	24.63

4.1.2. Ảnh hưởng của áp suất đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn

Để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến các tính chất nhiệt động và cơ học của bán dẫn hai thành phần, chúng tôi thực hiện tính số cho bán dẫn ZnTe. Giá trị các thông số thể Stillinger-Weber của ZnTe được đưa ra trong Bảng 4.1.

Liên quan đến các đặc tính của vật liệu ZnTe có cấu trúc zinc-blende (pha B3) ở áp suất không, giá trị hằng số mạng của ZnTe ở nhiệt độ phòng T = 300 K được đưa ra trong Bảng 4.4. Bởi vì sự quan tâm đặc biệt của cộng đồng khoa học nên có khá nhiều thông tin thực nghiệm [27, 84] cũng như tính toán lí thuyết [23, 36, 59, 87, 98] cho pha cấu trúc zinc-blende của ZnTe. Các số liệu này cũng được đưa vào Bảng 4.4 để so sánh cũng như kiểm nghiệm lí thuyết của PPTKMM. Từ bảng này có thể nhận thấy, giá trị tính hằng số mạng theo lí thuyết PPTKMM phù hợp tốt với

các số liệu thực nghiệm cũng như các tính toán lí thuyết gần đây. Sai số tương đối giữa tính toán bằng PPTKMM và phép đo thực nghiệm bằng XRD của nhóm Saito [84] chỉ vào khoảng 0.3%.

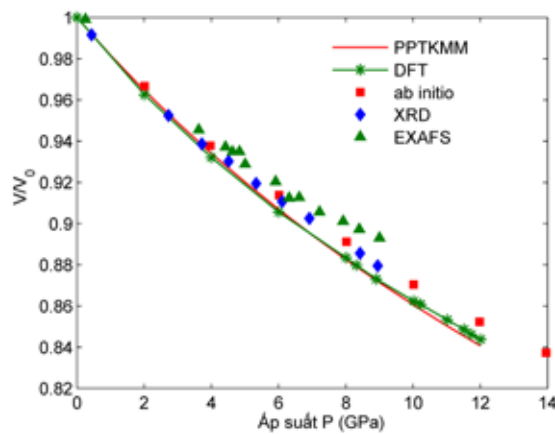
Bảng 4.4. Hằng số mạng a_h , môđun nén khối K và đạo hàm bậc nhất của môđun nén khối theo áp suất K' và độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử đối với ZnTe ở nhiệt độ $T = 300$ K.

Phương pháp	a_h (Å)	K (GPa)	K'	$\langle u^2 \rangle_{Zn}$ (Å ²)	$\langle u^2 \rangle_{Te}$ (Å ²)
PPTKMM	6.1118	46.08	5.0	0.0106	0.0099
Thực nghiệm	6.10 [84]	50.9 [27]	5.04 [27]	0.0164 [71]	0.0096 [71]
	6.103 [27]	48.0 [97]	4.7 [97]		
		50.5 [85]	5 [86]		
Phương pháp khác	6.158 [36]	47.7 [36]	4.61 – 4.98	0.0160 [88]	0.0120 [88]
	6.09 [23]	44.8 [23]	[94]		
	6.086 [98]	52.7 [98]	4.7 [36]		
	6.1169 [59]	51.2 [59]	4.18 [59]		
	6.198 [87]	60.39 [87]	4.71 [87]		

Sử dụng kết quả của PPTKMM về mối quan hệ $P - V/V_0$, chúng tôi xác định được giá trị của môđun nén khối K và đạo hàm bậc nhất của môđun nén khối theo áp suất K' của hợp chất ZnTe có cấu trúc zinc-blende bằng cách làm khớp với phương trình trạng thái Birch-Murnaghan bậc ba trong gần đúng bình phương tối thiểu. Kết quả làm khớp cho giá trị $K = 46.08$ GPa khi cố định $K' = 5$ như trong các thí nghiệm nhiễu xạ và hấp thụ tia X [85]. Kết quả này cùng với các dữ liệu thực nghiệm và tính toán từ các lí thuyết khác được đưa ra trong Bảng 4.4. Theo Bảng 4.4, các giá trị thực nghiệm và tính toán lí thuyết của môđun nén khối đối với pha cấu trúc zinc-blende của ZnTe nằm trong khoảng từ 50 – 60 GPa. Kết quả tính DFT khi sử dụng gần đúng GGA và bao hàm các orbital d thu được giá trị nhỏ hơn

(47.7 GPa) [36] và khá gần với các giá trị đo thực nghiệm (50.9 GPa [27], 48.0 GPa [97] và 50.5 GPa [85]).

Trong trường hợp áp suất $P \neq 0$, giải phương trình (3.23) (khi $y = 0$) thu được giá trị của hằng số mạng của bán dẫn ZnTe có cấu trúc zinc-blende ở những áp suất khác nhau. Từ đó có thể xác định tỉ số thể tích V/V_0 như một hàm của áp suất P . Kết quả tính số của hằng số mạng và tỉ số thể tích được cho trong Bảng 4.5. Để so sánh kết quả thu được với những công bố trước đây, chúng tôi trích xuất dữ liệu V/V_0 trong các công trình [23, 36, 85] và biểu diễn các kết quả thu được trên Hình 4.2.



Hình 4.2. Đồ thị sự phụ thuộc áp suất của tỉ số thể tích V/V_0 của ZnTe.

Trên hình vẽ này, giá trị lí thuyết của tỉ số thể tích V/V_0 ở áp suất P tính bằng PPTKMM phù hợp tốt với kết quả của lí thuyết DFT [23, 36] cũng như giá trị đo nhiễu xạ tia X [85]. Sai số giữa PPTKMM và giá trị đo thực nghiệm từ XRD khoảng vài phần trăm. Trong khi đó, sai số so với phép đo bằng cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng (Extended X-ray Absorption Fine Structure – EXAFS) lại có giá trị cao hơn chút ít. Có thể có một vài nguyên nhân gây ra sự khác biệt này như được đề xuất bởi San-Miguel và cộng sự [85], chẳng hạn là hàm dịch pha phổ EXAFS không thay đổi do sự thay đổi cấu trúc điện tử, hay sự giảm của khoảng cách nguyên tử. Hiệu ứng gradient áp suất cũng có thể là một nguyên nhân khác. Trong khi phép đo phổ EXAFS được thực hiện trên toàn bộ thể tích mẫu thì phổ

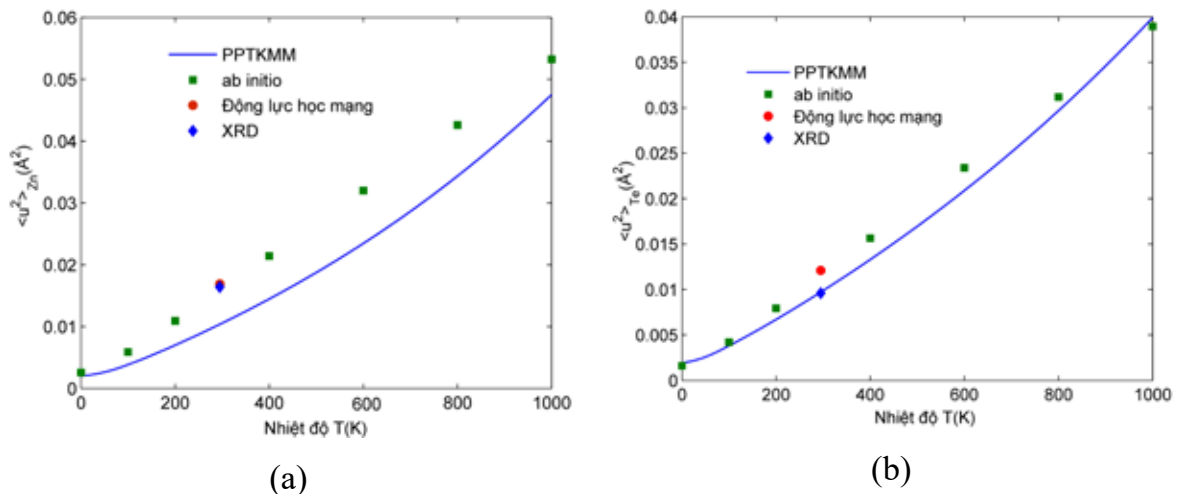
những xạ tia X lại chỉ quan sát ở phần trung tâm của mẫu đo. Kết quả là, khi áp suất bắt đầu giảm từ phần trung tâm của lỗ đệm (gasket hole), phép đo phổ EXAFS sẽ cho giá trị của khoảng cách giữa các nguyên tử lớn hơn như chúng ta thấy ở trên. Đóng góp của hiệu ứng này càng quan trọng hơn khi áp suất tăng cao.

Bảng 4.5. Hằng số mạng a_h và tỉ số thể tích $\kappa = V/V_0$ của ZnTe ở nhiệt độ $T = 300$ K.

P (GPa)	PPTKMM			Jia-Jin và cộng sự [57]	Soykan và cộng sự [95]
	a_h (Å)	$\kappa = V/V_0$	K (GPa)	K (GPa)	
0	6.1118	1.0000	46.08	45.6	41.59
1	6.0743	0.9817	51.08	–	–
2	6.0390	0.9647	56.08	–	–
3	6.0058	0.9489	61.08	–	55.76
4	5.9743	0.9340	66.08	–	–
5	5.9444	0.9201	71.08	70.8	–
6	5.9159	0.9069	76.08	–	69.29
7	5.8886	0.8944	81.08	–	–
8	5.8626	0.8826	86.08	–	–
9	5.8376	0.8714	91.08	–	82.24
10	5.8136	0.8607	96.08	94.7	–
11	5.7905	0.8504	101.08	–	–
12	5.7682	0.8407	106.08	–	94.92

Để xác định môđun nén khối của bán dẫn ZnTe có cấu trúc zinc-blende ở áp suất khác nhau, chúng tôi sử dụng phương trình $K(P) = K(0) + K' \times P$, trong đó $K(0) = 46.08$ GPa và $K' = 5$ là các giá trị làm khớp số liệu của PPTKMM và phương trình trạng thái Birch-Murnaghan bậc ba trong gần đúng bình phương tối thiểu. Kết quả tính số môđun nén khối cho ZnTe đến 12 GPa bằng PPTKMM được

đưa ra ở Bảng 4.5. Kết quả tính DFT trong gần đúng GGA của hai nhóm Jia-Jin và cộng sự [57], và nhóm của Soykan [95] cũng được đưa ra để so sánh. Từ Bảng 4.5 có thể thấy, kết quả tính bằng PPTKMM khá phù hợp với kết quả của Jia-Jin và cộng sự [57] nhưng lại lớn hơn kết quả tính của nhóm Soykan [95]. Sự khác nhau trong hai kết quả tính DFT có thể có nguyên nhân bởi hai nhóm sử dụng các giả thể và hàm tương quan – trao đổi khác nhau. Trong công trình của nhóm Jia-Jin, nhóm tác giả sử dụng giả thể sóng phẳng của DFT với mã nguồn CASTEP. Trong khi đó, Soykan và cộng sự [95] sử dụng mã VASP để thực hiện các tính toán về cấu trúc điện tử và các tính chất vật lý khác của ZnTe được làm khớp với các phương trình bán thực nghiệm.

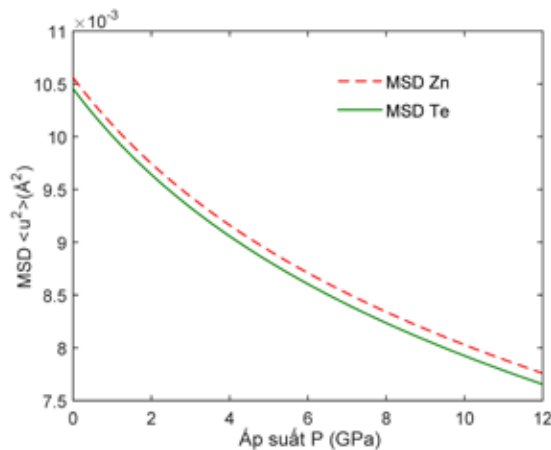


Hình 4.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm MSD của Zn và Te trong ZnTe.

Hình 4.3 biểu diễn đường cong sự phụ thuộc nhiệt độ của MSD đối với các nguyên tử Zn và Te trong hợp chất ZnTe, trong đó bao gồm các kết quả của PPTKMM và các phương pháp khác đã được công bố trước đây [71, 82, 88]. Từ Hình 4.3 có thể thấy, đối với nguyên tử Te, PPTKMM cho kết quả trùng với giá trị tính DFT trong gần đúng LDA với tham số Perdew-Wang được xác định từ mô phỏng Monte Carlo [88] trong toàn khoảng nhiệt độ nghiên cứu từ 0 K đến 800 K, cao hơn rất nhiều nhiệt độ Debye. Trong khi đó, đối với nguyên tử Zn, sự phù hợp giữa PPTKMM và tính toán của nhóm Schowalter chỉ quan sát được ở vùng nhiệt độ thấp và sự khác biệt sẽ tăng dần khi nhiệt độ cao hơn 300 K. Độ dốc ban đầu của

MSD $\partial\langle u^2 \rangle / \partial T$ đối với Zn và Te trong tính toán theo PPTKMM tương ứng là $1.0654 \times 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{K}$ và $4.8389 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2/\text{K}$.

Ở vùng nhiệt độ thấp, đóng góp của dao động điểm không vào MSD của nguyên tử Zn và Te trong PPTKMM tương ứng là $\langle u_0^2 \rangle_{\text{Zn}} = 0.0025 \text{ \AA}^2$ và $\langle u_0^2 \rangle_{\text{Te}} = 0.0020 \text{ \AA}^2$. Ở nhiệt độ phòng $T = 300 \text{ K}$, các MSD của Zn và Te được cho trong Bảng 4.4. Giá trị thực nghiệm [71], kết quả tính động lực toàn mạng [82] và kết quả tính theo LDA [88] cũng được chúng tôi đưa ra để so sánh. Có thể thấy, các kết quả tính của PPTKMM phù hợp rất tốt với thực nghiệm trong trường hợp nguyên tử Te nhưng sai số khá lớn đối với nguyên tử Zn. Ngược lại, các kết quả tính động lực toàn mạng và LDA lại phù hợp tốt với thực nghiệm trong trường hợp nguyên tử Zn nhưng sai số khá lớn đối với nguyên tử Te. Sự khác biệt giữa các MSD của Zn và Te, theo chúng tôi, có nguyên nhân chính là do sự khác biệt về khối lượng của chúng. Ở đây, cần chú ý rằng, bởi vì hệ số Debye-Waller trong nghiên cứu của Schowalter và cộng sự được suy ra từ mật độ trạng thái phonon tổng quát dựa trên mô hình Einstein nên kết quả sẽ phù hợp tốt với thực nghiệm, đặc biệt ở vùng nhiệt độ thấp. Ngoài ra, trong công trình của nhóm Schowalter [88], các tác giả cũng đã tính đến điện tích hiệu dụng Born bao hàm các hiệu ứng phân cực mà PPTKMM đã bỏ qua.



Hình 4.4. Sự phụ thuộc áp suất của hàm MSD của Zn và Te trong ZnTe.

Ở áp suất $P \neq 0$, đồ thị sự phụ thuộc áp suất của MSD đối với bán dẫn ZnTe có cấu trúc zinc-blende ở nhiệt độ $T = 300 \text{ K}$ được biểu diễn trên Hình 4.4. Quan sát Hình 4.4 chúng ta có thể thấy, các MSD của Zn và Te có cùng dạng biến đổi và

chúng giảm nhanh khi áp suất tăng. Điều này có nguyên nhân là do sự giảm dao động nguyên tử khi áp suất tăng. Độ dốc ban đầu $\partial\langle u^2 \rangle / \partial P$ của MSD Zn và Te tương ứng là $-0.4888 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2/\text{GPa}$ và $-0.1266 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2/\text{GPa}$. Trong hiểu biết của chúng tôi, cho đến nay, không có các số liệu thực nghiệm của MSD cho Zn và Te đã được công bố để so sánh. Điều này có nguyên nhân từ các khó khăn trong việc đo chính xác độ dịch chuyển trung bình bình phương của các thí nghiệm nhiễu xạ ở áp suất cao [115]. Tuy vậy, kết quả này có thể cung cấp số liệu tham khảo hữu ích về sự phụ thuộc áp suất của MSD đối với ZnTe ở pha cấu trúc zinc-blende cho các thí nghiệm trong tương lai.

4.2. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của hợp chất bán dẫn ba thành phần

Trong phần này, dựa trên cơ sở lý thuyết ở Chương 3, chúng tôi sẽ thực hiện tính số một số tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn ba thành phần $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ và $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ($0 \leq y \leq 1$) dưới ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất. Các kết quả chính của phần này đã được công bố ở các công trình [10], [45] và [55].

4.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ thành phần đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn

Cho đến nay, có khá nhiều các nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm được thực hiện để nghiên cứu các tính chất cấu trúc, cơ học và dao động của tinh thể bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ [29, 68, 106]. Một số phương pháp thường được sử dụng trong nghiên cứu $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ cũng như các tinh thể bán dẫn ba thành phần có cấu trúc zinc-blende như phương pháp động lực mạng [28], phương pháp MCS [81] và phương pháp MD từ *ab initio* [24, 74]. Tuy nhiên, các tính chất cơ học và dao động của tinh thể bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ khá phức tạp và chưa thực sự được hiểu rõ. Các tính chất cơ học của vật liệu có liên quan mật thiết với các tính chất đàn hồi và nhiệt động của hệ, và những tính chất này lại phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và nồng độ của các thành phần. Trong nhiều trường hợp, thông tin về các hằng số đàn hồi có ý nghĩa quan trọng cho các ứng dụng thực tế liên quan đến các tính chất cơ học của vật liệu. Tính chất đàn hồi của vật liệu lại liên quan đến những tính chất nhiệt động

và những đại lượng vật lý cơ bản khác như khoảng cách giữa các nguyên tử, phương trình trạng thái, phổ phonon, nhiệt dung riêng, hệ số dẫn nở mạng, nhiệt độ Debye và hằng số Grüneisen [112]. Tuy nhiên, trong phần lớn các nghiên cứu trước đây, các môđun đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ được xác định mà không tính đến hiệu ứng dao động nhiệt của mạng tinh thể [37].

Để thực hiện tính toán số cho $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, chúng tôi sử dụng thể Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller để mô tả tương tác giữa các nguyên tử. Các thông số thể của Al-Ga-As được đưa ra ở Bảng 4.6 [33].

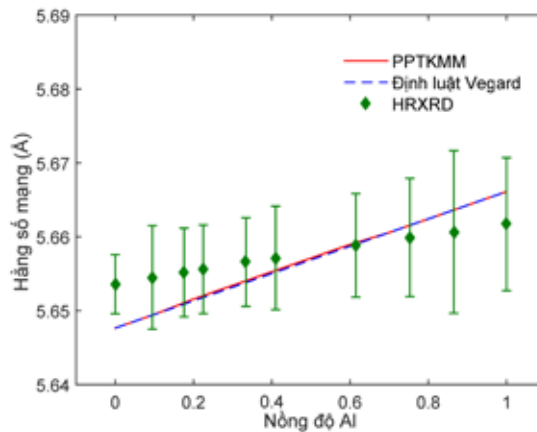
Bảng 4.6. Thông số thể Pearson-Takai-Halicioglu-Tiller của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ [33].

Thông số	Al	Ga	As	Ga-As	Al-Ga	Al-As
ε (eV)	1.216	1.004	1.164	1.738	1.121	2.060
r_0 (Å)	2.520	2.461	2.491	2.448	2.490	2.430
Z_{AAA}	2241.0	1826.4	2151.9	-	-	-
Z_{AAB}	-	-	-	1900.0	2093.3	3000.0
Z_{ABB}	-	-	-	4600.0	1955.3	5000.0

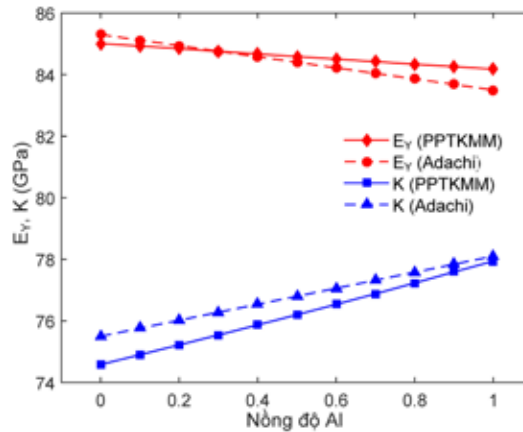
Đối với hằng số mạng của tinh thể bán dẫn zinc-blende $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, một số các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, hằng số mạng của hợp chất tuân theo định luật Vegard [105], trong đó hằng số mạng trung bình của hệ biến thiên tuyến tính theo nồng độ thành phần y . Tuy nhiên, một số nghiên cứu gần đây lại cho rằng, giá trị hằng số mạng của hệ $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ không thực sự tuân theo định luật Vegard [29, 37, 117].

Giải phương trình (3.24) trong trường hợp $P = 0$ với các nồng độ y khác nhau, chúng tôi thu được giá trị khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử; từ đó xác định được hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ theo công thức (3.26). Hình 4.5 biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ thành phần Al của hằng số mạng $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ ở nhiệt độ phòng $T = 300$ K được xác định bằng PPTKMM. Kết quả thực nghiệm đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X độ phân giải cao (High-resolution X-ray diffraction – HRXRD) [37] và đường cong mô tả định luật Vegard [105] cũng được biểu diễn để so sánh. Trên Hình 4.5, hằng số mạng của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong tính toán bằng PPTKMM khá phù hợp với định luật Vegard. Ở đây cần chú ý rằng, nếu làm khớp

kết quả tính số bằng PPTKMM với hàm bậc hai sẽ thu được thừa số bậc hai nhỏ – $0.942 \times 10^{-3} y^2$ (Å). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đã được công bố bởi Gehrsitz và cộng sự là $-1.124 \times 10^{-3} y^2$ (Å) [37]. Ngoài ra, giá trị tính số của PPTKMM cũng khá phù hợp với phép đo thực nghiệm HRXRD [37]. Sai số giữa kết quả của PPTKMM và giá trị thực nghiệm HRXRD có giá trị lớn nhất khoảng 0.1% (tại nồng độ $y = 0$).



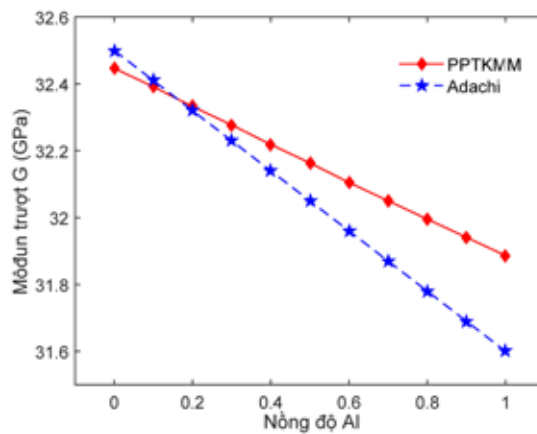
Hình 4.5. Sự phụ thuộc nồng độ của hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$.



Hình 4.6. Đồ thị môđun Young E_Y và môđun nén khối K của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ theo hàm của nồng độ thành phần Al ở nhiệt độ $T = 300$ K.

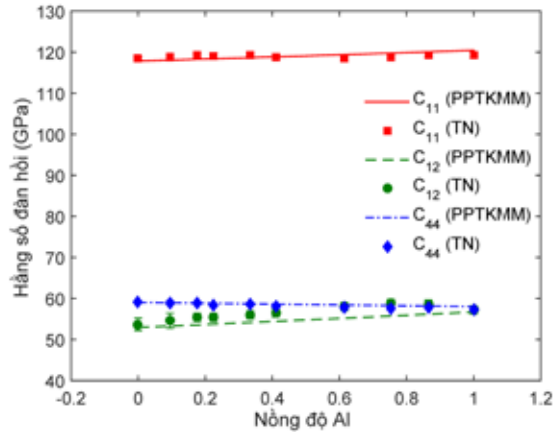
Sử dụng kết quả khoảng cách lân cận gần nhất thu được chúng tôi xác định được giá trị của môđun Young E_Y và môđun nén khối K tương ứng theo các công thức (3.50) và (3.52). Trên Hình 4.6, chúng tôi biểu diễn đồ thị sự phụ thuộc nồng độ thành phần

Al của môđun Young E_Y và môđun nén khối K của bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ ở nhiệt độ phòng $T = 300$ K. Từ hình vẽ có thể thấy, môđun nén khối K tăng theo nồng độ thành phần y của Al, trong khi môđun Young E_Y thì biến thiên theo chiều ngược lại. Kết quả này của chúng tôi phù hợp với những dự đoán lí thuyết của Adachi [15]. Hơn nữa, kết quả tính PPTKMM cho thấy, các môđun đàn hồi E_Y và K tỉ lệ tuyến tính với thành phần của Al trong tinh thể $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$. Độ dốc của các đường thẳng $E_Y(y)$ và $K(y)$ trong nghiên cứu của nhóm chúng tôi tương ứng là -0.84 GPa và 3.36 GPa; trong khi đó, kết quả của Adachi [15] tương ứng là -1.8 GPa và 2.6 GPa.



Hình 4.7. Đồ thị môđun trượt G của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ theo hàm của nồng độ thành phần Al ở nhiệt độ $T = 300$ K.

Trên Hình 4.7, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc của môđun trượt G của hợp kim $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ vào nồng độ thành phần Al ở nhiệt độ phòng. Theo Hình 4.7, môđun trượt G là một hàm giảm của y (nồng độ thành phần của Al trong $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$) và kết quả này khá trùng hợp với dự đoán của Adachi [15]. Sự sai lệch giữa kết quả của PPTKMM và tính toán của Adachi tăng dần theo sự tăng của nồng độ thành phần Al trong bán dẫn và đạt giá trị lớn nhất, xấp xỉ 0.9%, tại nồng độ $y = 1$. Độ dốc của môđun trượt trong nghiên cứu của chúng tôi và Adachi tương ứng là -0.56 GPa và -0.9 GPa.



Hình 4.8. Sự phụ thuộc nồng độ của các hằng số đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ ở nhiệt độ 300 K.

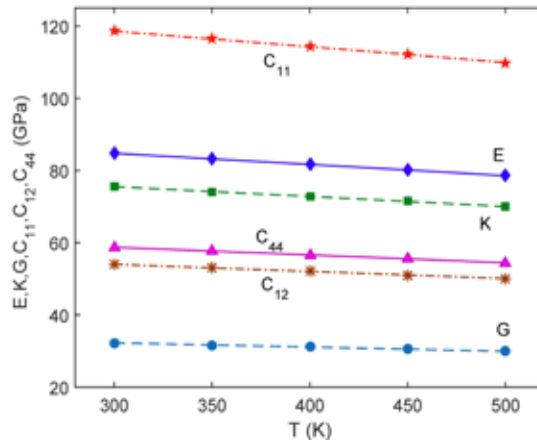
Với kết quả của môđun Young đã được xác định chúng tôi tính giá trị của các hằng số đàn hồi theo các biểu thức (3.55) và (3.57). Trên Hình 4.8, chúng tôi biểu diễn các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ ở nhiệt độ $T = 300$ K. Ở đây, chúng tôi đã giả thiết hệ số bất đẳng hướng Z của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ là hằng số, không phụ thuộc vào nồng độ pha Al vào GaAs và có giá trị bằng 1.82 [73]. Kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp HRXRD [37] cũng được chúng tôi biểu diễn để so sánh. Trên Hình 4.8, giá trị của các hằng số đàn hồi tính theo PPTKMM khá phù hợp với phép đo thực nghiệm [37]. Hơn nữa, các hằng số đàn hồi C_{11} và C_{12} của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ là các hàm tăng, trong khi C_{44} là hàm giảm của nồng độ thành phần Al. Trong gần đúng bình phương tối thiểu, kết quả tính số C_{11} , C_{12} và C_{44} của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ theo PPTKMM có thể được làm khớp bởi các phương trình sau

$$C_{11} = (117.80 + 2.62 \times y) \text{ GPa},$$

$$C_{12} = (52.911 + 3.744 \times y) \text{ GPa},$$

$$C_{44} = (59.050 - 1.023 \times y) \text{ GPa}.$$

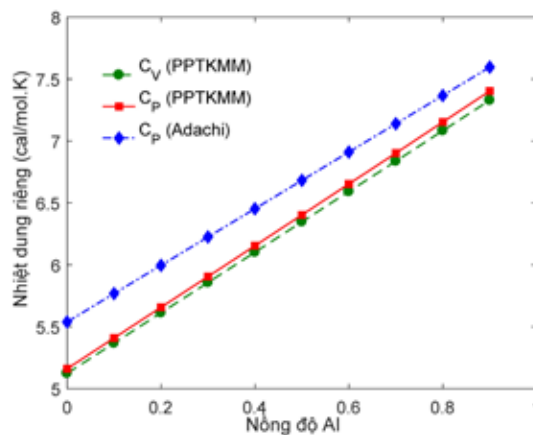
Chú ý rằng, mặc dù Ghersitz và các cộng sự đã giả thiết giá trị $C_{11} = 118.96 \pm 0.7$ GPa không phụ thuộc vào nồng độ thành phần Al, giá trị sai lệch lớn nhất của hằng số đàn hồi C_{11} giữa phép đo của nhóm Ghersitz và kết quả theo PPTKMM chỉ vào khoảng 2%. Điều đó có nghĩa là, hằng số đàn hồi C_{11} của tinh thể bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ phụ thuộc yếu vào nồng độ thành phần y .



Hình 4.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các môđun đàn hồi và hằng số đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$.

Trên Hình 4.9 biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của các môđun đàn hồi và hằng số đàn hồi của bán dẫn zinc-blende $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ khi nồng độ Al là $y = 0.3$. Hình 4.9 cho chúng ta thấy, tất cả các hằng số đàn hồi và môđun đàn hồi của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ đều giảm khi nhiệt độ tăng. Điều này có nghĩa là vật liệu trở nên “mềm” hơn ở nhiệt độ cao. Sự giảm nhanh của các đại lượng cơ học này cho thấy ảnh hưởng quan trọng của hiệu ứng phi điều hoà do dao động nhiệt của mạng tinh thể ở nhiệt độ cao.

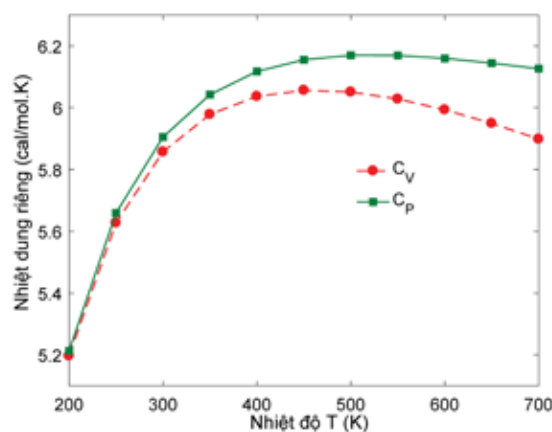
Khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thành phần Al đối với các nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P theo các công thức (3.39) và (3.41) cho hệ $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, chúng tôi thu được kết quả như mô tả trên Hình 4.10.



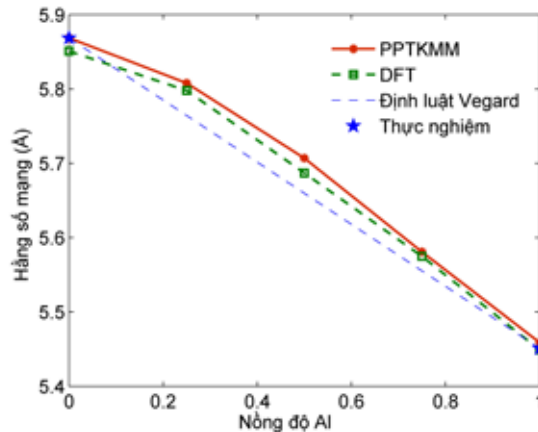
Hình 4.10. Ảnh hưởng của nồng độ thành phần Al đối với nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$.

Hình 4.10 cho thấy, các nhiệt dung C_V và C_P của hợp chất $Al_yGa_{1-y}As$ tăng tuyến tính theo nồng độ thành phần y của Al. Có sự chênh lệch nhỏ của giá trị nhiệt dung giữa phương pháp PPTKMM và tính toán của Adachi [15]. Độ dốc của đường nhiệt dung đẳng áp $C_P(y)$ trong tính toán PPTKMM và kết quả của Adachi tương ứng là 2.4912 cal/mol.K và 2.2853 cal/mol.K. Như vậy, giá trị của các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp của tinh thể AlGaAs có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ Al pha vào hệ vật liệu.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của hệ $Al_yGa_{1-y}As$ được chúng tôi biểu diễn trên Hình 4.11. Hình vẽ cho thấy, nhiệt dung đẳng áp C_P là hàm tăng của nhiệt độ, đạt giá trị cực đại tại 500 K và sau đó giảm chậm với hệ số góc nhỏ khi nhiệt độ tiếp tục tăng. Một điều đặc biệt là, trong khoảng nhiệt độ từ 200 K đến 450 K, nhiệt dung đẳng tích C_V tăng chậm hơn nhưng có dáng điệu tương tự nhiệt dung đẳng áp C_P . Tuy vậy, sau khi đạt giá trị lớn nhất tại 450 K, nhiệt dung đẳng tích C_V giảm nhanh theo nhiệt độ. Theo biểu thức (3.40), sự chênh lệch giữa các nhiệt dung C_V và C_P được thể hiện qua giá trị của $9TV\alpha^2K$. Do hằng số mạng của $Al_yGa_{1-y}As$ phụ thuộc yếu vào nhiệt độ nên các giá trị thể tích V và hệ số dẫn nở nhiệt α cũng ít thay đổi theo nhiệt độ. Vì vậy, sự chênh lệch giữa các nhiệt dung C_V và C_P có nguyên nhân chính từ sự giảm nhanh của môđun nén khối K khi nhiệt độ tăng.

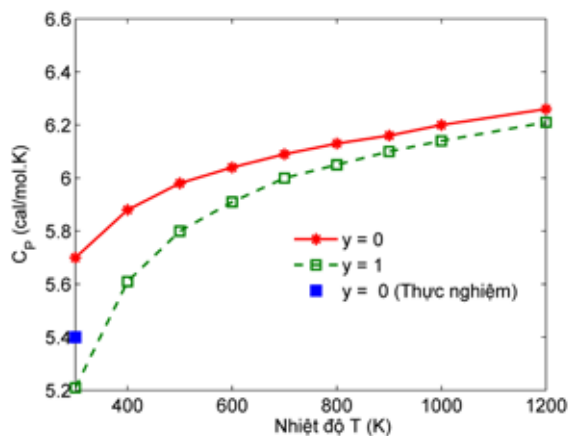


Hình 4.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp của $Al_yGa_{1-y}As$ khi $y = 0.3$.



Hình 4.12. Sự phụ thuộc nồng độ của hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$.

Thực hiện tính số cho bán dẫn zinc-blende $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ (các tham số thể Stilingger-Weber của AlP và InP được cho ở Bảng 4.1) bằng cách giải phương trình trạng thái (3.24) khi áp suất $P = 0$, chúng tôi thu được hằng số mạng của vật liệu như được biểu diễn trên Hình 4.12. Có thể nhận thấy, giá trị hằng số mạng xác định bằng PPTKMM khá phù hợp với số liệu thực nghiệm [66] và tính toán DFT [19]. Hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ giảm nhanh khi nồng độ của Al tăng. Chúng tôi cho rằng, điều này có nguyên nhân là bởi nguyên tử Al có kích cỡ nhỏ hơn nguyên tử In nên khi thay thế nhiều nguyên tử In bởi nguyên tử Al sẽ làm giảm hằng số mạng của vật liệu. Ngoài ra, nghiên cứu của chúng tôi cũng chỉ ra rằng, hằng số mạng của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ không thực sự tuân theo định luật Vegard mà cần bổ sung thêm tham số uốn cong (Bowling parameter) là $b = -0.195 \text{ \AA}$ vào công thức tính hằng số mạng của định luật này.

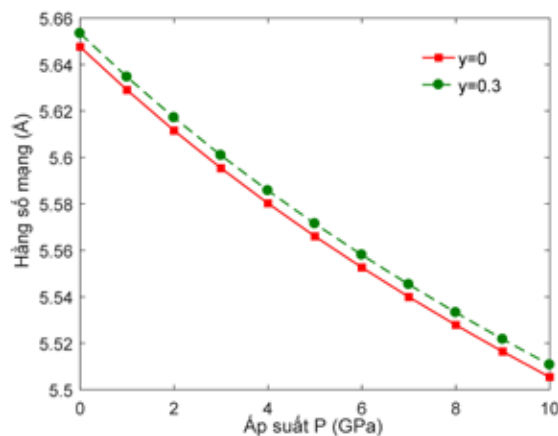


Hình 4.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt dung đẳng áp C_p của $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$.

Hình 4.13 cho thấy, nhiệt dung đẳng áp C_P của $Al_yIn_{1-y}P$ tăng nhanh theo nhiệt độ và bắt đầu xuất hiện hiệu ứng bão hoà nhiệt dung ở khoảng nhiệt độ 1000 K. Tuy nhiên, ngược lại với trường hợp của $Al_yGa_{1-y}As$, nhiệt dung đẳng áp C_P của $Al_yIn_{1-y}P$ giảm khi tăng nồng độ Al. Điều này có một phần nguyên nhân từ sự khác biệt về kích thước của nguyên tử thay thế và nguyên tử gốc. Cụ thể là nguyên tử Al có bán kính kim loại (Metallic radius) khoảng 1.43 Å, lớn hơn nguyên tử Ga (bán kính kim loại 1.35 Å) và nhỏ hơn nguyên tử In (bán kính kim loại 1.67 Å) [76]. Sự sai khác trong kết quả tính toán PPTKMM của nhóm chúng tôi và giá trị thực nghiệm [22] có thể là do chúng tôi đã sử dụng biểu thức năng lượng tự do Helmholtz trong gần đúng điều hoà. Điều này đã bỏ qua các hiệu ứng phi điều hoà ở nhiệt độ cao và gây ra sai số trong xác định nhiệt dung đẳng áp C_P của $Al_yIn_{1-y}P$.

4.2.2. Ảnh hưởng của áp suất đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn

Ở phần này, chúng tôi xét ảnh hưởng của áp suất đến một số tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn ba thành phần, trong đó kết quả tính số sẽ được thực hiện cho bán dẫn $Al_yGa_{1-y}As$ có cấu trúc zinc-blende.

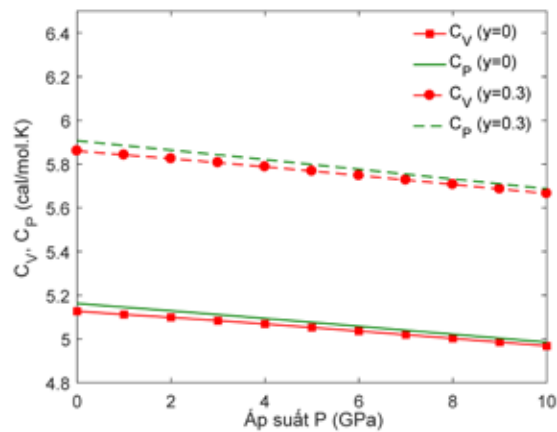


Hình 4.14. Hằng số mạng của $Al_yGa_{1-y}As$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Trên Hình vẽ 4.14 biểu diễn sự phụ thuộc áp suất của hằng số mạng của hợp chất $Al_yGa_{1-y}As$ trong hai trường hợp nồng độ Al có giá trị $y = 0$ và $y = 0.3$ ở nhiệt độ phòng. Khi tăng nồng độ pha Al vào tinh thể $Al_yGa_{1-y}As$, hằng số mạng của vật liệu có xu hướng tăng nhẹ, vào khoảng 0.005 Å trong toàn khoảng áp suất được khảo sát,

từ 0 GPa đến 10 GPa. Theo chiều tăng của áp suất, hằng số mạng của bán dẫn giảm khá chậm. Cụ thể là, sự thay đổi hằng số mạng của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ khi tăng áp suất từ 0 GPa đến 10 GPa trong cả hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ là 2.5%.

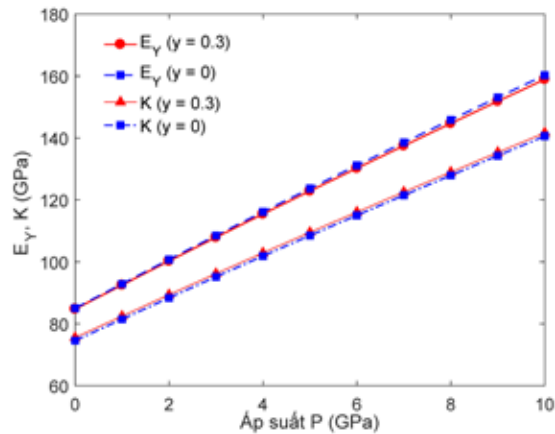
Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ tại nhiệt độ $T = 300$ K được biểu diễn trên Hình 4.15.



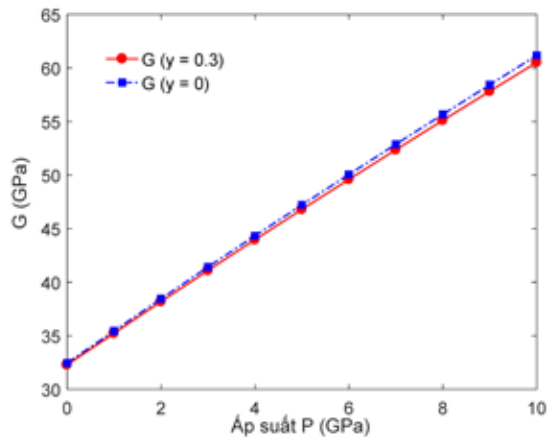
Hình 4.15. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Quan sát hình vẽ có thể nhận thấy, sự chênh lệch giữa nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P không lớn và giảm dần khi áp suất tăng trong cả hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$. Tuy vậy, khi thay đổi nồng độ pha Al vào bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ thì các nhiệt dung có sự thay đổi rất lớn và tăng nhanh khi nồng độ Al tăng. Cụ thể là, sự chênh lệch giữa các nhiệt dung C_V và C_P khi tăng nồng độ Al từ 0 lên 0.3 tại áp suất 0 GPa tương ứng là 0.734 cal/mol.K và 0.744 cal/mol.K. Ngoài ra, đối với $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, ảnh hưởng của áp suất đến các nhiệt dung C_V và C_P là không lớn. Khi áp suất tăng từ 0 đến 10 GPa, các nhiệt dung chỉ thay đổi khoảng 3 – 4%.

Trên các hình 4.16 và 4.17 chúng tôi biểu diễn sự thay đổi của môđun nén khối K , môđun Young E_Y và môđun trượt G của bán dẫn zinc-blende $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ dưới ảnh hưởng của áp suất trong hai trường hợp nồng độ $y = 0$ và $y = 0.3$.

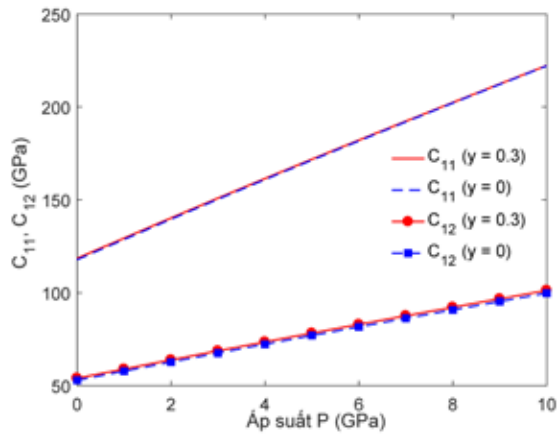


Hình 4.16. Môđun Young E_Y và môđun nén khối K của $Al_yGa_{1-y}As$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

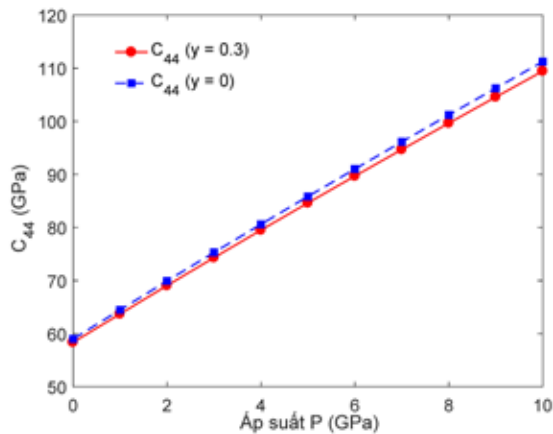


Hình 4.17. Môđun trượt G của $Al_yGa_{1-y}As$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Hình vẽ cho thấy, sự thay đổi của nồng độ Al ít ảnh hưởng đến các môđun đàn hồi E_Y , G , K của $Al_yGa_{1-y}As$. Ngược lại, áp suất lại ảnh hưởng mạnh đến môđun nén khối K , môđun Young E_Y và môđun trượt G của vật liệu. Cụ thể là, khi áp suất tăng từ 0 GPa đến 10 GPa, giá trị của các môđun đàn hồi E_Y , G và K của $Al_yGa_{1-y}As$ (với $y = 0.3$) tăng hơn 87.5%. Các đại lượng môđun nén khối K , môđun Young E_Y và môđun trượt G của bán dẫn $Al_yGa_{1-y}As$ biến đổi có dạng gần như tuyến tính với sự tăng của áp suất. Độ dốc của đường làm khớp số liệu tính bằng PPTKMM của môđun nén khối K , môđun Young E_Y và môđun trượt G của bán dẫn $Al_yGa_{1-y}As$ với $y = 0.3$ lần lượt là 6.6, 7.4 và 2.8.



Hình 4.18. Hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.



Hình 4.19. Hằng số đàn hồi C_{44} của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Hình 4.18 và Hình 4.19 là các đồ thị sự phụ thuộc áp suất của các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của hợp chất $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ có cấu trúc zinc-blende trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$. Từ Hình 4.18 có thể thấy, các hằng số đàn hồi C_{11} và C_{12} phụ thuộc yếu vào nồng độ Al và có dạng biến đổi tuyến tính theo áp suất. Độ dốc của các hàm làm khớp C_{11} và C_{12} (khi $y = 0.3$) tương ứng là 10.4 và 4.7. Trong khi đó, hằng số đàn hồi C_{44} có sự thay đổi lớn hơn khi nồng độ Al thay đổi (Hình 4.19). Ví dụ, ở áp suất 10 GPa, sự chênh lệch giá trị của C_{44} tại các nồng độ $y = 0$ và $y = 0.3$ là 1.8 GPa, tương đương với 1.6% giá trị của C_{44} tại nồng độ $y = 0$.

Độ dốc hàm làm khớp của hằng số đàn hồi C_{44} trong hai trường hợp $y = 0$ và $y = 0.3$ tương ứng là 5.22 và 5.1. Sự khác biệt giữa các hằng số đàn hồi là bởi, các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} liên quan đến tính chất nén của vật liệu, trong khi đó hằng số C_{44} đặc trưng cho tính chất trượt của vật liệu (Phần 2.3.2.2 chương 2).

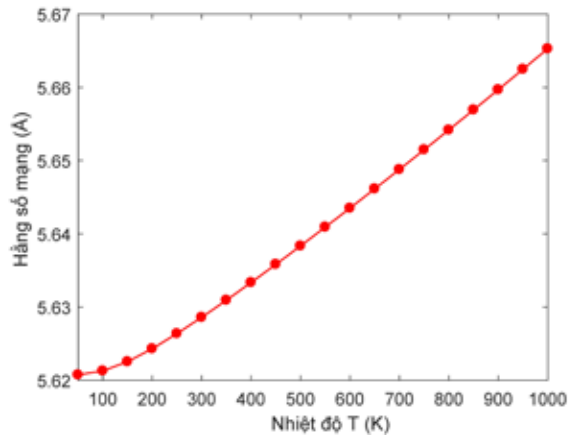
Một điều cần chú ý là, mặc dù các nghiên cứu về $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ đã được thực hiện khá nhiều nhưng cho đến thời điểm hiện tại, chúng tôi chưa tìm thấy số liệu thực nghiệm về sự phụ thuộc áp suất của các đại lượng nhiệt động và đàn hồi của $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ để so sánh với kết quả tính lý thuyết. Vì vậy, những kết quả về các tính chất nhiệt động mà chúng tôi đã trình bày có tính chất tiên đoán, đồng thời có thể xem là dữ liệu tham khảo cho các thí nghiệm áp suất cao trong tương lai.

4.3. Tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn

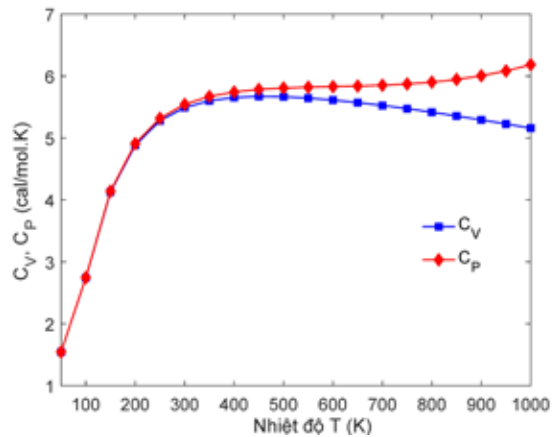
Siêu mạng là vật liệu nhân tạo có nhiều ứng dụng tiềm năng trong kỹ thuật và công nghệ. Tuy vậy, các nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung vào các tính chất điện tử, quang học của siêu mạng. Các nghiên cứu về tính chất nhiệt động và cơ học của các siêu mạng khá hạn chế. Vì vậy, trong phần này, chúng tôi thực hiện tính số minh họa một số tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất. Giả thiết rằng, tỉ lệ về độ rộng của các lớp $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ và GaAs là 1:1 ($d_1 = d_2$), đồng thời xét trường hợp nồng độ của Al là $y = 0.3$.

4.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn

Hình 4.20 biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số mạng trung bình của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ được xác định bằng PPTKMM. Quan sát Hình 4.20 có thể thấy, hằng số mạng của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ thay đổi khá chậm khi nhiệt độ tăng. Cụ thể là độ dốc của hằng số mạng tại nhiệt độ $T = 300$ K là 4.57×10^{-5} Å/K và khi nhiệt độ tăng từ 300 K lên đến 1000 K thì hằng số mạng của siêu mạng chỉ thay đổi 0.65%. Ngoài ra, kết quả tính số cũng cho thấy, hằng số mạng của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ có giá trị cỡ hằng số mạng của các bán dẫn zinc-blende $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (Hình 4.5) và GaAs ($a_h = 5.6535$ Å [108]).

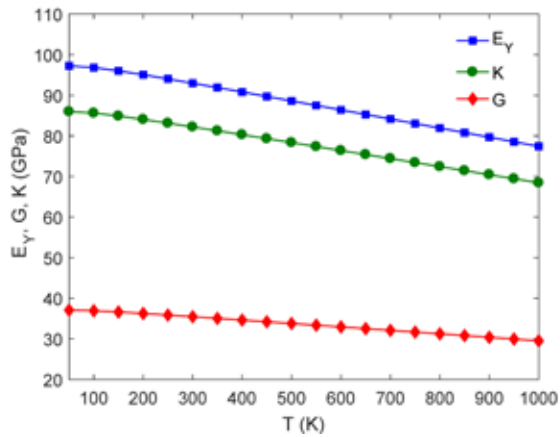


Hình 4.20. Hằng số mạng trung bình của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.



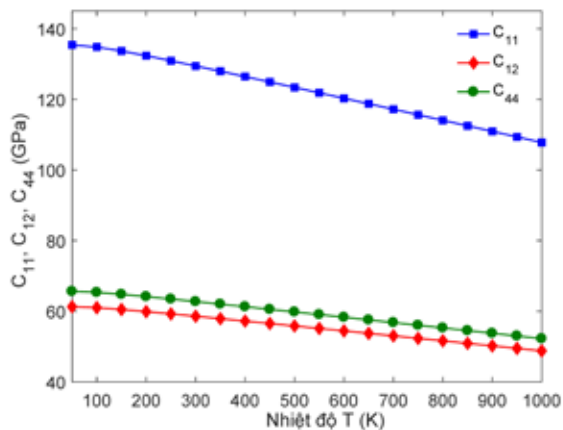
Hình 4.21. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.

Đường cong biểu diễn nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P theo hàm của nhiệt độ của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ được cho trên Hình 4.21. Chúng ta nhận thấy rằng, sự phụ thuộc nhiệt độ của các nhiệt dung riêng C_V và C_P của siêu mạng có dạng tương tự như của bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (Hình 4.11) trong khoảng nhiệt độ $T \leq 700$ K. Các nhiệt dung này có giá trị tương tự nhau, tăng rất nhanh theo nhiệt độ khi $T \leq 300$ K; và nhiệt dung C_V đạt giá trị cực đại tại 450 K. Khi nhiệt độ $T \geq 450$ K, các đường cong C_V và C_P bắt đầu có sự khác biệt và độ chênh lệch giữa hai nhiệt dung tăng dần theo nhiệt độ. Tại nhiệt độ 1000 K, hiệu nhiệt dung $\Delta C = C_P(1000 \text{ K}) - C_V(1000 \text{ K}) = 1.02 \text{ cal/mol.K}$. Sự khác biệt giữa C_V và C_P ở nhiệt độ cao có nguyên nhân chủ yếu từ đóng góp phi điều hoà của dao động mạng.



Hình 4.22. Các môđun đàn hồi E_Y , G , K của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.

Trên Hình 4.22, chúng tôi biểu diễn đường cong phụ thuộc nhiệt độ (đến 1000 K) của các môđun Young E_Y , môđun nén khối K và môđun trượt G của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$. Tương tự như bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, đường biểu diễn các môđun này có dạng gần như tuyến tính. Tuy vậy, ngoại trừ môđun trượt G , các môđun đàn hồi E_Y và K của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ có giá trị lớn hơn nhiều so với bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (Hình 4.9). Điều này có nghĩa là tính chất đàn hồi (nén, kéo, dẫn) của siêu mạng được tăng cường hơn so với tinh thể bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Độ dốc các đường làm khớp các môđun đàn hồi E_Y , K , G của siêu mạng tính bằng PPTKMM tương ứng là -0.022 , -0.019 và -0.0082 GPa/K.

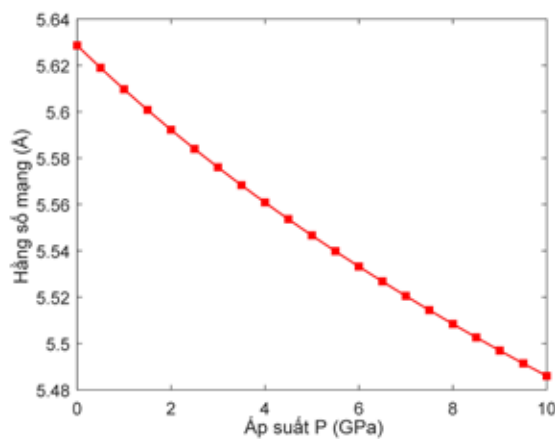


Hình 4.23. Các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ được biểu diễn trên Hình 4.23. Tương tự các môđun đàn hồi, các hằng số đàn hồi giảm dần khi nhiệt độ tăng. Điều này có nghĩa là vật liệu có xu hướng “mềm” hơn ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, sự tăng cường cơ học của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ so với tinh thể bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (Hình 4.9) cũng được thể hiện rõ qua giá trị lớn của các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} .

4.3.2. Ảnh hưởng của áp suất đến các tính chất nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng bán dẫn

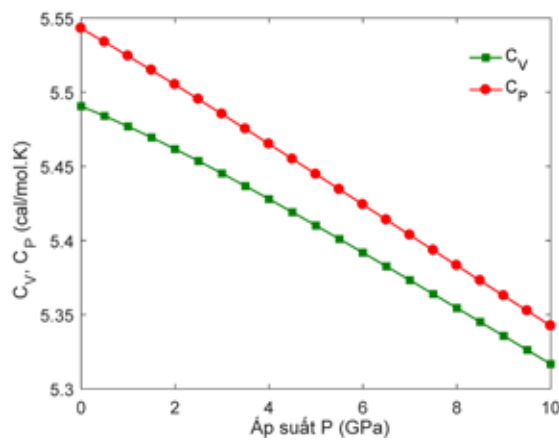
Trong phần này, ảnh hưởng của áp suất đến các đại lượng nhiệt động và đàn hồi của siêu mạng được chúng tôi xem xét trong khoảng áp suất đến 10 GPa. Trên hình 4.24, chúng tôi biểu diễn đường cong phụ thuộc áp suất của hằng số mạng của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$. Có thể nhận thấy, hằng số mạng giảm nhanh khi áp suất tăng và tốc độ giảm dần ở áp suất cao. Cụ thể là, tại 0 GPa, độ dốc của đường cong tại là $-0.0193 \text{ \AA}/\text{GPa}$; trong khi đó, tại áp suất 10 GPa, đường cong có độ dốc là $-0.0109 \text{ \AA}/\text{GPa}$. Sự thay đổi hằng số mạng của siêu mạng giảm dần khi áp suất tăng có thể giải thích là do sự tăng dần của mật độ khối lượng ở áp suất cao.



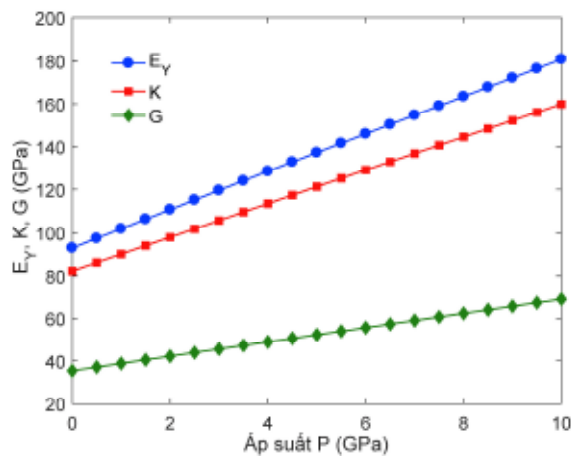
Hình 4.24. Hằng số mạng trung bình của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Hình 4.25 là đường cong sự phụ thuộc áp suất của nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của SMBD $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ở nhiệt độ $T = 300 \text{ K}$. Các nhiệt dung

C_V và C_P giảm theo sự tăng của áp suất. Khi áp suất tăng từ 0 đến 10 GPa thì các nhiệt dung C_V và C_P giảm tương ứng là 3% và 3.4%. Áp suất càng cao thì sự chênh lệch giữa C_V và C_P càng giảm. Hiệu ứng này có nguyên nhân là do đóng góp phi điều hoà của dao động mạng giảm khi áp suất tăng (áp suất tăng làm giảm dao động của nguyên tử). Điều này trái ngược với ảnh hưởng của nhiệt độ đến các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp của vật liệu.



Hình 4.25. Nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

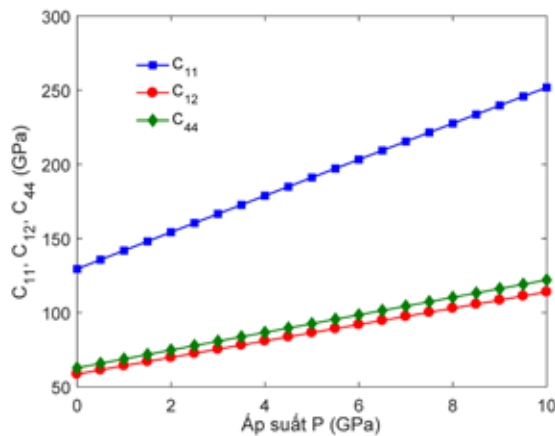


Hình 4.26. Các môđun đàn hồi E_Y , G , K của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Ảnh hưởng của áp suất đến các môđun Young E_Y , môđun nén khối K và môđun trượt G của SMBD $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ở nhiệt độ $T = 300$ K được biểu diễn

trên Hình 4.26. Các môđun E_Y và K tăng khá nhanh, gần như tuyến tính theo áp suất; trong khi đó môđun trượt G lại tăng chậm hơn. Độ dốc đường làm khớp tuyến tính trong gần đúng bình phương tối thiểu của các môđun E_Y , K và G của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ tương ứng là 8.78, 7.76 và 3.35.

Tiếp theo, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc áp suất của các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ở nhiệt độ $T = 300$ K trên Hình 4.27. Tương tự như đối với bán dẫn $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, dưới tác dụng của áp suất, các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của SMBD $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ tăng khá nhanh, đặc biệt là đại lượng C_{11} . Độ dốc đường làm khớp của các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} tương ứng là 12.23, 5.53 và 5.93. Khi áp suất tăng từ 0 GPa lên 10 GPa, các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của SMBD $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ tăng đến gần 90%.



Hình 4.27. Các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} và C_{44} của siêu mạng $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ dưới ảnh hưởng của áp suất.

Kết luận Chương 4

Trong Chương 4, chúng tôi đã trình bày kết quả tính số một số tính chất cấu trúc, nhiệt động và đàn hồi (như hằng số mạng, nhiệt dung đẳng tích và nhiệt dung đẳng áp, môđun Young, môđun nén khối, môđun trượt và các hằng số đàn hồi) đối với các bán dẫn hai thành phần, ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende dưới ảnh hưởng của nồng độ thành phần, nhiệt độ và áp suất bằng PPTKMM. Kết quả tính số cho thấy đóng góp phi điều hoà của dao động mạng ở nhiệt độ cao và sự suy giảm hiệu ứng phi điều hoà ở áp suất cao đến các tính chất cơ – nhiệt của các bán dẫn và siêu mạng. Đồng thời, chúng tôi cũng chỉ rõ sự tăng cường “chất lượng” cơ học của siêu mạng so với các bán dẫn khối ba thành phần.

KẾT LUẬN

Trong luận án này, PPTKMM được mở rộng và phát triển để nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của các tinh thể bán dẫn đa thành phần và SMBD cấu trúc zinc-blende có kể đến ảnh hưởng phi điều hoà của dao động mạng tinh thể ở nhiệt độ cao. Các kết quả chính của luận án bao gồm:

1. Xây dựng biểu thức giải tích của một số đại lượng nhiệt động của bán dẫn ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende như độ dãn của hạt khối nút mạng, năng lượng tự do, các hệ số nén đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, hệ số dẫn nở nhiệt, độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử, nhiệt dung đẳng tích, nhiệt dung đẳng áp,... ở các nồng độ thành phần, nhiệt độ và áp suất khác nhau.

2. Xây dựng biểu thức giải tích của một số đại lượng cơ học, đàn hồi của bán dẫn ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende như môđun đàn hồi Young E_Y , môđun nén khối K , môđun trượt G , các hằng số đàn hồi C_{11} , C_{12} , C_{44} ở các nồng độ thành phần, nhiệt độ và áp suất khác nhau.

3. Các biểu thức giải tích được thực hiện tính số cho một số bán dẫn hai thành phần, ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende dưới ảnh hưởng của nồng độ thành phần, nhiệt độ và áp suất. Khi xét ảnh hưởng của nhiệt độ, kết quả tính số các vật liệu cho thấy, hiệu ứng phi điều hoà ở vùng nhiệt độ cao đóng vai trò quan trọng và không thể bỏ qua. Đối với độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử, chúng tôi cũng chỉ ra đóng góp của dao động điểm không, tức là hiệu ứng lượng tử, ở nhiệt độ 0 K.

Khi kể đến ảnh hưởng của áp suất, kết quả tính số cho thấy sự suy giảm hiệu ứng phi điều hoà ở vùng áp suất cao. Các đại lượng nhiệt động giảm nhanh, trong khi các đại lượng cơ học (các môđun đàn hồi, hằng số đàn hồi) tăng nhanh và có xu hướng biến thiên tuyến tính theo áp suất. Ngoài ra, một hiệu ứng vật lý thú vị được chúng tôi chỉ ra đó là sự tăng cường “chất lượng” cơ học của SMBD so với các bán dẫn thành phần.

Đối với nồng độ thành phần, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy các đại lượng nhiệt động, đàn hồi và cơ học của bán dẫn $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ biến thiên tuyến tính theo nồng độ thành phần của Al.

Những kết quả tính số của chúng tôi phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm cũng như các tính toán lí thuyết khác mà chúng tôi thu thập được. Đối với các tính chất nhiệt động và đàn hồi của bán dẫn ba thành phần và SMBD có cấu trúc zinc-blende dưới ảnh hưởng của áp suất, trong hiểu biết của chúng tôi không có số liệu (thực nghiệm và lí thuyết) khác để so sánh. Vì vậy, số liệu tính toán mà chúng tôi đưa ra có tính chất dự báo, có thể được sử dụng làm tài liệu tham khảo cho các thí nghiệm thực hiện trong tương lai. Cách tiếp cận này cũng có thể được mở rộng và phát triển để nghiên cứu các tính chất cơ – nhiệt động của các bán dẫn đa thành phần, các SMBD cũng như các hệ vật liệu cấu trúc khác.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ
LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG LUẬN ÁN**

- [1] **Vu Thi Thanh Ha**, Vu Van Hung, Pham Thi Minh Hanh, Nguyen Viet Tuyen, Ho Khac Hieu (2017), “Structural and thermomechanical properties of the zinc-blende AlX (X = P, As, Sb) compounds”, *International Journal of Modern Physics B* 31, 1750141 (11 pages).
- [2] **Ha Thi-Thanh Vu**, Hanh Thi-Minh Pham, Tuyen Viet Nguyen, Hieu Khac Ho (2017), “Pressure effects on the thermodynamic and mechanical properties of zinc-blende ZnTe compound”, *The European Physical Journal B*, 90:65.
- [3] **Vu Thi Thanh Ha**, Vu Van Hung, Vu Hong Nhat (2017), “Investigation of thermodynamic and mechanical properties of $Al_yGa_{1-y}As/GaAs$ systems by statistical moment method”, *HNUE Journal of Science*, No. 8, pp. 96-103.
- [4] **Vu Thi Thanh Ha**, Vu Van Hung, Pham Thi Minh Hanh, Nguyen Viet Tuyen, Tran Thi Hai, Ho Khac Hieu (2018), “Investigation of thermodynamic and mechanical properties of $Al_yIn_{1-y}P$ alloys by Statistical Moment Method”, *Physica B: Condensed Matter* 532, pp. 76-79.
- [5] Vu Van Hung, Tran Xuan Linh, **Vu Thi Thanh Ha**, Duong Dai Phuong, Ho Khac Hieu (2018), “Investigation of elastic moduli and constants of zinc-blende $Al_yGa_{1-y}As$ alloy by statistical moment method”, *The European Physical Journal B*, 91:44.
- [6] **Vũ Thị Thanh Hà**, Vũ Văn Hùng, Vũ Hồng Nhật, Phạm Thị Minh Hạnh, Hồ Khắc Hiếu. (2018), Một số tính chất nhiệt động của bán dẫn zinc-blende $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, *Tạp chí Khoa học Công nghệ - Trường ĐH Duy Tân* 01(26), pp. 44-48.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Tiếng Việt

- [1] Nguyễn Quang Báu (Chủ biên) (2004), *Lý thuyết bán dẫn*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2] Đặng Thanh Hải (2015), *Nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của kim loại, hợp kim đất hiếm*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [3] Phạm Thị Minh Hạnh (2006), *Nghiên cứu các tính chất nhiệt động và môđun đàn hồi của tinh thể và hợp chất bán dẫn bằng phương pháp mômen*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [4] Nguyễn Thị Hoà (2007), *Nghiên cứu biến dạng đàn hồi phi tuyến và quá trình truyền sóng đàn hồi của kim loại, hợp kim bằng phương pháp momen*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [5] Nguyễn Quang Học, Vũ Văn Hùng (2013), *Giáo trình vật lý thống kê và nhiệt động lực học, Tập 1. Nhiệt động lực học*, NXB Đại học Sư phạm.
- [6] Phùng Hồ, Phan Quốc Phô (2001), *Giáo trình Vật lý bán dẫn*, NXB Khoa học Kỹ thuật Hà Nội.
- [7] Vũ Văn Hùng (1990), *Luận án Phó tiến sĩ Khoa học toán lý*, Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
- [8] Vũ Văn Hùng (2012), *Vật lý thống kê*, NXB Đại học Sư phạm.
- [9] Vũ Văn Hùng (2009), *Phương pháp thống kê momen trong nghiên cứu tính chất nhiệt động và đàn hồi của tinh thể*, NXB Đại học Sư phạm.
- [10] Vũ Thị Thanh Hà, Vũ Văn Hùng, Vũ Hồng Nhật, Phạm Thị Minh Hạnh, Hồ Khắc Hiếu (2018), Một số tính chất nhiệt động của bán dẫn zinc-blende $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, *Tạp chí Khoa học Công nghệ - Trường ĐH Duy Tân* 01(26), pp. 44-48.
- [11] Lê Thị Mai Thanh (2010), *Nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của tinh thể cấu trúc Fluorite bằng phương pháp thống kê momen*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [12] Hoàng Văn Tích (2000), *Lý thuyết khuếch tán của các tinh thể kim loại và hợp kim*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

II. Tiếng Anh

- [13] Abdollahi A., Golzan M.M., Aghayar K. (2016), Electronic properties of $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ternary alloy: A first-principles study, *Journal of Alloys and Compound*. **675**, pp. 86–93. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.101.
- [14] Abdollahi A., Golzan M.M., Aghayar K. (2016), First-principles investigation of electronic properties of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ semiconductor alloy, *Journal of Material Science*. **51**, pp. 7343–7354. doi:10.1007/s10853-016-0022-5.
- [15] Adachi S. (1985), GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications, *Journal of Applied Physics*. **58**, pp. R1–R29. doi:10.1063/1.336070.
- [16] Adachi S., ed. (1994), *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*, World Scientific Publishing. doi:10.1142/9789812705709.
- [17] Adhikari J., Kumar A. (2007), Study of structural and thermodynamic properties of GaAs and InAs using Monte Carlo simulations, *Molecular Simulation*. **33**, pp. 623–628. doi:10.1080/08927020701365505.
- [18] Adhikari J. (2008), Molecular simulation study of the structural properties in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys : Comparison between Valence Force Field and Tersoff potential models, **43**, pp. 616–622. doi:10.1016/j.commatsci.2008.01.005.
- [19] Ameri M., Bentouaf A., Doui-Aici M., Khenata R., Boufadi F., Touia A. (2011), Structural and Electronic Properties Calculations of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ Alloy, *Materials Science. Application*. **2**, pp. 729–738. doi:10.4236/msa.2011.27101.
- [20] Annane F., Meradji H., Ghemid S., El Haj Hassan F. (2010), First principle investigation of AlAs and AlP compounds and ordered $\text{AlAs}_{1-x}\text{P}_x$ alloys, *Computational Materials Science*. **50**, pp. 274–278. doi:10.1016/j.commatsci.2010.08.014.
- [21] Antonelli A. and Bernholc J. (1989), Pressure effects on self-diffusion in silicon, *Physical Review B*. **40**, pp. 10643-10646.
- [22] Archive N., Physical Properties of Semiconductors, (n.d.). <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- [23] Basak T., Rao M.N., Gupta M.K., Chaplot S.L. (2012), Vibrational properties and phase transitions in II-VI materials: Lattice dynamics, abinitio studies and inelastic neutron scattering measurements, *Journal Physics Condensed Matter*. **24**. doi:10.1088/0953-8984/24/11/115401.

- [24] Branicio P.S., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P., Shimojo F., Vashishta P. (2003), Structural, mechanical, and vibrational properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ alloys: A molecular dynamics study, *Applied Physics Letters*. **82**, pp. 1057–1059. doi:10.1063/1.1542681.
- [25] Branicio P.S., Rino J.P., Shimojo F., Kalia R.K., Nakano A., Vashishta P. (2003), Molecular dynamics study of structural, mechanical, and vibrational properties of crystalline and amorphous $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ alloys, *Journal of Applied Physics*. **94**, pp. 3840–3848. doi:10.1063/1.1601691.
- [26] Causà M., Dovesi R., Roetti C. (1991), Pseudopotential Hartree-Fock study of seventeen III-V and IV-IV semiconductors, *Physical Review B*. **43**, pp. 11937–11943. doi:10.1103/PhysRevB.43.11937.
- [27] Christensen N.E., Christensen O.B. (1986), Electronic structure of ZnTe and CdTe under pressure, *Physical Review B*. **33**, pp. 4739–4746. doi:10.1103/PhysRevB.33.4739.
- [28] Daoud K., Bouamama K., Djemia P., Chérif S.M. (2011), Ab initio calculation of the elastic properties and the lattice dynamics of the $\text{AlAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ alloy under pressure, *High Pressure Research*. **31**, pp. 310–324. doi:10.1080/08957959.2010.545406.
- [29] De Caro L., Giannini C., Tapfer L., Schönherr H.-P., Däweritz L., Ploog K.H. (1998), Validity of Vegard's rule for the lattice parameter and the stiffness elastic constant ratios of the AlGaAs ternary compound, *Solid State Communications*. **108**, pp. 599–603. doi:10.1016/S0038-1098(98)00374-3.
- [30] De Salvador D., Petrovich M., Berti M., Romanato F., Napolitani E., Drigo A., Stangl J., Zerlauth S., Mühlberger M., Schäffler F., Bauer G., Kelires P. (2000), Lattice parameter of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloys, *Physical Review B*. **61**, pp. 13005–13013. doi:10.1103/PhysRevB.61.13005.
- [31] Djordjevic B.R., Thorpe M. F., and Wooten F. (1995), *Physical Review B*. **52**, pp. 5685.
- [32] Duong Dai Phuong, Nguyen Thi Hoa, Vu Van Hung, Doan Quoc Khoa, and Ho Khac Hieu (2006), Mechanical properties of metallic thin films: theoretical approach. *European Physical Journal B*, 89:84. Doi: 10.1140/epjb/e2016-60583-y.
- [33] Erkoç Ş. (1997), Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties, *Physics Reports*. **278**, pp. 79–105. doi:10.1016/S0370-1573(96)00031-2.

- [34] Esaki L., Tsu R. (1970), Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors, *IBM Journal of Research and Development*. **14**, pp. 61–65.
doi:10.1147/rd.141.0061.
- [35] Ettenberg M., Paff R.J. (1970), Thermal expansion of AIAs, *Journal of Applied Physics*. **41**, pp. 3926–3927. doi:10.1063/1.1658389.
- [36] Franco R., Mori-Sánchez P., Recio J., Pandey R. (2003), Theoretical compressibilities of high-pressure ZnTe polymorphs, *Physical Review B*. **68**, pp. 1–5.
doi:10.1103/PhysRevB.68.195208.
- [37] Gehrsitz S., Sigg H., Herres N., Bachem K., Köhler K., Reinhart F.K. (1999), Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Physical Review B*. **60**, pp. 11601–11610.
doi:10.1103/PhysRevB.60.11601.
- [38] Goumri-Said S., Kanoun M.B., Merad A.E., Merad G., Aourag H. (2004), Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: Molecular dynamics simulation, *Chemical Physics*. **302**, pp. 135–141.
doi:10.1016/j.chemphys.2004.03.030.
- [39] Grahn. H.T., ed. (1995), *Semiconductor Superlattices_Growth and Electronic Properties*.
- [40] Grein C.H., Faurie J.P., Bousquet V., Tournié E., Benedek R., de la Rubia T. (1997), Simulations of ZnSe/GaAs heteroepitaxial growth, *Journal Crystal Growth*. **178**, pp. 258–267. doi:10.1016/S0022-0248(96)01193-1.
- [41] Grimmeiss H.G., Monemar B. (1971), Temperature dependence of the refractive index of AIAs and AIP, *Physica Status Solidi*. **5**, pp. 109–114.
doi:10.1002/pssa.2210050111.
- [42] Ha V.T.T, Hanh P.T.M, Tuyen N.V, Hieu K.H (2017), Pressure effects on the thermodynamic and mechanical properties of zinc-blende ZnTe compound, *European Physical Journal B*. **90**:65. doi:10.1140/epjb/e2017-70561-6.
- [43] Ha V.T.T, Hung V.V, Nhat V.H (2017), “Investigation of thermodynamic and mechanical properties of $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{GaAs}$ systems by statistical moment method”, *HNUE Journal of Science*, No. 8. pp. 96-103.

- [44] Ha V.T.T, Hung V.V, Hanh P.T.M, Nguyen V.T, Hieu H.K (2017), Structural and thermomechanical properties of the zinc-blende AlX (X = P, As, Sb) compounds, *International Journal of Modern Physics. B.* **31**, 1750141 (11 page).
doi:10.1142/S0217979217501417.
- [45] Ha V.T.T, Hung V.V, Hanh P.T.M, Tuyen N.V, Hai T.T, Hieu H.K (2018), Investigation of thermodynamic and mechanical properties of $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}$ P alloys by statistical moment method, *Physica B Condensed Matter* 532C, pp. 76-79.
doi:10.1016/j.physb.2017.06.017.
- [46] Hans J. Scheel, Peter Capper, Peter Rudolph *Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics*, (Wiley-VCH, 2010).
- [47] Hardy W.H., Crawford R.K., Daniels W.D. (1971), Experimental determination of the P-T melting curve of argon, *Journal of Chemical Physics*, **54**, pp. 1005.
- [48] Harrison W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids: the physics of the chemical bond*, Freeman, San Francisco.
- [49] Hasilk J. (2015), *Path Integral Monte Carlo Simulation of Graphene*, Graduation thesis.
- [50] Hung V.V., et al. (1997), Proc, of 7th ADDC. BeiJing, China., pp. 453.
- [51] Hung V.V., Hai N.T., Bau N.Q. (1997), Investigation of themodynamic properties of anhamonic crystal with defects by the moment method, *Journal of the Physical. Socciety of Japan.* Vol. **66**, No. 11, pp. 3494.
- [52] Hung V.V, Hai N.T. (1999), Investigation of the elastic moduli of face and body-centered cubic crystals, *Computational Materials Science*, Vol **14**, pp. 261-266.
- [53] Hung V.V, Jaichan Lee, Masuda-Jindo K. (2006), Investigation of thermodynamic properties of cerium dioxide by statistical moment method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **67**, pp. 682–689.
- [54] Hung V.V, Masuda-Jindo K. and Hanh P.T.M (2006), *Journal of Physics Condensed Matter*, **18**, pp. 283-293.
- [55] Hung V.V, Linh T.X, Ha V.T.T, Phuong D.D, Hieu H.K (2018), “Investigation of elastic moduli and constants of zinc-blende $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ alloy by statistical moment method”, *European Physical Journal B*, pp. 91: 44. doi:10.1140/epjb/e2018-80540-0.

- [56] Ichimura M. (1996), Stillinger-Weber potentials for III–V compound semiconductors and their application to the critical thickness calculation for InAs/GaAs, *Physical Status Solidi*. **153**, pp. 431–437. doi:10.1002/pssa.2211530217.
- [57] Jia-Jin T., Guang-Fu J., Xiang-Rong C., Qing-Quan G. (2010), Phase Transition and Phonon Spectrum of Zinc-Blende Structure ZnX (X = S, Se, Te), *Communications in Theoretical Physics*. **53**, pp. 1160–1166. doi:10.1088/0253-6102/53/6/34.
- [58] Johansson J. and Toxvaerd S. (2004), Adatom diffusion on strained (111) surfaces: A molecular dynamics study, *Physical Review B*. **69(23)**, pp.233401.
- [59] Kanoun M.B., Merad A.E., Aourag H., Cibert J., Merad G. (2003), Molecular-dynamics simulations of structural and thermodynamic properties of ZnTe using a three-body potential, *Solid State Sciences*. **5**, pp. 1211–1216. doi:10.1016/S1293-2558(03)00154-7.
- [60] Kasap S. O. (2005), *Principles of Electronic Materials and Devices, 3rd ed.*, McGraw-Hill Education.
- [61] Kelires P.C. (1995), Monte Carlo studies of ternary semiconductor alloys: Application to the $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ system, *Physical Review Letters*. **75**, pp. 1114–1117. doi:10.1103/PhysRevLett.75.1114.
- [62] Kohn W. and Sham L. J. (1965), Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review A* **140**, pp.1133-1138.
- [63] Lalngaihawmi R., Vanlalruata B., Shankar A., Rai D.P., Sandeep, Thapa R.K. (2015), Study of aluminium pnictides by using full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, *AIP Conference Proceedings*. **1661**, pp. 1–12. doi:10.1063/1.4915365.
- [64] Leontiou T., Tersoff J., Kelires P.C. (2010), Suppression of intermixing in strain-relaxed epitaxial layers, *Physical Review Letters*. **105**, pp. 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.105.236104
- [65] Li Z., Bradt R.C. (1987), The single-crystal elastic constants of cubic (3C) SiC to 1000⁰C, *Journal of Materials Science*. **22**, pp. 2557–2559. doi:10.1007/BF01082145.
- [66] Lide D.R. (2009), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed.*, CRC Press, Florida.

- [67] Liu C., Hu M., Luo K., Yu D., Zhao Z., He J. (2016), Novel high-pressure phases of AlP from first principles, *Journal of Applied Physics* **119**. doi:10.1063/1.4948678.
- [68] Loureno S. a., Dias I.F.L., Duarte J.L., Laureto E., Poccas L.C., Toghinho Filho D.O., Leite J.R. (2004), Thermal expansion contribution to the temperature dependence of excitonic transitions in GaAs and AlGaAs, *Brazilian Journal of Physics*. **34**, pp. 517–525. doi:10.1590/S0103-97332004000300031.
- [69] Ma H., Zhang J., Zhao B., Wei Q., Yang Y. (2017), First-principles study on mechanical and elastic properties of $B_xAl_{1-x}P$ alloys, *AIP Advances*. **7**. doi:10.1063/1.4985254.
- [70] Madelung O., von der Osten W., Rössler U. (1987), Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds, *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Fundamental Relationships in Science and Technology: New Series: Group III*, Vol. **22**, Springer, Berlin.
- [71] McIntyre G.J., Moss G., Barnea Z. (1980), Anharmonic temperature factors of zinc selenide determined by X-ray diffraction from an extended-face crystal, *Acta Crystallographica Section A*. **36**, pp. 482–490. doi:10.1107/S0567739480001003.
- [72] Merlin R., Bajema K., Clarke R., Juang F.-Y., Bhattacharya P.K. (1985), Quasiperiodic gas-alas heterostructures, *Physical Review Letters*. **55**, pp. 1768.
- [73] Murdick D.A., Zhou X.W., Wadley H.N.G., Nguyen-Manh D., Drautz R., Pettifor D.G. (2006), Analytic bond-order potential for the gallium arsenide system, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **73**, pp. 1–20. doi:10.1103/PhysRevB.73.045206.
- [74] Murphy S.T., Chroneos A., Jiang C., Schwingenschlgl U., Grimes R.W. (2010), Deviations from Vegard's law in ternary III-V alloys, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **82**, pp. 7–10. doi:10.1103/PhysRevB.82.073201.
- [75] Nilsen T.A., Patra S.K., Breivik M., Fimland B.O. (2011), Thermal dependence of the lattice constant and the Poisson ratio of AlSb above room temperature, *Journal of Crystal Growth*. **336**, pp. 29–31. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.09.034.
- [76] Norman N. Greenwood, Alan Earnshaw (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.

- [77] Nye J.F. (1985), *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press.
- [78] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. (1996), Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**, pp. 3865-3868.
- [79] Polk D. E. , Non-Crystalline J. (1971), *Solids*, **5**, pp. 365.
- [80] Powell D., Migliorato M.A., Cullis A.G. (2007), Optimized Tersoff potential parameters for tetrahedrally bonded III-V semiconductors, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **75**, pp. 1–9.
doi:10.1103/PhysRevB.75.115202.
- [81] Rathi P., Sikder S., Adhikari J. (2012), Structural characterization of III-V zinc blende compound semiconductors using Monte Carlo simulations, *Computational Materials Science*. **65**, pp. 122–126. doi:10.1016/j.commatsci.2012.07.006.
- [82] Reid J.S. (1983), Debye–Waller factors of zinc-blende-structure materials – A lattice dynamical comparison, *Acta Crystallographica Section. A Foundations. Crystallography*. **39**, pp. 1–13. doi:10.1107/S010876738300001X.
- [83] Sabki S.N. (2006), *Semiconductor Physics Lecture Notes*, Chapter 9: Photonic Devices.
- [84] Saito K., So G., Tanaka T., Nishio M., Guo Q.X., Ogawa H. (2006), Optical and electrical properties of phosphorus-doped ZnMgTe bulk crystals grown by Bridgman method, *Physica Status Solidi Current Topics. Solid State Physics*. **3**, pp. 2673–2676. doi:10.1002/pssc.200669590.
- [85] San-Miguel A., Polian A., Gauthier M., Itié J.P. (1993), ZnTe at high pressure: X-ray-absorption spectroscopy and x-ray-diffraction studies, *Physical Review B*. **48**, pp. 8683–8693. doi:10.1103/PhysRevB.48.8683.
- [86] San-Miguel A., Polian A., Itié J.P., Marbeuf A., Triboulet R. (1992), Zinc telluride under high pressure: An x-ray absorption study, *High Pressure Research*. **10**, pp. 412–415. doi:10.1080/08957959208201447.
- [87] Sarkar B.K., Verma A.S., Sharma S., Kundu S.K. (2014), First-principles calculations of the structural, phonon and thermal properties of ZnX (X = S, Se, Te) chalcogenides, *Physica Scripta*. **89**, pp. 75704. doi:10.1088/0031-8949/89/7/075704.

- [88] Schowalter M., Rosenauer A., Titantah J.T., Lamoen D. (2008), Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye-Waller factors for group IV, III-V and II-VI semiconductors, *Acta Crystallographica Section. A Foundations Crystallographica*. **65**, pp. 5–17. doi:10.1107/S0108767308031437.
- [89] Segall M.D., Lindan P.J.D., Probert M.J., Pickard C.J., Hasnip P.J., Clark S.J., Payne M.C. (2002), First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of Physics Condensed Matter*. **14**, pp. 2717–2744. doi:10.1088/0953-8984/14/11/301.
- [90] Senturia S. D. (2001), *Microsystem Design*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA.
- [91] Sese L.M. (1995), Path-integral Monte Carlo energy and structure of the quantum hard-sphere system using efficient propagators, **102**, pp. 3776–3786.
- [92] Sikder S., Rathi P., Adhikari J. (2010), Structural characterization of pseudo-binary semiconducting alloys using molecular simulations, *Molecular Physics*. **108**, pp. 3405–3415. doi:10.1080/00268976.2010.512572.
- [93] Society I.P. (1993), *Semiconductor Superlattices and Interfaces: Proceedings of the International School of Physics Course CXVII*.
- [94] Soma T., Takahashi Y., Kagaya H.-M. (1985), Pressure-volume relations and bulk modulus under pressure of tetrahedral compounds, *Solid State Communications*. **53**, pp. 801–803. doi:10.1016/0038-1098(85)90222-4.
- [95] Soykan C., Ozdemir Kart S., Cagin T. (2010), Structural and mechanical properties of ZnTe in the zincblende phase, *Arch. Materials Science and Engineerig*. **46**, pp. 115–119.
- [96] Stillinger F.H., Weber T.A. (1985), Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Physical Review B*. **31**, pp. 5262–5271. doi:10.1103/PhysRevB.31.5262.
- [97] Strössner K., Ves S., Kim C.K., Cardona M. (1987), Pressure dependence of the lowest direct absorption edge of ZnTe, *Solid State Communications*. **61**, pp. 275–278. doi:10.1016/0038-1098(87)90296-1.
- [98] Tan J., Ji G., Chen X., Zhang L., Wen Y. (2010), The high-pressure phase transitions and vibrational properties of zinc-blende XTe (X = Zn, Cd, Hg): Performance of local-density-approximation density functional theory, *Computational Materials Science*. **48**, pp. 796–801. doi:10.1016/j.commatsci.2010.03.037.

- [99] Tang N. and Hung V.V.. (1988), *Physica Status Solidi (b)*. **149**, pp 511-519.
- [100] Tang N., Hung V.V. (1990), Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the momentum method. II. Comparison of calculations with experiments for Inert Gas crystals, *Physica Status Solidi (b)*. **161**, pp. 165-171.
- [101] Tang N., Hung V.V. (1990), Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the momentum method. IV. The limiting of Absolute stability and the melting temperature of crystals, *Physica Status Solidi (b)*. **162**, pp 379-385.
- [102] Terletsky Ya. P., Nguyen Tang (1967), *Annalen Der Physik*, **19**, pp. 299.
- [103] Theodorou G., Kelires P.C., Tserbak C. (1994), Structural, electronic, and optical properties of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, *Physical Review B*. **50**, pp. 18355–18359. doi:10.1103/PhysRevB.50.18355.
- [104] Tzoumanekas C., Kelires P. (2002), Theory of bond-length variations in relaxed, strained, and amorphous silicon-germanium alloys, *Physical Review B*. **66**, pp. 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.66.195209.
- [105] Vegard L. (1921), Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Physik*. **5**, pp. 17–26. doi:10.1007/BF01349680.
- [106] Wasilewski Z.R., Dion M.M., Lockwood D.J., Poole P., Streater R.W., SpringThorpe A.J. (1997), Composition of AlGaAs, *Journal of Applied Physics*. **81**, pp. 1683–1694. doi:10.1063/1.364012.
- [107] Wei S.-H., Zunger A. (1999), Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends, *Physical Review B*. **60**, pp. 5404–5411. doi:10.1103/PhysRevB.60.5404.
- [108] Wikipedia.org, Gallium arsenide, (n.d.).
https://en.wikipedia.org/wiki/Gallium_arsenide.
- [109] Wooten F., Winer K., and Weaire D. (1985), *Physical Review Letters*, **54**, pp. 1392.
- [110] Xie J., Chen S. P., and Gironcoli S. D. (1999), Thermodynamic Properties and Lattice Dynamics of Silver at High Pressure: A first-Principles study [J], *Philosophical Magazine. B* **79**, pp. 911-919.
- [111] Xie J., de Gironcoli S., Baroni S., and Scheffler M. (1999), First-principles calculation of the thermal properties of silver, *Physical Review. B* **59(2)**, pp.965-969.

- [112] Yang R., Zhu C., Wei Q., Du Z. (2017), A first-principles study of the properties of four predicted novel phases of AlN, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **104**, pp. 68–78. doi:10.1016/j.jpccs.2016.12.032.
- [113] Zaichariasen W. H. (1932), *Journal of the American Chemical Society*, **54**, pp. 3841-3851. doi: 10.1021/ja01349a006
- [114] Zener C. (1947), Contribution To the Theory of Beta Phase Alloys, *Physical Review* **71**, pp. 846–851. doi:10.1103/PhysRev.71.846.
- [115] Zhao Y., Lawson A.C., Zhang J., Bennett B.I., Von Dreele R.B. (2000), Thermoelastic equation of state of molybdenum, *Physical Review B*. **62**, pp. 8766–8776. doi:10.1103/PhysRevB.62.8766.
- [116] Zhao B., Zhang J., Ma H., Wei Q., Yang Y. (2017), Structure, electronic and mechanical properties of Ga_{1-x}B_xP alloys, *Physics B Condensed Matter*. **521**, pp. 295–304. doi:10.1016/j.physb.2017.06.076.
- [117] Zhou D., Usher B.F. (2001), Deviation of the AlGaAs lattice constant from Vegard's law, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, pp. 1461–1465. doi:10.1088/0022-3727/34/10/304.
- [118] Zienkie O. C., and Taylo R. L. (1989), *Silicon the Finite Element Method Fourth Edition, Volume 1, Basice Formulation and Linear Problems*, Mc Graw- Hill Book Company, London.
- [119] Ziman J.M., *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, London, n.d.