

LÊ ĐÌNH

Bài giảng

**VẬT LÝ CHẤT RẮN
VÀ
BÁN DẪN**



TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HUẾ
Huế - 1999

LỜI NÓI ĐẦU



Bộ môn vật lý chất rắn đã được đưa vào giảng dạy cho sinh viên khoa Vật lý trường Đại học sư phạm Huế từ năm học 1980–1981. Mục đích của môn học là trang bị cho sinh viên những kiến thức cơ sở của lý thuyết chất rắn như cơ sở của lý thuyết vùng năng lượng, các tính chất nhiệt, tính chất điện của chất rắn nói chung, kim loại và bán dẫn nói riêng. Từ đó mà sinh viên sẽ hiểu sâu hơn về bản chất các hiện tượng nhiệt, điện, quang...vv xảy ra trong kim loại và bán dẫn. Điều này sẽ rất bổ ích cho sinh viên trong việc giảng dạy vật lý ở trường phổ thông. Ngoài ra sinh viên cũng sẽ có những cơ sở cần thiết để nghiên cứu sâu hơn về điện tử học, bán dẫn, vi mạch....

Tập bài giảng này được biên soạn nhằm đáp ứng yêu cầu về tài liệu học tập cho sinh viên về môn Vật lý chất rắn đại cương trong cơ cấu chương trình khung của Khoa Vật lý hiện nay. Do tính chất đại cương của môn học, nên nội dung của bài giảng này không đi sâu vào lý thuyết chất rắn và bán dẫn mà chỉ trình bày những kiến thức cơ sở phù hợp với yêu cầu của chương trình và trình độ của sinh viên. Vì vậy, một số phần nghiên cứu sâu về lý thuyết chất rắn không được đưa vào ở đây như các phương pháp khảo sát cấu trúc vùng năng lượng, lý thuyết siêu dẫn...vv. Hơn nữa, những vấn đề hiện đại của Vật lý chất rắn và bán dẫn hiện nay như các hệ bán dẫn thấp chiều (đa giếng lượng tử, dây lượng tử, điểm lượng tử, siêu mạng) cũng chưa được đưa vào.

Do kinh nghiệm còn ít, điều kiện làm việc và thời gian hạn chế, nên tập bài giảng này sẽ không tránh khỏi những thiếu sót. Rất mong được sự góp ý xây dựng của độc giả.

Huế, tháng 5 năm 1999

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu.....	i
Mục lục.....	ii
CHƯƠNG I: CẤU TRÚC TINH THỂ	
1.1 Khái niệm mạng tinh thể	7
1.1.1 Mạng tinh thể lý tưởng	7
1.1.2 Ô sơ cấp	7
1.2 Các ví dụ cụ thể về mạng tinh thể.....	9
1.3 Phân loại tinh thể theo liên kết hoá học.....	9
1.3.1 Tinh thể với liên kết ion.....	10
1.3.2 Tinh thể với liên kết cộng hoá trị.....	10
1.3.3 Tinh thể kim loại	11
1.3.4 Tinh thể khí hiếm và tinh thể phân tử.....	11
1.3.4 Tinh thể với liên kết Hydro.....	12
1.4 Các sai hỏng trong mạng tinh thể thực tế.....	12
1.4.1 Sai hỏng điểm.....	12
1.4.2 Lệch mạng	13
1.5 Mạng đảo.....	15
1.5.1 Khái niệm về mạng đảo.....	15
1.5.2 Quan hệ giữa mạng thuận và mạng đảo.....	16
1.5.3 Công dụng của mạng đảo.....	16
1.6 Chỉ số Miller	16
1.6.1 Chỉ số Phương tinh thể	16
1.6.2 Chỉ số mặt phẳng tinh thể	17
1.6.3 Các tính chất.....	17
1.6.4 Quan hệ với chỉ số Miller và mạng đảo.....	18
1.7 Tính đối xứng của mạng tinh thể và sự phân loại các hệ tinh thể.....	18
1.7.1. Tính đối xứng của mạng tinh thể	18
1.7.2 Các hệ tinh thể	19
1.8 Sự nhiễu xạ tia X lên tinh thể	21
1.8.1 Công thức Bragg	21

1.8.2 Công thức Laue	21
1.9 Vùng Brillouin	23
Bài tập chương 1	24
CHƯƠNG II: TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA TINH THỂ	
2.1 Mở đầu	25
2.2 Bản chất của lực tương tác giữa các nguyên tử trong tinh thể.....	25
2.3 Dao động của mạng một chiều đơn giản.....	26
2.4 Dao động của mạng một chiều phức tạp.....	28
2.5 Dao động của mạng tinh thể ba chiều phức tạp.....	32
2.6 Toạ độ chuẩn của dao động mạng.....	33
2.7 Sự lượng tử hoá dao động mạng. Khái niệm phonon.....	35
2.8 Lý thuyết nhiệt dung của mạng tinh thể.....	36
2.8.1 Lý thuyết cổ điển về nhiệt dung của tinh thể... ..	36
2.8.2 Lý thuyết nhiệt dung của Einstein.....	37
2.8.3 Lý thuyết nhiệt dung của Debye.....	39
2.9 Sự nở vì nhiệt	42
Bài tập chương II.....	44
CHƯƠNG III: LÝ THUYẾT VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA VẬT RẮN	
3.1 Mở đầu.....	45
3.2 Phương trình Schrodinger cho tinh thể.....	45
3.2.1 Phép gần đúng đoạn nhiệt.....	46
3.2.2 Phép gần đúng một electron.....	46
3.3 Chuyển động của electron trong trường tuần hoàn của mạng tinh thể.....	47
3.3.1 Phương trình Schrodinger của electron trong trường tuần hoàn.....	48
3.3.2 Hàm Bloch và chuẩn xung lượng.....	51
3.4 Phép gần đúng electron liên kết yếu.....	53
3.5 Phép gần đúng electron liên kết mạnh.....	57
3.6 Các kết luận rút ra từ lý thuyết vùng năng lượng.....	61
3.7 Động lực học của electron trong tinh thể.....	63
3.7.1 Phương trình chuyển động của electron trong tinh thể. Khái niệm khối lượng hiệu dụng.....	63

3.7.2 Mật đẳng năng.....	66
Bài tập chương III.....	67
CHƯƠNG IV: SỰ DẪN ĐIỆN CỦA KIM LOẠI	
4.1 Thuyết electron cổ điển.....	68
4.1.1 Độ dẫn điện và định luật Ohm.....	68
4.1.2 Định luật Joule-Lenz.....	70
4.1.3 Định luật Wiedemann-Franz.....	71
4.1.4 Hiệu ứng Hall.....	71
4.2 Lý thuyết lượng tử về electron trong kim loại.....	74
4.2.1 Sự phân bố năng lượng của electron trong kim loại.....	74
4.2.2 Hàm phân bố Fermi-Dirac và mật độ trạng thái	75
4.2.2.1 Hàm phân bố Fermi-Dirac	75
4.2.2.2 Mật độ trạng thái.....	77
4.2.2.3 Nhiệt dung riêng của kim loại.....	80
4.3 Phương trình động học Boltzmann và độ dẫn điện của kim loại.....	82
4.3.1 Phương trình động học Boltzmann.....	82
4.3.2 Phương pháp gần đúng Thời gian hồi phục.....	85
Bài tập chương IV.....	89
CHƯƠNG V: SỰ DẪN ĐIỆN CỦA BÁN DẪN	
5.1 Các đặc trưng tổng quát của bán dẫn.....	90
5.2 Bán dẫn thuần.....	91
5.2.1 Cấu tạo của bán dẫn thuần.....	91
5.2.2 Khái niệm lỗ trống.....	93
5.2.3 Độ dẫn điện thuần.....	94
5.2.3.1 Cơ chế dẫn điện.....	94
5.2.3.2 Nồng độ hạt mang điện.....	94
5.2.3.3 Vị trí của mức Fermi trong bán dẫn thuần và độ dẫn thuần.....	96
5.3 Bán dẫn tạp chất.....	98
5.3.1 Bán dẫn tạp chất loại n- Mức tạp chất donor.....	98
5.3.2 Bán dẫn tạp chất loại p- Mức tạp chất acceptor.....	99
5.3.3 Vị trí mức Fermi và độ dẫn điện của bán dẫn tạp chất.....	100

5.3.3.1 Độ dẫn điện của bán dẫn loại n.....	101
5.3.3.2 Độ dẫn điện của bán dẫn loại p.....	104
Bài tập chương V.....	104
CHƯƠNG VI: CÁC HIỆU ỨNG TRONG KIM LOẠI VÀ BÁN DẪN	
6.1 Hiệu ứng Hall.....	106
6.1.1 Hiệu ứng Hall trong kim loại	106
6.1.2 Hiệu ứng Hall trong bán dẫn	107
6.1.3 Ứng dụng của hiệu ứng Hall.....	109
6.2 Lớp chuyển tiếp p-n.....	109
6.2.1 Sự tạo ra lớp chuyển tiếp p-n.....	109
6.2.2 Trạng thái cân bằng của lớp chuyển tiếp.....	110
6.2.3 Tác dụng chỉnh lưu của lớp chuyển tiếp.....	112
6.2.3.1 Dòng thuận.....	113
6.2.3.2 Dòng ngược.....	114
6.2.3.3 Đặc trưng Volt- Ampère của lớp chuyển tiếp.....	115
6.3 Hiệu ứng quang dẫn.....	116
6.3.1 Hạt mang cân bằng và không cân bằng.....	116
6.3.2 Hiệu ứng quang dẫn.....	118
6.3.3 Exiton.....	120
6.3.4 Ứng dụng của hiện tượng quang dẫn.....	121
6.3.4.1 Quang trở.....	121
6.3.4.2 Chụp ảnh điện tử.....	122
6.3.4.3 Máy đếm bán dẫn.....	122
6.4 Sự phát quang.....	122
6.4.1 Khái niệm về sự phát quang.....	122
6.4.2 Các đặc trưng của sự phát quang.....	123
6.4.2.1 Định luật Stokes.....	123
6.4.2.2 Hiệu suất phát quang.....	123
6.4.3 Cơ chế của sự phát quang.....	124
Tài liệu tham khảo.....	125
Bảng chỉ mục.....	126

Vật chất ở trạng thái rắn có thể chia thành hai loại: chất rắn kết tinh và chất rắn vô định hình. Chất rắn kết tinh từ các tinh thể trong đó các nguyên tử, ion, phân tử (sau này ta gọi chung là các hạt) được sắp xếp một cách đều đặn trong không gian. Ta nói chất rắn có cấu trúc mạng tinh thể.

1.1 KHÁI NIỆM MẠNG TINH THỂ

1.1.1 MẠNG TINH THỂ LÝ TƯỞNG

Mạng tinh thể lý tưởng là tập hợp một số rất lớn các hạt được sắp xếp một cách đều đặn trong không gian. Như vậy ta có thể hình dung mạng tinh thể lý tưởng như là một mạng lưới không gian vô tận mà tại các nút của mạng là các hạt tạo nên tinh thể. Các nút mạng được gọi là gốc mạng. Các gốc mạng đều đồng nhất về thành phần cũng như quy luật sắp xếp. Nếu gọi \vec{r} và \vec{r}' là bán kính vector đặc trưng cho vị trí của hai nút bất kỳ của mạng tinh thể thì ta có mối liên hệ sau:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}_n, \quad (1.1.1)$$

với
$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (1.1.2)$$

trong đó $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ là các vector không đồng phẳng và n_1, n_2, n_3 là các số nguyên tùy ý.

Các vector $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ được gọi là các vector cơ sở. Độ lớn của các vector cơ sở được gọi là chu kỳ dịch chuyển hoặc hằng số mạng.

1.1.2 Ô SƠ CẤP

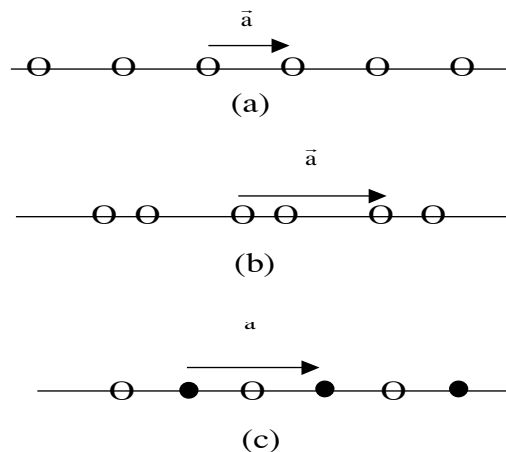
Nếu từ 3 vector cơ sở $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ta dựng một hình hộp (nói chung là xiên) thì hình hộp này được gọi là ô sơ cấp. Như vậy có thể xem ô sơ cấp như là các "viên gạch đồng nhất" tạo nên mạng tinh thể. Thể tích của ô sơ cấp là

$$\begin{aligned} \Omega &= (\vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = (\vec{a}_2 [\vec{a}_3, \vec{a}_1]) \\ &= (\vec{a}_3 [\vec{a}_2, \vec{a}_1]) \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Ta xét một số mạng cụ thể sau

a) Mạng 1 chiều: Các hạt được sắp xếp đều đặn trên một đường thẳng cách đều nhau một

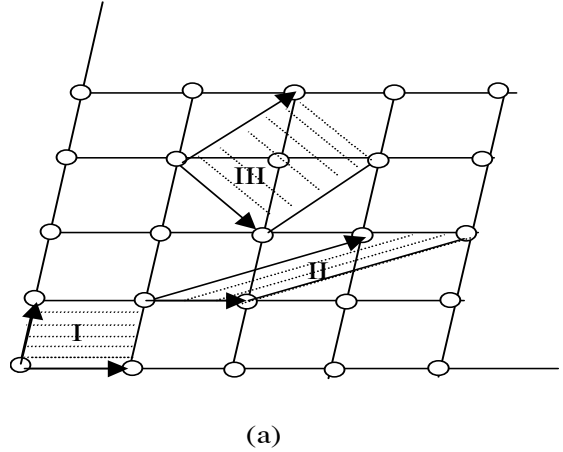
khoảng a . Đây chính là độ lớn của vector cơ sở \vec{a} . "Thể tích" của ô sơ cấp cũng là a .



Hình 1.1: Mạng tinh thể một chiều đơn giản (a); phức tạp với nút mạng là hai nguyên tử cùng loại (b). Nút mạng có hai nguyên tử khác loại (c)

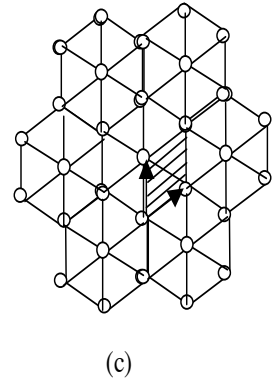
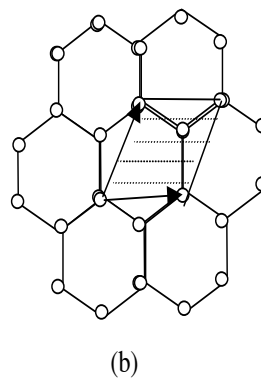
Trong hình 1.1a ô sơ cấp chứa 1 nguyên tử nên mạng được gọi là mạng tinh thể một chiều, trong lúc hình 1.1b và 1.1c chỉ mạng một chiều phức tạp (ô sơ cấp chứa hơn một nguyên tử)

b) Mạng 2 chiều: Các hạt được sắp xếp đều đặn trên một mặt phẳng. Các vector cơ sở là \vec{a}_1 và \vec{a}_2 . Ô sơ cấp là các hình bình hành. Trên hình 1.2 chỉ mạng tinh thể 2 chiều. Vì các vector cơ sở được chọn một cách không duy nhất nên ô sơ cấp I và II trong hình 1.2a chứa một nguyên tử và có thể tích $||[\vec{a}_1, \vec{a}_2]||$. Trong khi đó ô sơ cấp III chứa 3 nguyên tử. Như vậy có thể có trường hợp mạng đơn giản có ô sơ cấp chứa hơn một nguyên tử. Trong trường hợp này người ta đưa ra khái niệm ô nguyên tố. Nếu các vector cơ sở \vec{a}_i được



chọn sao cho bất kỳ một phép tịnh tiến của mạng có thể viết dưới dạng $\sum_n n_i \vec{a}_i$ thì ô cơ sở

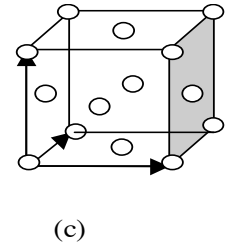
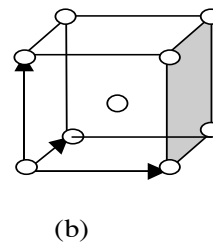
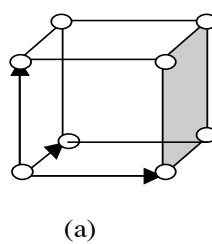
dựa trên các vector \vec{a}_i được gọi là ô nguyên tố. Ô sơ cấp I và II trên hình 1.2a là ô nguyên tố, ô sơ cấp III không phải là ô nguyên tố. Như vậy mạng trên hình 1.2a là mạng đơn giản. Hình 1.2 b chỉ mạng 2 chiều phức tạp trong đó các nguyên tử được sắp xếp trên đỉnh của một hình lục giác đều. Tuy nhiên nếu thêm vào tâm của các lục giác này một nguyên tử thì mạng trên lại trở thành mạng đơn giản (hình 1.2c).



Hình 1.2: Mạng tinh thể hai chiều đơn giản (a, c); phức tạp (b)

c) Mạng 3 chiều: Ô sơ cấp là hình hộp dựng trên ba vector $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Hình 1.3 chỉ mạng lập phương 3 chiều trong đó các vector cơ sở có độ lớn bằng nhau và thẳng góc với nhau từng đôi một.

Hình 1.3a chỉ mạng lập phương đơn giản, trong lúc hình 1.3 b chỉ mạng lập phương khối tâm và hình 1.3c chỉ mạng lập phương diện tâm. Ta thấy rõ ràng là số nguyên tử



(a)

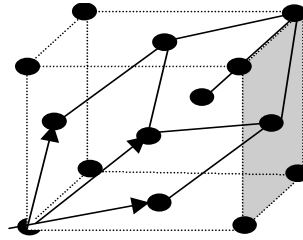
(b)

(c)

Hình 1.3: Ô sơ cấp ứng với mạng tinh thể 3 chiều. (a): lập phương đơn giản, (b): lập phương khối tâm, (c): lập phương diện tâm

ứng với một ô sơ cấp của mạng lập phương đơn giản là $(1/8) \times 8 = 1$ trong lúc ô sơ cấp của mạng lập phương khối tâm có 2 nguyên tử và mạng lập phương diện tâm có 4 nguyên tử. Tuy nhiên mạng lập phương khối tâm và diện tâm vẫn là

mạng đơn giản vì ô nguyên tố chỉ chứa một nguyên tử. Hình 1.4 chỉ ô nguyên tố của mạng lập phương diện tâm.

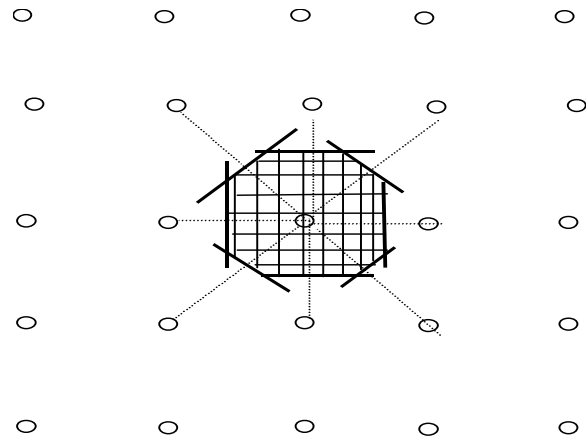


Hình 1.4: Ô nguyên tố trong mạng lập phương diện tâm

d) Ô Wigner- Seitz: Trong một số trường hợp ô nguyên tố được chọn sao cho nó có tính đối xứng trung tâm. Wigner và Seitz đã đưa ra cách chọn như sau: Lấy một nút O bất kỳ của mạng làm gốc và từ O kẻ các đường thẳng đến các nút gần nhất. Qua trung điểm của các đoạn này ta dựng các mặt phẳng thẳng góc với chúng. Giao tuyến của các mặt phẳng này sẽ tạo nên một đa diện chứa nút O. Đa diện này được gọi là ô Wigner-Seitz (Hình 1.5). Rõ ràng rằng ô nguyên tố loại này sẽ lấp đầy toàn bộ không gian mạng tinh thể.

1.2 CÁC VÍ DỤ CỤ THỂ VỀ MẠNG TINH THỂ

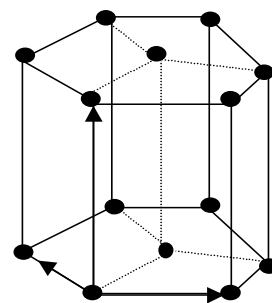
Phép phân tích bằng tia Roenghen chứng tỏ rằng đa số tinh thể của các kim loại sạch đều thuộc hệ lập phương hoặc lục giác (hình 1.6). Kim loại kiềm hoá trị 1 (Li, Na, K, Rb, Cs), kim loại hoá trị 2 (Ba), kim loại chuyển tiếp, sắt biến thể dạng α , b, δ và một loạt nguyên tố khác có cấu trúc lập phương thể tâm. Kim loại Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, Ir, Pt có dạng lập phương diện tâm. Tinh thể của các nguyên tố Be, Mg, Zn, Cd có cấu trúc lục giác^(*)



Hình 1.5 : Ô Wigner - Seitz

1.3 PHÂN LOẠI TINH THỂ THEO LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Trong tinh thể, liên kết giữa các nguyên tử, phân tử, ion cũng giống như trong phân tử. Ngoài ra trong tinh thể, với các cấu trúc xác



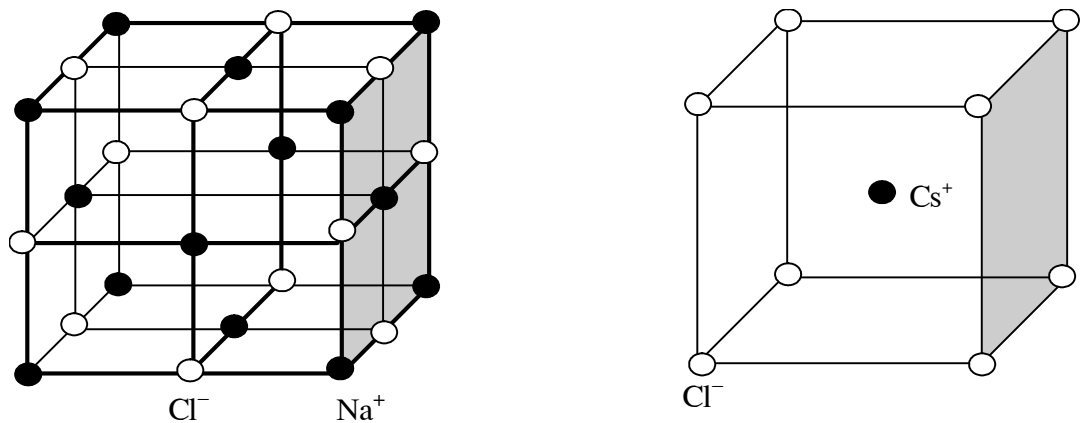
Hình 1.6: Hệ tinh thể có ô sơ cấp dạng lục giác

^(*) Xem giáo trình Vật lý chất rắn, Nguyễn Thế Khôi, Nguyễn Hữu Minh, NXB "Giáo Dục", Hà Nội, tr. 23-28

định có thể có những dạng liên kết đặc biệt. Trong tinh thể có thể tồn tại các dạng liên kết sau: liên kết đồng hoá trị, liên kết ion, liên kết kim loại, liên kết Van Der Waals và liên kết Hydro.

1.3.1 TINH THỂ VỚI LIÊN KẾT ION

Tinh thể ion gồm các ion dương và âm xếp xen kẽ nhau. Các ion này được tạo ra do sự dịch chuyển electron ở lớp ngoài cùng từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố khác. Tinh thể ion đặc trưng nhất là tinh thể của các muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ với các halogen. Tinh thể ion là những chất cách điện, chỉ có độ dẫn do sự dịch chuyển của các ion ở nhiệt độ cao. Nhiều tinh thể ion trong suốt với ánh sáng khả kiến và hấp thụ mạnh ánh sáng hồng ngoại xa. Các tinh thể ion thông thường là tinh thể NaCl với cấu trúc lập phương diện tâm và CsCl với cấu trúc lập phương khối tâm (hình 1.3.1)



Hình 1.3.1: Cấu trúc tinh thể ion của NaCl và CsCl

1.3.2 TINH THỂ VỚI LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

Các nguyên tử trong loại tinh thể này có liên kết cộng hoá trị. Mỗi nguyên tử góp chung các electron hoá trị với các nguyên tử lân cận tạo ra các liên kết cộng hoá trị. Mật độ electron khá lớn ở miền không gian giữa các nguyên tử. Liên kết cộng hoá trị được đặc trưng bởi tính định hướng không gian do sự lai hoá các orbital nguyên tử. Ví dụ: nguyên tử carbon có 2 electron hoá trị ở trạng thái 2s và 2 electron hoá trị ở trạng thái 2p. Các electron này tạo ra 4 cặp electron với 4 nguyên tử lân cận nằm ở đỉnh một tứ diện. Kim cương, bán dẫn Si, Ge là những tinh thể cộng hoá trị có cấu trúc tứ diện. Nhiều nguyên chất và hợp chất cũng có liên kết đồng hoá trị kiểu tứ diện giữa các nguyên tử khác loại. Ví dụ những hợp chất bán dẫn của các nguyên tố thuộc nhóm III và V của bảng phân loại tuần hoàn (hợp chất A^{III}B^V) Cũng có liên kết đồng hoá trị kiểu tứ diện giữa nguyên tử A và 4 nguyên tử B. Các hợp chất này có cấu trúc tinh thể như ZnS. Tinh thể cộng hoá trị thường có độ rắn lớn và có độ dẫn bé ở nhiệt độ thấp.

1.3.3 TINH THỂ KIM LOẠI

Dạng liên kết trong tinh thể kim loại là một dạng liên kết đặc biệt. Liên kết kim loại được tạo thành nhờ tương tác giữa các electron "tự do", thoát khỏi sự ràng buộc của các nguyên tử và các hệ ion dương định xứ tại các nút mạng. Các electron này có thể dịch chuyển tự do trong toàn bộ mạng tinh thể (khí electron tự do). Trong tinh thể kim loại, các nguyên tử liên kết nhau do tương tác giữa các ion dương với khí electron tự do. Các electron khi chuyển động giữa các ion dương sẽ bù trừ lực đẩy tồn tại giữa các ion dương và kéo chúng lại gần nhau hơn. Khi khoảng cách giữa các ion trở nên nhỏ hơn thì mật độ của khí electron tăng lên và điều này dẫn đến sự tăng lực hút giữa electron và các ion và làm cho các ion lại gần nhau. Mặt khác, khi các ion lại gần nhau thì lực đẩy giữa chúng tăng lên. Khi khoảng cách giữa các ion đạt một giá trị nào đó thì lực hút cân bằng với lực đẩy, lúc đó tinh thể ở trạng thái ổn định. Tinh thể kim loại có tính dẫn điện tốt, dẫn nhiệt tốt và có độ dẻo cao.

1.3.4 TINH THỂ KHÍ HIẾM VÀ TINH THỂ PHÂN TỬ

Đây là loại tinh thể có liên kết Van Der Waals. Liên kết này xảy ra giữa các nguyên tử trung hòa và giữa các phân tử. Đây là một loại liên kết yếu với độ lớn khoảng 0,1 eV/nguyên tử. Loại liên kết này do Van Der Waals tìm ra khi thành lập phương trình trạng thái cho khí thực. Việc giải thích bằng lý thuyết bản chất của lực Van Der Waals được London đưa ra năm 1930. Có thể tóm tắt lý thuyết này như sau: Các nguyên tử hoặc phân tử trung hòa có mômen lưỡng cực điện bằng không, nếu đặt gần nhau chúng sẽ hút lẫn nhau bởi các lực điện do sự xuất hiện các mômen lưỡng cực tức thời. Thế năng tương ứng với lực hút khi hai hạt cách nhau 1 khoảng cách r là

$$E_{\text{hút}} = - (A/r^6) . \quad (1.3. 4)$$

Phép tính của cơ học lượng tử cho biết độ lớn của thế năng này cỡ 10 eV nếu $r = 1\text{\AA}$. khi khoảng cách giảm thì sẽ xuất hiện lực đẩy do sự chồng phủ lên nhau của các đám mây điện tử của các nguyên tử. Trong trường hợp này năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử có dạng tổng quát

$$E = - (A/r^6) + B \exp(-r/r_0) . \quad (1.3. 5)$$

Ở vị trí cân bằng, khoảng cách r_0 giữa các nguyên tử phụ thuộc vào độ lớn của các thông số A , B và r . Độ dài đặc trưng r rất nhỏ so với khoảng cách giữa hai nguyên tử. Hình 1.3.2 chỉ sơ đồ thế năng trong liên kết Van Der Waals.

Trong tinh thể thực, chất rắn có liên kết Van Der Waals sẽ có cấu trúc tinh thể xếp chặt trong đó mỗi một có một số lượng lớn nhất các nguyên tử lân cận. Các tinh thể khí hiếm là các ví dụ về tinh thể có liên kết Van Der Waals. Lực liên kết Van Der Waals cũng là lực chủ yếu trong các tinh thể phân tử, nghĩa là các tinh thể mà ở nút mạng có các phân tử trung hòa. Một số tinh thể của các hợp chất hữu cơ bão hòa và các tinh thể của H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 và I_2 là các tinh thể phân tử. Tinh thể phân tử và tinh thể khí trơ có nhiệt độ nóng chảy thấp và dễ bị nén.

1.3.4 TINH THỂ VỚI LIÊN KẾT HYDRO

Nguyên tử Hydro trung hòa có một electron. Trong một số trường hợp, nguyên tử Hydro có thể liên kết với hai nguyên tử khác bằng một lực hút đáng kể tạo thành liên kết hydro. Liên kết hydro được hình thành do electron của nguyên tử hydro liên kết với một nguyên tử, còn proton (hạt nhân) của hydro thì liên kết với một nguyên tử khác. Do đó nguyên tử hydro tạo nên liên kết với hai nguyên tử mặc dù electron của hydro chỉ đủ để tham gia một liên kết cộng hoá trị. Tinh thể có liên kết hydro gồm tinh thể nước đá và các hợp chất của hydro với các nguyên tố có độ âm điện lớn như F, O, N, C, Cl và S. Tinh thể các chất hữu cơ, cơ thể sinh vật đều thuộc liên kết hydro.

1.4 CÁC SAI HỒNG TRONG MẠNG TINH THỂ THỰC TẾ

Tinh thể thực tế dùng trong phòng thí nghiệm hay trong kỹ thuật không thỏa mãn các điều kiện của tinh thể lý tưởng. Thứ nhất là tinh thể thực tế có kích thước hữu hạn nên tính đối xứng tịnh tiến của tinh thể như đã mô tả ở trên không thỏa mãn được. Với các tinh thể có kích thước lớn thì vấn đề này có thể khắc phục bằng cách đưa ra các điều kiện biên thích hợp (điều kiện tuần hoàn Born-Karman). Cần lưu ý là điều kiện này không thể áp dụng được khi vai trò của các nguyên tử ở mặt ngoài là không thể bỏ qua được như trường hợp các màng mỏng chất rắn. Tính tuần hoàn của mạng tinh thể còn bị vi phạm do những sai hỏng của mạng tinh thể. Những sai hỏng này gồm hai loại: sai hỏng động lực và sai hỏng tĩnh.

Các hạt tạo nên tinh thể thực ra không nằm yên ở nút mạng tinh thể mà luôn luôn dao động chung quanh vị trí cân bằng với biên độ và tần số phụ thuộc vào nhiệt độ của tinh thể. Những dao động này làm cho tính tuần hoàn của mạng tinh thể bị vi phạm, điều này được gọi là các sai hỏng động lực. Tuy nhiên vì biên độ của dao động mạng không lớn lắm nên ta có thể coi tính tuần hoàn của mạng tinh thể được thỏa mãn tính trung bình theo thời gian. Như vậy sai hỏng chủ yếu trong tinh thể là sai hỏng tĩnh. Sai hỏng tĩnh có thể chia thành các loại sau: sai hỏng điểm, sai hỏng đường, sai hỏng mặt và sai hỏng khối. Sau đây ta sẽ khảo sát sai hỏng điểm và sai hỏng đường là các loại sai hỏng đóng vai trò quan trọng trong tinh thể.

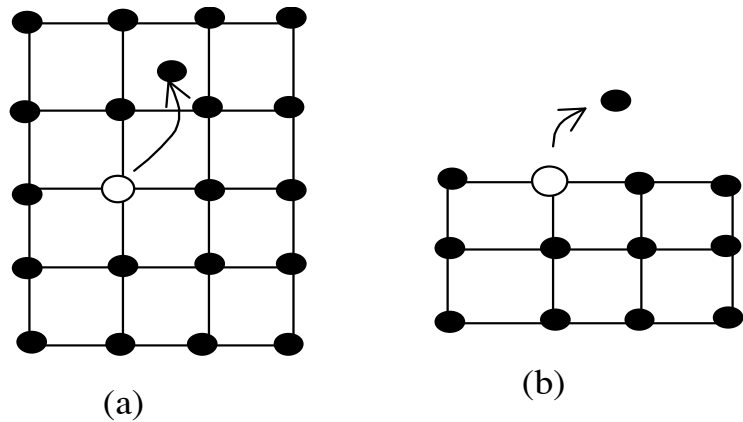
1.4.1 SAI HỒNG ĐIỂM

Sai hỏng này gây ra do những nguyên tử tạp chất thay thế vào vị trí của các nguyên tử chính hoặc xen kẽ giữa chúng. Những nguyên tử tạp chất gây ra biến dạng của mạng tinh thể ở xung quanh chúng. Một dạng khác của sai hỏng điểm là các nguyên tử xen kẽ và các nút khuyết. Điều này xảy ra khi một nguyên tử ở nút mạng có thể thoát ra khỏi vị trí cân bằng để lại đó một nút khuyết còn bản thân nguyên tử thì chuyển đến một vị trí xen kẽ giữa các nút mạng và được gọi là nguyên tử xen kẽ. Sự tạo thành nút khuyết tuân theo hai cơ chế:

a) Cơ chế Frenkel: Theo cơ chế này, do thăng giáng nhiệt, một nguyên tử ở nút mạng có thể bị bứt ra khỏi vị trí cân bằng và do đó đồng thời hình thành một nút khuyết

và một nguyên tử xen kẽ (hình 1.4.1a). Số nút khuyết và số nguyên tử xen kẽ được sinh ra là bằng nhau. Tính toán cho thấy năng lượng cần thiết để tạo ra sai hỏng này rất lớn nên mật độ sai hỏng điểm sinh ra do cơ chế này thường rất nhỏ.

b) Cơ chế Shotky: Theo cơ chế này một nguyên tử ở mặt ngoài do thăng giáng nhiệt có thể bốc hơi khỏi bề mặt hoặc chuyển lên bề mặt do hấp phụ bề mặt và do đó để lại một lỗ trống ở gần bề mặt. Các nguyên tử ở phía trong có thể nhảy vào lấp lỗ trống đó và tạo nên các nút khuyết. Vì năng lượng cần để tạo nút khuyết kiểu này khá bé (cỡ eV) nên mật độ nút khuyết Shotky khá lớn.



Hình 1.4.1: Sai hỏng Frenkel (a) và sai hỏng Shotky (b)

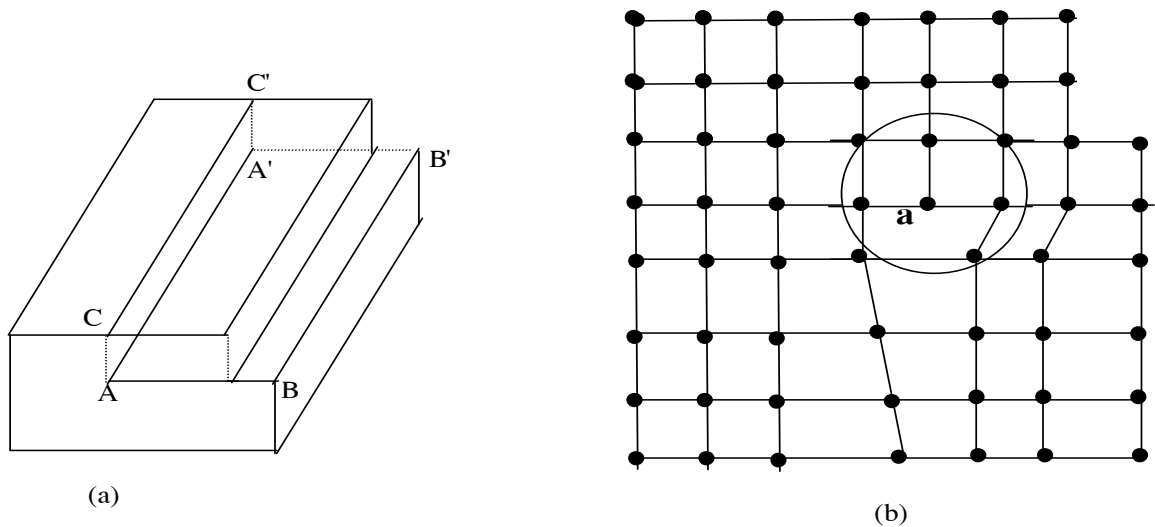
Sai hỏng điểm có thể khuếch tán trong tinh thể bằng những bước nhảy. Một nút khuyết vừa được tạo ra có thể bị điền vào nhờ một nguyên tử ở các nút lân cận, vì vậy nút khuyết đã dời sang vị trí mới. Quá trình này xảy ra khi nguyên tử chính phải có một năng lượng đủ để vượt qua hàng rào thế ngăn cách giữa nút khuyết và vị trí cân bằng của nó. Có thể xảy ra trường hợp một nguyên tử xen kẽ nhảy vào một nút khuyết và cả hai tự mất đi, quá trình này được gọi là sự tái hợp.

1.4.2 LỆCH MẠNG

Do tác dụng của ứng suất hay biến dạng hoặc do những cơ chế khi kết tinh, trong vật rắn luôn luôn có những sai hỏng đường, gọi là lệch mạng. Có hai loại lệch mạng chủ yếu là lệch mạng biên và lệch mạng xoắn.

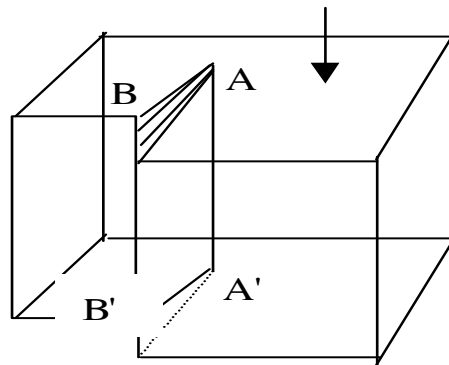
a) Lệch mạng biên (Edge dislocation): Xét một tinh thể có cấu trúc lập phương đơn giản. Giả sử do tác dụng của lực đẩy làm cho nửa trên của tinh thể trượt một đoạn bằng chu kỳ mạng (hình 1.4.2a). Nhưng sự trượt đó chưa truyền đi khắp mặt trượt mà chỉ mới giới hạn trong khu vực AA'BB' mà thôi. Đường AA' chính là biên giới của phần đã bị trượt của tinh thể, trong mặt trượt. Nếu cắt ngang tinh thể bằng một mặt mạng, vuông góc với đường AA', dạng của cấu trúc mạng trong mặt cắt đó sẽ như trên hình 1.4.2b. Ta thấy rằng tại điểm a trên đường AA' xuất hiện một mặt nguyên tử thừa ra và bị cắt ở a, mà ta gọi là mặt phẳng dư. Xung quanh điểm a trong phạm vi vài ô mạng, mạng tinh thể bị biến dạng. Như vậy dọc theo AA' có một sai hỏng đường, nó là khu vực biên của mặt phẳng dư AA'C'C. Ta gọi sai hỏng đó là lệch mạng biên. Đường AA' là trục của

lệch mạng. Khi quá trình trượt tiếp tục thì mặt phẳng dư cũng dời đi theo phía trượt, cho đến khi AA' đạt tới mặt ngoài của tinh thể và tạo ra một bậc thang.



Hình 1.4.2: Minh họa sự lệch mạng biên

b) Sự lệch mạng xoắn (Screw dislocation): Xét một tinh thể bị biến dạng như trên hình 1.4.3, trong đó một phần tinh thể bị trượt xuống phía dưới và phần bị biến dạng bởi đường AA'. Ở đây phương trượt song song với đường AA'. Ở xa đường AA' ta thấy mạng không hoàn toàn biến dạng. Khu vực bao quanh sai hỏng đường AA' được gọi là lệch mạng xoắn. Nếu đi quanh lệch mạng xoắn theo các mặt phẳng nguyên tử thì ta được một đường xoắn ốc.



Hình 1.4.3: Lệch mạng xoắn

1.5 MẠNG ĐẢO

1.5.1 KHÁI NIỆM VỀ MẠNG ĐẢO

Do tính chất tuần hoàn của mạng tinh thể nên các đại lượng đặc trưng cho tinh thể xét tại một điểm nào đó là một hàm tuần hoàn thỏa mãn điều kiện:

$$f(\vec{r} + \vec{a}_n) = f(\vec{r}). \quad (1.5. 1)$$

Như vậy điểm \vec{r} và điểm $\vec{r} + \vec{a}_n$ là tương đương nhau về mặt vật lý. Từ đó ta có thể khai triển hàm $f(\vec{r})$ thành chuỗi Fourier như sau:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} f_{\vec{b}} e^{i(\vec{b}, \vec{r})}, \quad (1.5. 2)$$

trong đó $f_{\vec{b}}$ là hệ số khai triển. Vector \vec{b} được xác định từ điều kiện

$$f(\vec{r} + \vec{a}_n) = \sum_{\vec{b}} f_{\vec{b}} e^{i(\vec{b}, \vec{r} + \vec{a}_n)} = \sum_{\vec{b}} f_{\vec{b}} e^{i(\vec{b}, \vec{r})}$$

Hay
$$e^{i\vec{b}\vec{a}_n} = 1 \rightarrow (\vec{b}\vec{a}_n) = 2\pi N. \quad (1.5. 3)$$

Vì N là số nguyên và \vec{a}_n có dạng $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, nên ta có thể viết lại (1.5.3) như sau:

$$n_1(\vec{b}\vec{a}_1) + n_2(\vec{b}\vec{a}_2) + n_3(\vec{b}\vec{a}_3) = 2\pi(n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3), \quad (1.5. 4)$$

trong đó g_1, g_2, g_3 là các số nguyên.

Từ (1.5.4) ta suy ra

$$\vec{b}\vec{a}_1 = 2\pi g_1; \vec{b}\vec{a}_2 = 2\pi g_2; \vec{b}\vec{a}_3 = 2\pi g_3. \quad (1.5. 5)$$

Để xác định \vec{b} , ta khai triển \vec{b} theo các vector $[\vec{a}_1, \vec{a}_2]; [\vec{a}_2, \vec{a}_3]; [\vec{a}_3, \vec{a}_1]$:

$$\vec{b} = \alpha[\vec{a}_1, \vec{a}_2] + \beta[\vec{a}_2, \vec{a}_3] + \gamma[\vec{a}_3, \vec{a}_1]. \quad (1.5. 6)$$

Nhân (1.5.6) lần lượt cho $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ rồi so sánh với (1.5.5) ta được các hệ số khai triển:

$$\alpha = \frac{2\pi g_3}{\Omega}; \beta = \frac{2\pi g_1}{\Omega}; \gamma = \frac{2\pi g_2}{\Omega}, \quad (1.5. 7)$$

trong đó Ω là thể tích của ô sơ cấp: $\Omega = \vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]$.

Thay các hệ số trên vào (1.5.6), ta được

$$\vec{b} \equiv \vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad (1.5. 8)$$

với
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}[\vec{a}_2, \vec{a}_3]; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}[\vec{a}_3, \vec{a}_1]; \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}[\vec{a}_1, \vec{a}_2]. \quad (1.5. 9)$$

Các vector $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ được gọi là các vector cơ sở của mạng đảo tương ứng với mạng thuận có các vector cơ sở $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

1.5.2 QUAN HỆ GIỮA MẠNG THUẬN VÀ MẠNG ĐẢO

Các vector cơ sở của mạng đảo và mạng thuận quan hệ với nhau theo hệ thức (1.5.9), có thể chứng minh được rằng:

$$a) \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.5. 10)$$

b) Các vector \vec{b}_i có thứ nguyên của nghịch đảo độ dài.

c) Hình hộp dựng trên các vector \vec{b}_i được gọi là ô sơ cấp của mạng đảo. Thể tích của ô này là

$$\Omega' = \vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3] = (2\pi)^3/\Omega. \quad (1.5. 11)$$

d) Đối với mạng lập phương thì các vector cơ sở của mạng thuận và mạng đảo song song với nhau từng đôi một: $\vec{a}_i // \vec{b}_i$; với $i = 1, 2, 3$. Nếu ô sơ cấp của mạng thuận là lập phương đơn giản thì ô sơ cấp của mạng đảo cũng có dạng lập phương đơn giản.

1.5.3 CÔNG DỤNG CỦA MẠNG ĐẢO

Việc đưa ra khái niệm mạng đảo có nhiều thuận lợi trong việc khảo sát và nghiên cứu chất rắn. Chẳng hạn như việc khảo sát sự tán xạ của tia X lên tinh thể, sự nghiên cứu tính chất nhiệt của chất rắn, nghiên cứu chuyển động của electron trong trường tuần hoàn của mạng tinh thể...

1.6 CHỈ SỐ MILLER

Do tính tuần hoàn của mạng tinh thể nên các nguyên tử sắp xếp trên cùng một phương hay trên cùng một mặt phẳng thì có các tính chất như nhau. Trong vật lý tinh thể người ta tìm cách ký hiệu những phương và mặt phẳng tinh thể này bằng cách đưa ra chỉ số phương và chỉ số mặt

1.6.1 CHỈ SỐ PHƯƠNG TINH THỂ

a) Vị trí của một nút bất kỳ trong tinh thể được mô tả bởi 3 tọa độ x, y, z trong hệ tọa trục $Oxyz$ trong đó gốc O được chọn trùng với một nút bất kỳ nào đó. Như vậy:

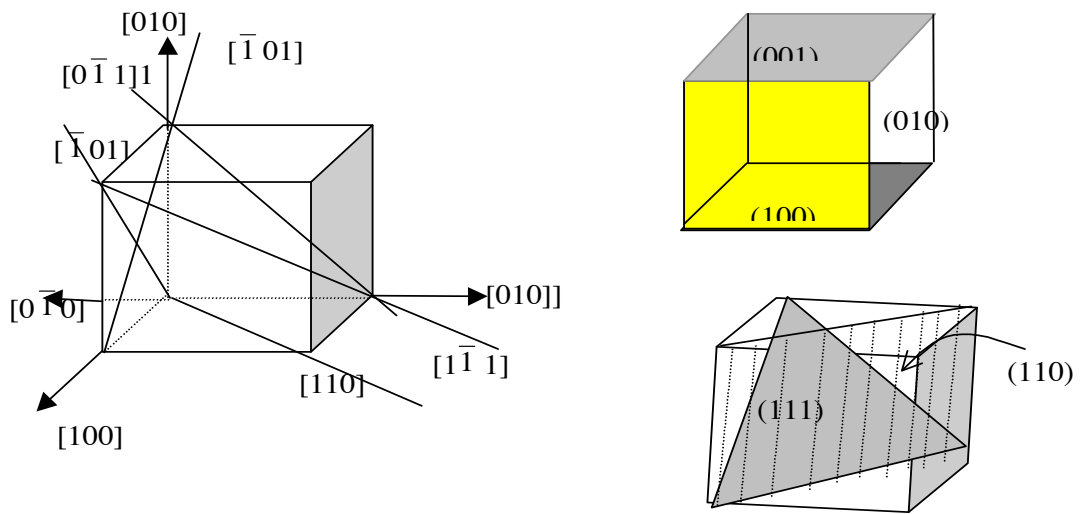
$$x = ma_1, \quad y = na_2, \quad z = pa_3,$$

trong đó các a_i là hằng số mạng và m, n, p là các số nguyên. Nếu ta chọn các a_i làm đơn vị thì tọa độ các nút được ký hiệu như sau $[[m, n, p]]$. Nếu tọa độ có giá trị âm thì dấu trừ được đặt ở bên trên chỉ số. Ví dụ, với một nút có tọa độ $x = -2a_1, y = -3a_2, z = 2a_3$ thì chỉ số nút là $[[\bar{2}, \bar{3}, 2]]$.

b) Chỉ số phương tinh thể: Để mô tả chỉ số phương tinh thể người ta phải chọn phương đi qua gốc tọa độ và định nghĩa chỉ số phương là chỉ số của nút đầu tiên nằm trên phương đó tính từ gốc. Chỉ số phương được ký hiệu là $[m \ n \ p]$.

1.6.2 CHỈ SỐ MẶT PHẪNG TINH THỂ

Để mô tả sự định hướng của tinh thể ta đưa ra bộ số nguyên ($h\ k\ \ell$) được xác định như sau: Giả sử mặt phẳng tinh thể cắt 3 trục tọa độ tại các điểm có tọa độ m, n, p (hình bên). Nghịch đảo của 3 số nguyên này là $1/m, 1/n, 1/p$. Ba phân số này có mẫu số chung là D . Ta định nghĩa chỉ số mặt là: $h = D/m, k = D/n, \ell = D/p$. Ví dụ: mặt phẳng tinh thể cắt 3 trục tại $2a_1, 3a_2, 2a_3$ thì $1/m = 1/2, 1/n = 1/3, 1/p = 1/2$. Mẫu số chung là $D = 6$. Do đó $h = 6/2 = 3, k = 6/3 = 2, \ell = 6/2 = 3$. Chỉ số mặt phẳng này là $(3\ 2\ 3)$. Chỉ số mặt phẳng tinh thể được gọi là chỉ số Miller. Hình 1.6.1 chỉ ký hiệu một số phương và mặt phẳng tinh thể cơ bản trong mạng lập phương



Hình 1.6.1: Chỉ số ph-ơng và mặt của mạng lập ph-ơng

1.6.3 CÁC TÍNH CHẤT

- Các phương song song với nhau có cùng chỉ số
- Các mặt phẳng song song nhau có cùng chỉ số
- Tập hợp các mặt phẳng tương đương nhau về tính đối xứng được ký hiệu $\{hkl\}$

Ví dụ: Các mặt bên của mạng lập được ký hiệu $\{1\ 00\}$ gồm các mặt phẳng: $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$. Trong lúc đó các mặt chéo được ký hiệu $\{111\}$ gồm: $(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1})$

- Trong mạng lập phương hướng tinh thể thì thẳng góc với mặt phẳng tinh thể có cùng chỉ số.

1.6.4 QUAN HỆ VỚI CHỈ SỐ MILLER VÀ MẠNG ĐẢO

a) Vector mạng đảo $\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$ thẳng góc với mặt phẳng có chỉ số $(h\ k\ \ell)$ nếu ta có quan hệ tỉ lệ $g_1 : g_2 : g_3 = h : k : \ell$.

b) Khoảng cách giữa các mặt phẳng lân cận trong hệ $(h\ k\ \ell)$ là

$$d_{hkl} = 2\pi/b_{hkl}, \quad (1.6.1)$$

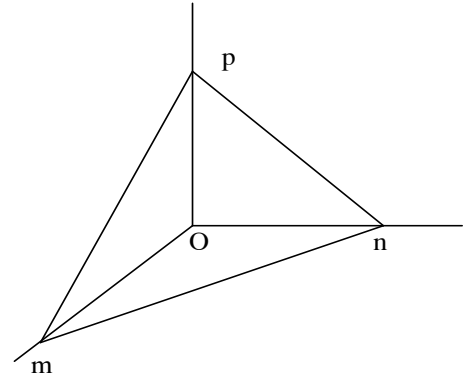
với $b_{hkl} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + \ell \vec{b}_3$.

Ví dụ: + Khoảng cách giữa các mặt phẳng trong hệ (100) của mạng lập phương là

$$d_{100} = 2\pi/b_{100} = 2\pi/b_1 = 2\pi/(2\pi/a) = a.$$

+ Khoảng cách giữa các mặt phẳng trong hệ (111) là

$$d_{111} = 2\pi/b_{111} = 2\pi/(b_1^2 + b_2^2 + b_3^2)^{1/2} = 2\pi/\{(2\pi/a)^2 \cdot 3\}^{1/2} = a/\sqrt{3}.$$



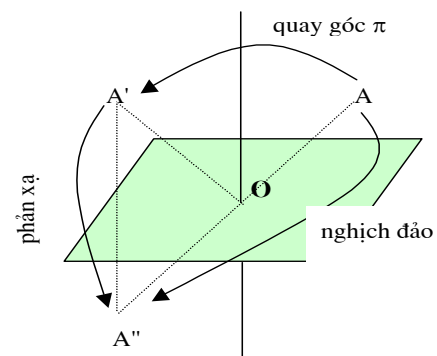
1.7 TÍNH ĐỐI XỨNG CỦA MẠNG TINH THỂ VÀ SỰ PHÂN LOẠI CÁC HỆ TINH THỂ

1.7.1. TÍNH ĐỐI XỨNG CỦA MẠNG TINH THỂ

Ta nói mạng tinh thể có tính đối xứng đối với một phép biến đổi nào đó nếu qua phép biến đổi đó toàn bộ mạng tinh thể vẫn không đổi. Ta xét các phép đối xứng sau

a) Đối xứng tịnh tiến: Ta nói mạng tinh thể có tính đối xứng tịnh tiến nếu ta dịch chuyển toàn bộ mạng đi một vector $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ thì mạng sẽ không đổi.

b) Đối xứng quay: Mạng tinh thể có tính đối xứng đối với phép quay quanh một số trục xác định. Để xác định phép quay ta phải biết trục quay Δ và góc quay φ . Nói chung thì φ có giá trị bất kỳ. Nhưng đối với tinh thể thì do cấu trúc tuần hoàn nên muốn cho phép quay đảm bảo tính đối xứng của tinh thể thì góc φ chỉ có một số giá trị nào đó. Có thể chứng minh được góc quay φ chỉ có các giá trị: 2π , π , $2\pi/3$, $\pi/2$ và $\pi/3$.



Hình 1.7.1: Phép đối xứng gồm một quay một góc π chuyển A thành A' rồi phép phản xạ qua mặt phẳng (P) chuyển A' thành A''. Tổng hợp của hai phép biến đổi này tương đương với phép nghịch đảo qua gốc O chuyển A thành A''

Đặt $k = 2\pi/\varphi$ thì ứng với các góc quay trên ta được $k = 1, 2, 3, 4, 6$. k được gọi là bậc của trục quay.

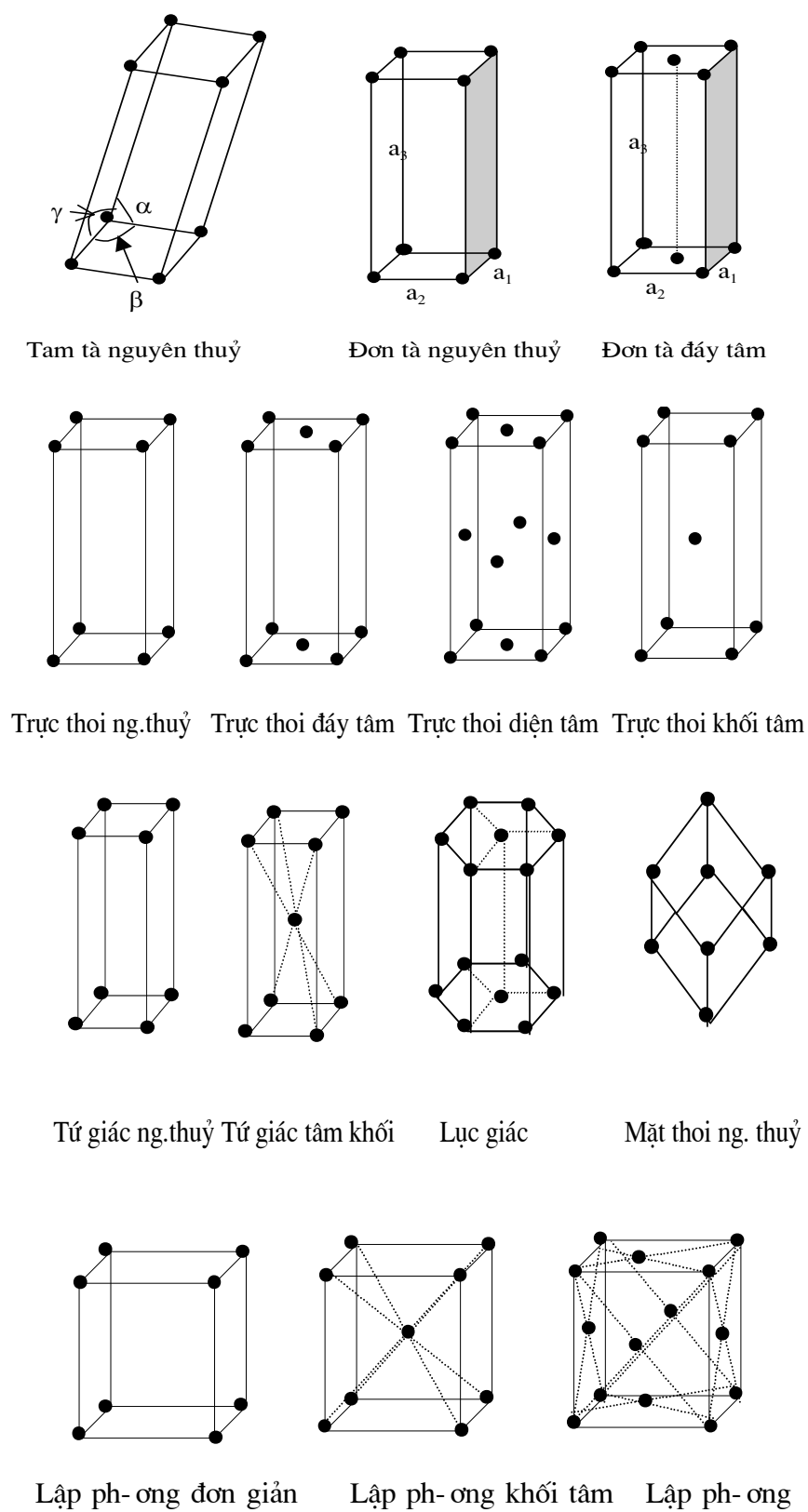
c) Phép đối xứng nghịch đảo: Phép biến đổi nghịch đảo là phép biến đổi trong đó vectơ vị trí bị đổi dấu $\vec{r} = -\vec{r}$. Có thể xem phép nghịch đảo chính là phép phản xạ và phép quay một góc π qua mặt phẳng thẳng góc với trục quay (Hình 1.7.1).

1.7.2 CÁC HỆ TINH THỂ

Việc phân loại các hệ tinh thể được đặt cơ sở trên tính đối xứng của hệ thể hiện qua hình dạng của các ô sơ cấp. Ta có thể phân thành 7 hệ tinh thể ứng với 7 loại ô sơ cấp khác nhau. Ô sơ cấp được đặc trưng bởi 6 đại lượng: độ dài của 3 cạnh a_1, a_2, a_3 và 3 góc α, β, γ tạo thành giữa 3 cạnh.

1. Hệ tam tà (ba nghiêng): $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$. Hệ này có tính đối xứng kém nhất với một phép nghịch đảo.
2. Hệ đơn tà (một nghiêng): $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. Hệ có phép đối xứng quay với trục quay bậc 2 và phép phản xạ qua mặt phẳng vuông góc với trục quay.
3. Hệ trực thoi: $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hệ này có 3 trục quay bậc 2 vuông góc với nhau và 3 mặt phẳng phản xạ vuông góc với các trục quay.
4. Hệ tứ giác: $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hệ có 1 trục quay bậc 4 theo phương \vec{a}_3 , 4 trục quay bậc 2 vuông góc với trục bậc 4 và 5 mặt phẳng phản xạ.
5. Hệ tam giác (mặt thoi): $a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$. Hệ có 1 trục quay bậc 3, 3 trục bậc 2 cắt nhau một góc 60° và 3 mặt phẳng phản xạ nằm giữa các trục bậc 2.
6. Hệ lục giác: $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. Hệ có 1 trục quay bậc 6, sáu trục quay bậc 2 cắt nhau 1 góc 30° , một mặt phẳng phản xạ vuông góc với trục quay bậc 6 và 6 mặt phẳng chứa các trục bậc 6 và một trục bậc 2.
7. Hệ lập phương: $a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hệ có 3 trục quay bậc 4 qua tâm của các mặt đối diện, 4 trục quay bậc 3 trùng với các đường chéo chính của hình lập phương, 6 trục quay bậc 2 qua trung điểm của các cạnh đối diện, 6 mặt phẳng phản xạ đi qua các cạnh đối diện, 3 mặt phẳng phản xạ chứa các trục bậc 4 và song song với các mặt phẳng của hình lập phương và một số yếu tố đối xứng khác.

Do việc chọn ô sơ cấp là bất kỳ miễn sao cho nó đảm bảo tính đối xứng cao nhất của tinh thể nên trong 7 hệ tinh thể ta có được 14 loại mạng và được gọi là mạng Bravais (hình 1.7.2).



Hình 1.7.2: 7 Hệ tinh thể và 14 mạng Bravais

1.8 SỰ NHIỀU XẠ TIA X LÊN TINH THỂ

Do có cấu trúc tuần hoàn nên tinh thể đóng vai trò các cách tử nhiễu xạ đối với bức xạ có bước sóng cỡ hằng số mạng. Khi chiếu chùm tia X lên tinh thể thì do hiện tượng nhiễu xạ, ta sẽ thu được hình ảnh của bức tranh nhiễu xạ mà dựa vào đó ta sẽ biết được các đặc trưng của mạng tinh thể. Trước hết ta chưa xét đến ảnh hưởng của bản chất các nguyên tử mà chỉ căn cứ vào những đặc trưng hình học của cấu trúc tinh thể.

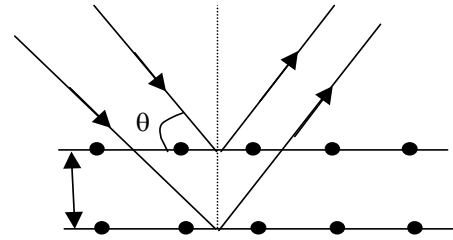
1.8.1 CÔNG THỨC BRAGG

Giả sử ta chiếu chùm tia X đơn sắc và song song lên bề mặt tinh thể, tia X sẽ bị phản xạ trên các mặt phẳng nguyên tử song song nhau (hình 1.8.1). Theo phương phản xạ sẽ có cực đại nhiễu xạ nếu hiệu quang trình của chúng thỏa mãn hệ thức

$$2a \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1.8.1)$$

Như vậy điều kiện của phản xạ Bragg là

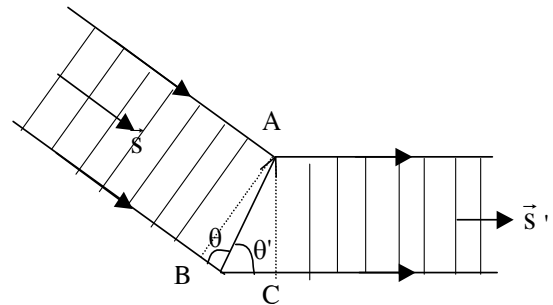
$$\lambda \leq 2a \quad (1.8.2)$$



Hình 1.8.1: Nhiễu xạ tia X lên tinh thể theo phương pháp Bragg

1.8.2 CÔNG THỨC LAUE

Khi chiếu tia X lên tinh thể, các nguyên tử ở nút mạng do nhận được năng lượng của tia X nên sẽ dao động và trở thành nguồn phát bức xạ thứ cấp có cùng bước sóng với bức xạ Roenghen tới. Ta gọi sóng thứ cấp đó là sóng tán xạ. Sự nhiễu xạ tia X xảy ra khi có sự giao thoa của chùm tia tán xạ. Theo hình (1.8.2) thì điều kiện để có giao thoa của chùm tia tán xạ là



Hình 1.8.2: Nhiễu xạ tia X lên tinh thể theo phương pháp Laue

$$\delta = n\lambda,$$

với
$$\delta = BO + OC = a_1 \cos \theta + a_1 \cos \theta'$$

$$= a_1 (\cos \theta' + \cos \theta) = \vec{a}_1 (\vec{s}' - \vec{s}). \quad (1.8.3)$$

Trong trường hợp mạng 3 chiều thì (1.8.3) có thể viết lại như sau

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}_1 (\vec{s}' - \vec{s}) &= g_1 \lambda \\ \vec{a}_2 (\vec{s}' - \vec{s}) &= g_2 \lambda \\ \vec{a}_3 (\vec{s}' - \vec{s}) &= g_3 \lambda \end{aligned} \right\} \quad (1.8.4)$$

Với g_1, g_2, g_3 là các số nguyên.

Nhân (1.8.4) cho $2\pi/\lambda$ và tính đến (1.5.5) ta được

$$(2\pi/\lambda)(\vec{s}' - \vec{s}) = \vec{b}_g, \quad (1.8.5)$$

với $\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$. Vì $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\vec{s}$ là vector sóng, do đó

$$\vec{b}_g = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (1.8.6)$$

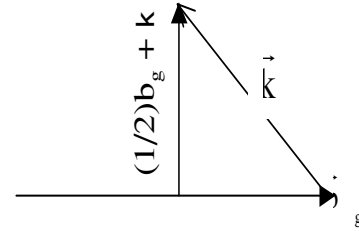
Biểu thức (1.8.6) được gọi là phương trình Laue. Phương trình này cho thấy sự nhiễu xạ tia X xảy ra khi sóng tới và sóng tán xạ có vector sóng cách nhau một vector mạng đảo.

Nếu để ý rằng \vec{k} và \vec{k}' có độ lớn bằng nhau, thì phương trình Laue có thể biến đổi thành:

$$\left(\frac{1}{2} \vec{b}_g + \vec{k}\right) \cdot \vec{b}_g = 0 \quad (1.8.7)$$

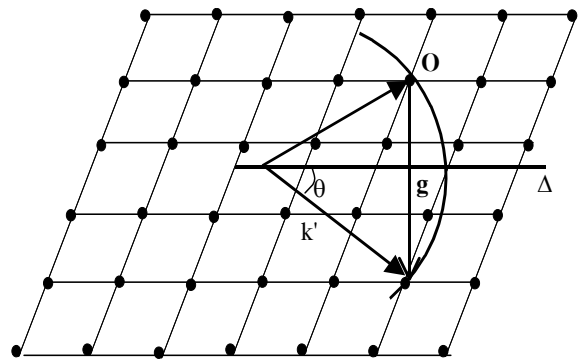
Từ đó ta thấy vector $\left(\frac{1}{2} \vec{b}_g + \vec{k}\right)$ thẳng góc với vector \vec{b}_g . Về mặt hình học, điều này có

nghĩa là mút của vector \vec{k} nằm trong mặt phẳng thẳng góc với vector \vec{b}_g tại trung điểm (hình 1.8.3). Công thức (1.8.6) có thể giải thích bằng hình học bằng cách đưa ra không gian mạng đảo (ở hình 1.8.4 là không gian 2 chiều) như sau: Từ một nút bất kỳ ta vẽ vector $-\vec{k}$. Lấy gốc của \vec{k} làm tâm, vẽ 1 hình cầu (trên hình vẽ là đường tròn) bán kính $2\pi/\lambda$. Nút gần nhất của mạng đảo mà hình cầu đi qua chính là ngọn của vector \vec{k}' . Hình cầu như thế được gọi là hình cầu Ewald.



Hình 1.8.3: Minh họa bằng hình học phương trình Laue

Cần lưu ý rằng từ phương trình Laue ta có thể suy ra công thức Bragg. Thật vậy, trên hình 1.8.4 ta vẽ một đường thẳng Δ (trường hợp 3 chiều là một mặt phẳng) thẳng góc với vector \vec{b}_g . Đây là mặt phẳng có chỉ số $(h k \ell)$ với $h : k : \ell = g_1 : g_2 : g_3$. Đặt $\vec{b}_{hkl} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + \ell \vec{b}_3$ ta có $|\vec{b}_g| = n |\vec{b}_{hkl}|$, trong đó n là hệ số tỉ lệ. Khoảng cách giữa các mặt phẳng (hkl) là



Hình 1.8.4: Giải thích hình học phương trình Laue bằng không gian mạng đảo

$$d = 2\pi/|\vec{b}_{hkl}| = 2\pi n/b_g \rightarrow b_g = 2\pi n/d$$

Theo hình vẽ ta có

$$b_g = 2k \cdot \sin\theta \rightarrow 2(2\pi/\lambda) \cdot \sin\theta = 2\pi n/d$$

Hay

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Đây chính là công thức Bragg

Phương pháp nhiễu xạ tia X lên tinh thể cho phép ta nghiên cứu được cấu trúc bên trong của tinh thể. Phương pháp này hiện nay đã được tự động hoá cao độ và có thể xác định được những cấu trúc phức tạp.

1.9 VÙNG BRILLOUIN

Tương tự như trong không gian mạng thuận, trong trường hợp không gian mạng đảo ta cũng có thể xây dựng một ô sơ cấp có tính đối xứng của toàn bộ không gian mạng đảo. Cách xây dựng như sau: Nối một nút O bất kỳ của mạng đảo với các nút còn lại bằng các đoạn thẳng, sau đó dựng các mặt phẳng thẳng góc với các đoạn thẳng này tại trung điểm. Các giao tuyến của các mặt phẳng đã dựng tạo nên một đa diện có tâm O. Đa diện nhỏ nhất có tâm O được gọi là vùng Brillouin thứ nhất hay vùng Brillouin thu gọn (sau này ta chỉ gọi là vùng Brillouin). Khoảng không gian giới hạn bởi các mặt của cùng Brillouin thứ nhất và các mặt của đa diện kế tiếp được gọi là vùng Brillouin thứ 2... Có thể chứng minh rằng thể tích của các vùng Brillouin đều bằng nhau và bằng $(2\pi)^3/\Omega$ với Ω là thể tích ô sơ cấp của mạng thuận.

Nếu gọi \vec{k} là bán kính vectơ vẽ từ gốc O đến một điểm bất kỳ trên mặt đa diện thì phương trình xác định vùng Brillouin là

$$\frac{1}{2} \vec{b}_g^2 - (\vec{b}_g \cdot \vec{k}) = 0. \quad (1.9.1)$$

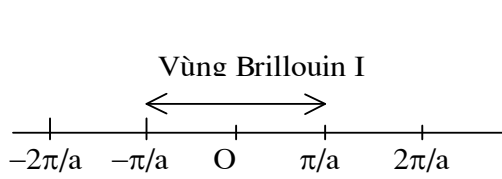
Phương trình này có dạng tương đương với phương trình (1.8.7), chỉ khác dấu ở tích vô hướng $(\vec{b}_g \cdot \vec{k})$. Như vậy, các vectơ \vec{k} có điểm ngọn nằm bên trong vùng Brillouin thì khác nhau ít nhất một vectơ mạng đảo. Còn nếu ngọn của \vec{k} nằm ngay trên biên vùng Brillouin thì luôn luôn tồn tại ít nhất một vectơ $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{b}_i$ có ngọn nằm trên biên vùng Brillouin.

Ta xét dạng của vùng Brillouin trong các trường hợp sau:

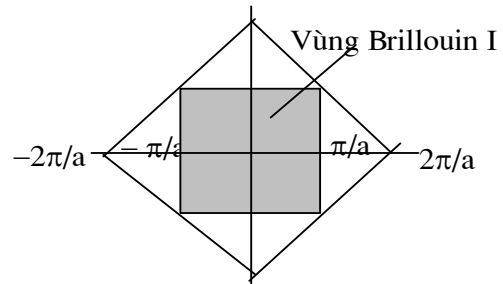
a) Mạng một chiều: vùng Brillouin là các đoạn thẳng (Hình 1.9.1)

b) Mạng hai chiều: Đối với mạng vuông 2 chiều cạnh a vùng Brillouin thứ nhất là một hình vuông cạnh $2\pi/a$, vùng Brillouin là các tam giác giới hạn bởi hình vuông xiên có đường chéo $4\pi/a$ và vùng Brillouin thứ hai (Hình 1.9.2).

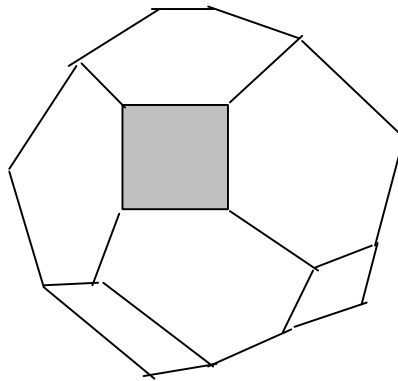
c) Mạng 3 chiều: Vùng Brillouin có dạng một đa diện, có dạng phụ thuộc vào loại mạng. Hình 1.9.3 chỉ vùng Brillouin đối với mạng lập phương đơn giản



Hình 1.9.1: Vùng Brillouin
1 chiều



Hình 1.9.2: Vùng Brillouin
2 chiều



Hình 1.9.3: Vùng Brillouin 3 chiều

BÀI TẬP CHƯƠNG I

1. Chứng tỏ rằng trong mạng tinh thể không có trục đối xứng bậc 5.
2. Cho mạng lập phương có hằng số mạng a . Tìm khoảng cách giữa các mặt phẳng (100), (110) và (111).

CHƯƠNG II

TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA CHẤT RẮN



2.1 MỞ ĐẦU

Trong chương này chúng ta sẽ khảo sát các tính chất của vật rắn liên quan đến dao động của các nguyên tử, phân tử, ion (gọi chung là các "hạt") ở các nút mạng tinh thể. Mỗi một hạt ở nút mạng tương tác với các hạt khác và có vị trí cân bằng trung bình mà nó dao động xung quanh. Quá trình này không chỉ hạn chế ở từng nút mạng mà lan truyền khắp mạng tinh thể và kết quả là ta có sóng dao động truyền trong tinh thể. Các sóng này phụ thuộc vào hai yếu tố: loại lực liên kết trong tinh thể và cấu trúc của mạng. Vì vậy, bài toán dao động của mạng tinh thể là một phần quan trọng của vật lý chất rắn. Các vấn đề khảo sát ở chương này (dao động mạng, lý thuyết nhiệt dung, sự dẫn nhiệt) trước hết theo quan điểm cổ điển, sau đó theo quan điểm lượng tử.

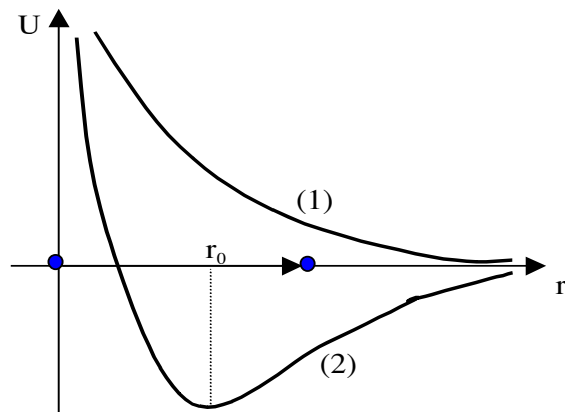
2.2 BẢN CHẤT CỦA LỰC TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC NGUYÊN TỬ TRONG TINH THỂ

Ở các điều kiện nhất định các nguyên tử trong tinh thể có tồn tại lực hút cân bằng với lực đẩy ở khoảng cách cỡ 10^{-8}cm . Ta xét sự tương tác giữa các nguyên tử theo quan điểm năng lượng. Xét hai nguyên tử: một cố định ở gốc O và một ở điểm A. Lực tác dụng từ O lên A là

$$\vec{F} = -\text{grad } U = -\frac{dU}{dr}\frac{\vec{r}}{r}, \quad (2.2. 1)$$

trong đó $\vec{r} = \overrightarrow{OA}$ là bán kính vector nối O và A (Hình 2.1).

Tại các điểm mà $dU/dr > 0$ thì \vec{F} ngược chiều với \vec{r} , lực tương tác là lực hút. Ngược lại tại các điểm mà $dU/dr < 0$ thì lực tương tác là lực đẩy. Trên hình 2.1 đường cong 1 ứng với trường hợp hai nguyên tử đẩy nhau, đường cong 2 ứng với trường hợp hai nguyên tử hút nhau khi $r > r_0$ và đẩy nhau khi $r < r_0$. Tại điểm $r = r_0$ sao cho $(dU/dr)_{r_0} = 0$ thì $F = 0$, nghĩa là lực hút cân bằng với lực đẩy, nguyên tử ở trạng thái cân bằng bền. Ta xét trường hợp độ



Hình 2.1: Sơ đồ thế năng t-ương tác giữa hai nguyên tử

lệch khỏi vị trí cân bằng r_0 của nguyên tử A có giá trị bé thì thế năng $U(r)$ có thể khai triển thành chuỗi:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots \quad (2.2. 2)$$

Đặt $(d^2U/dr^2)_{r_0} = b$ và $(d^3U/dr^3)_{r_0} = -2\gamma$ và $x = r - r_0$, ta được

$$U(x) + U_0 = \frac{1}{2} bx^2 - (1/3)\gamma x^3. \quad (2.2. 3)$$

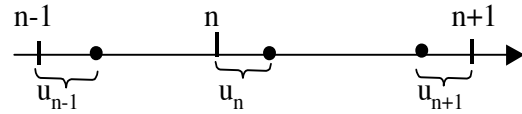
Như vậy, lực tác dụng lên nguyên tử A là

$$F = -(dU/dx) = -\beta x + \gamma x^2. \quad (2.2. 4)$$

Nếu lực có dạng $F = -\beta x$ thì ta gọi là lực chuẩn đàn hồi.

2.3 DAO ĐỘNG CỦA MẠNG MỘT CHIỀU ĐƠN GIẢN

Các nguyên tử trong mạng tinh thể chỉ đứng yên khi ở nhiệt độ không tuyệt đối. Ở nhiệt độ $T \neq 0K$, nguyên tử sẽ bắt đầu dao động chung quanh vị trí cân bằng bền. Ta sẽ khảo sát dao động của nguyên tử trong mạng theo quan điểm động lực học. Đối với mạng một chiều đơn giản thì các



Hình 2.2: Dao động của mạng tinh thể một chiều đơn giản

nguyên tử sắp xếp trên một đường thẳng và mỗi nút mạng chỉ có một nguyên tử. Ngoài ra, ở nhiệt độ đủ cao thì dao động của nguyên tử trong mạng tinh thể tuân theo những quy luật của cơ học cổ điển. Xét tương tác giữa các nguyên tử ở lân cận nút mạng thứ n .

Lực tác dụng của nguyên tử thứ $n-1$ và $n+1$ lên nguyên tử thứ n là

$$f_{n,n-1} = -b(u_n - u_{n-1}),$$

$$f_{n,n+1} = -b(u_n - u_{n+1}).$$

Như vậy, lực tổng hợp tác dụng lên nguyên tử thứ n là

$$f_n = -b(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}).$$

Phương trình chuyển động của nguyên tử thứ n là

$$m\ddot{u}_n + b(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0. \quad (2.3. 1)$$

Nghiệm của phương trình này là một hàm sóng mô tả sự dao động của nguyên tử và sự lan truyền của dao động dọc theo tinh thể. Ta tìm nghiệm này bằng cách dùng phép

tương tự khi xét dao động và sóng trong một sợi dây đàn hồi. Ta đã biết sóng truyền trong một dây đàn hồi là sóng ngang và có dạng

$$u(x,t) = Ae^{i(qx - \omega t)}, \quad (2.3.2)$$

trong đó A là biên độ (có thể phức), q là độ lớn của vector sóng. Vì trong sợi dây tọa độ x là liên tục nên q có giá trị liên tục từ 0 đến ∞ , tần số sóng trong sợi dây là tần số sóng âm và có dạng $\omega = v_0 q$ cũng biến thiên liên tục từ 0 đến ∞ .

Đối với mạng tinh thể một chiều đang xét thì các nguyên tử ở cách nhau một khoảng là a sóng truyền có dạng

$$u(x,t) = Ae^{i(qan - \omega t)}, \quad (2.3.3)$$

trong đó ta đã áp dụng (2.3.2) và thay $x = an$. Thay các giá trị u_n , u_{n-1} , u_{n+1} từ (2.3.3) vào (2.3.1) ta được:

$$m\omega^2 = 2b(1 - \cos qa) = 4\sin^2(qa/2).$$

Vậy

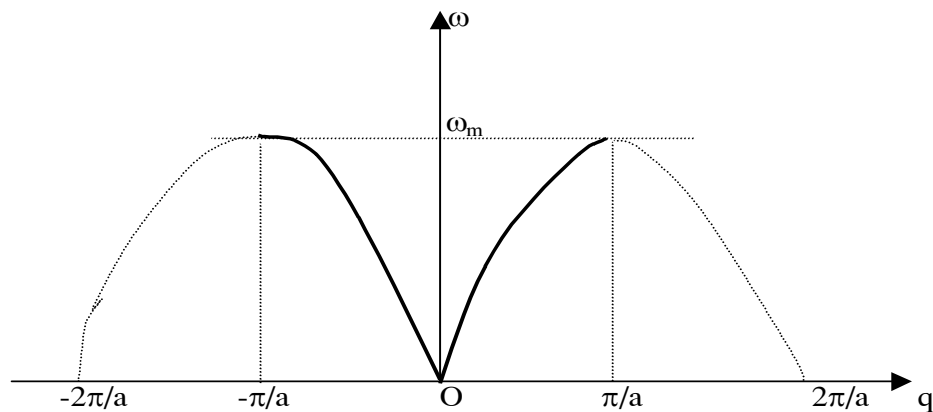
$$\omega = 2(b/m)^{1/2} \sin(qa/2) = \omega_m \sin(qa/2), \quad (2.3.4)$$

với $\omega_m = 2\sqrt{b/m}$ là tần số cực đại khi $q = \pi/a$.

Như vậy tần số sóng ω phụ thuộc vào vector sóng q một cách tuần hoàn. Ta khảo sát sự biến thiên của ω theo q . Trong biểu thức (2.3.3) nếu ta thay $q \rightarrow q' = q + (2\pi/a)g$, với g là số nguyên, lúc đó ta được:

$$u'_n = Ae^{i(q'an - \omega t)} = A.e^{i(q + 2\pi g/a)an - \omega t} = Ae^{i(qan - \omega t)} \cdot e^{i2\pi gn} = u_n.$$

Như vậy q và q' tương đương nhau về mặt vật lý, nghĩa là mô tả cùng một trạng thái dao động với cùng một giá trị q . Vì vậy ta chỉ cần xét sự biến thiên của q trong khoảng $2\pi/a$. Do tính đối xứng của đồ thị hàm số sin nên ta chọn khoảng $2\pi/a$ đối xứng quanh gốc O , nghĩa là khoảng $[-\pi/a, \pi/a]$. Đồ thị hàm $\omega(q)$ tương ứng với biểu thức (2.3.4) được biểu diễn ở hình 2.3.



Hình 2.3: Đồ thị hàm $\omega = \omega(q)$ đối với mạng 1 chiều đơn giản

Theo lý thuyết về mạng đảo thì khoảng $[-\pi/a, \pi/a]$ chính là vùng Brillouin thứ nhất của mạng đảo tương ứng với mạng thuận đang xét.

Bây giờ ta xét sóng tại lân cận tâm và biên của vùng Brillouin.

(i) Tại lân cận tâm vùng Brillouin thì q có giá trị bé nên $\sin(qa/2) \approx qa/2$. Do đó

$$\omega = \omega_m \cdot \sin(qa/2) = \omega_m (qa/2) = (b/m)^{1/2} qa = v_0 q,$$

trong đó v_0 là vận tốc truyền sóng trong môi trường đàn hồi:

$$v_0 = \sqrt{E/r}, \text{ trong đó môđun Young } E = (f_{n,n-1})/((u_n - u_{n-1})/a) = ba.$$

Do đó

$$v_0 = (ba/(m/a))^{1/2} = a\sqrt{b/m}.$$

Như vậy khi q nhỏ, ta thấy rằng sóng truyền trong tinh thể trong trường hợp này tương tự như sóng âm đàn hồi truyền trong sợi dây đàn hồi.

(ii) Khi q lớn, vận tốc truyền sóng là

$$v_g = d\omega/dq = v_0 \cos(qa/2).$$

Tại biên của vùng Brillouin thứ nhất $q = \pm \pi/a$ thì $v_g = 0$. Như vậy ở biên của vùng Brillouin có hiện tượng phản xạ sóng, kết quả là có sự tạo thành sóng đứng trong tinh thể.

Đối với tinh thể thực tế có kích thước hữu hạn thì tính đối xứng của tinh thể giảm do ảnh hưởng của biên. Vì vậy để bảo toàn tính đối xứng của tinh thể của mạng tinh thể ta đưa vào điều kiện biên tuần hoàn Born-Karman như sau: Mạng tinh thể có N ô sơ cấp thì sẽ có N nguyên tử. Ta xem nguyên tử thứ $n+N$ có dao động giống như nguyên tử thứ n :

$$u_n = u_{n+N},$$

hay

$$Ae^{i(qa n - \omega t)} = Ae^{i(qa[n+N] - \omega t)}.$$

Từ đó $e^{iqaN} = 1 \rightarrow q = 2\pi n/Na = 2\pi n/L$ (L là chiều dài của mạng)

Như vậy ở mạng tinh thể thực thể hữu hạn vector sóng q không lấy giá trị liên tục trong khoảng $[-\pi/a, \pi/a]$ mà có giá trị gián đoạn cách nhau một khoảng $2\pi/L$. Trong trường hợp nếu N đủ lớn $\rightarrow L$ lớn thì $2\pi/L \rightarrow 0$ lúc đó giá trị của q được coi là liên tục. Như vậy khi mạng tinh thể hữu hạn thì dao động của mạng gồm một tập hợp hữu hạn các dao động điều hòa. Số dao động đó bằng N , chính là số ô sơ cấp của mạng.

2.4 DAO ĐỘNG CỦA MẠNG MỘT CHIỀU PHỨC TẠP

Bây giờ ta xét trường hợp mạng một chiều phức tạp trong đó một gốc mạng chứa 2 nguyên tử khối lượng m_1 và m_2 và có độ lệch khỏi vị trí cân bằng lần lượt là u_n và v_n (hình 2.4). Phương trình chuyển động của 2 nguyên tử này là:

$$m_1 u''_n = -\beta_{1/2}(u_n - v_n) - \beta_2(u_n - v_{n-1})$$

$$m_2 v''_n = -\beta_{1/2}(v_n - u_n) - \beta_2(v_n - u_{n+1}),$$

trong đó β_1 là hệ số đàn hồi giữa 2 nguyên tử cùng gốc mạng và β_2 là hệ số đàn hồi giữa 2 nguyên tử khác gốc mạng. Để đơn giản ta giả sử $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Khi đó hai phương trình trên viết lại như sau:

$$m_1 u''_n = -\beta(2u_n - v_n - v_{n-1}) \quad (2.4.1a)$$

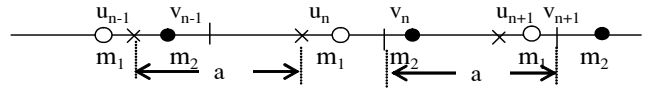
$$m_2 v''_n = -\beta(2v_n - u_n - u_{n+1}). \quad (2.4.1b)$$

Ta tìm nghiệm của 2 phương trình này dưới dạng:

$$u_n = A_1 e^{i(qan - \omega t)} \quad (2.4.2a)$$

$$v_n = A_2 e^{i(qan - \omega t)}.$$

$$(2.4.2b)$$



Hình 2.4: Chuỗi tinh thể một chiều phức tạp. Mỗi gốc mạng chứa hai nguyên tử

Lấy đạo hàm bậc 2 của (2.4.2) rồi thay vào hai phương trình (2.4.1) ta được:

$$m_1 \omega^2 A_1 = -\beta[2A_1 - A_2(1 + e^{-iqa})]$$

$$m_2 \omega^2 A_2 = -\beta[2A_2 - A_1(1 + e^{iqa})],$$

hay

$$(2\beta - m_1 \omega^2)A_1 - \beta(1 + e^{-iqa})A_2 = 0$$

$$-\beta(1 + e^{iqa})A_1 + (2\beta - m_2 \omega^2)A_2 = 0.$$

Hệ phương trình này có nghiệm không tầm thường nếu định thức của hệ bằng không:

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \frac{2\beta}{m_1} & \frac{\beta}{m_1}(1 + e^{-iqa}) \\ \frac{\beta}{m_2}(1 + e^{iqa}) & \omega^2 - \frac{2\beta}{m_2} \end{vmatrix} = 0.$$

Khai triển định thức này và rút gọn ta được một phương trình trùng phương của ω

$$\omega^4 - 2\beta(1/m_1 + 1/m_2)\omega^2 + (4\beta^2/m_1 m_2)\sin^2(qa/2) = 0. \quad (2.4.3)$$

Nghiệm của phương trình này là:

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(qa/2)}. \quad (2.4.4)$$

Biểu thức này xác định hai nhánh tán sắc ứng với dấu (+) hoặc dấu (-) ở trước căn số.

Đối với trường hợp dấu (-), lúc đó

$$\omega_{(-)}^2 = \omega_1^2 = \beta \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) - \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(qa/2)} \quad (2.4.5a)$$

và được gọi là nhánh âm.

Đối với trường hợp dấu (+), ta có

$$\omega_{(+)}^2 = \omega_2^2 = \beta \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(qa/2)} \quad (2.4.5b)$$

và được gọi là nhánh quang

Bây giờ ta nghiên cứu tính chất của dao động trong ứng với hai nhánh tán sắc này tại tâm và biên của vùng Brillouin thứ nhất. Giả sử $m_1 > m_2$.

Từ biểu thức (2.4.5) ta thấy đối với nhánh âm thì

Khi $q = 0$ thì ta được $\omega_{(-)} = 0$.

Khi $q = \pm\pi/a$ thì $\omega_{(-)}^2 = \beta(1/m_1 + 1/m_2) - \beta \{ (1/m_1 + 1/m_2)^2 - 4/m_1 m_2 \}^{1/2} = 2\beta/m_1$

Còn đối với nhánh quang thì

Khi $q = 0$, ta được $\omega_{(+)}^2 = 2\beta(1/m_1 + 1/m_2)$

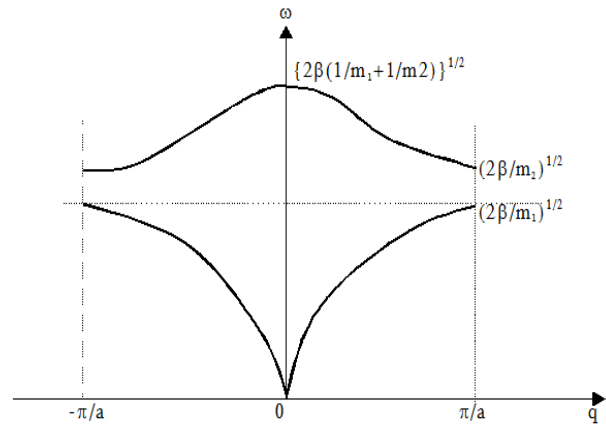
Khi $q = \pm\pi/a$ thì $\omega_{(+)}^2 = 2\beta/m_2$.

Đồ thị của ω theo q được vẽ như hình (2.5) với giả sử $m_1 > m_2$.

Ta thấy đồ thị (2.5) gồm hai nhánh tán sắc.

Nhánh dưới ứng với $\omega_{(-)}$ có dạng như trường hợp tinh thể một chiều đơn giản. Trường hợp này như đã khảo sát ở trên sóng truyền trong tinh thể là sóng âm đàn hồi do đó nhánh này được gọi là nhánh âm học.

Nhánh phía trên ứng với $\omega_{(+)}$ được gọi là nhánh quang học (lý do của tên gọi này sẽ được nêu ra dưới đây). Ở nhánh này ω có giá trị cực đại ở tâm và cực tiểu ở biên của vùng Brillouin thứ nhất. Từ hình 2.5 ta nhận thấy rằng khi $q = \pm\pi/a$ (biên của vùng Brillouin) tần số có giá trị từ $\omega_{(-)} = (2\beta/m_1)^{1/2}$ đến $\omega_{(+)} = (2\beta/m_2)^{1/2}$.



Hình 2.5: Đồ thị của $\omega = \omega(q)$ trong trường hợp mạng tinh thể một chiều phức tạp với mỗi gốc mạng chứa hai nguyên tử

Khoảng giá trị này của tần số

không ứng với một nghiệm nào của phương trình (2.4.3). Điều này có nghĩa là trong mạng tinh thể không có dao động ứng với tần số trong khoảng đó. Trong trường hợp này ở biên của vùng Brillouin có một khu vực cấm, sóng có tần số trong khoảng đó không lan truyền được trong tinh thể mà bị hấp thụ mạnh.

Bây giờ ta xét tính chất dao động của nguyên tử trong nhánh âm và nhánh quang.

Lập tỉ số

$$\frac{u_n}{v_n} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{\beta(1 + e^{-iqa})}{2\beta - m_1\omega^2} \quad (2.4.6)$$

Khi $q = 0$ thì nếu thay $w_{(-)} = 0$ thì ta được $(u_n/v_n) = 1$, trong lúc đó thay $\omega_{(+)}^2 = 2\beta/(1/m_1 + 1/m_2)$ thì $(u_n/v_n) = -(m_2/m_1)$. Từ đó ta có thể kết luận rằng:

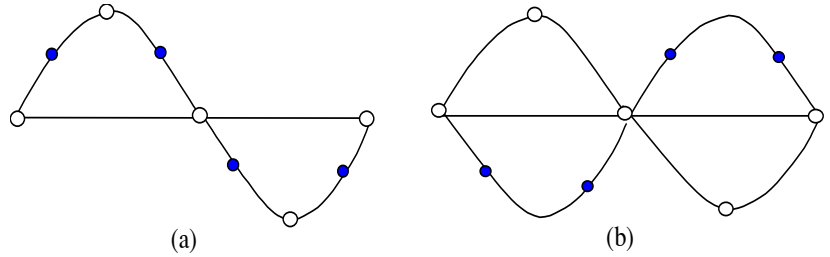
Trong mạng tinh thể một chiều phức tạp, đối với nhánh âm các nguyên tử dao động cùng pha giống như các dao động âm học có bước sóng lớn (Hình 2.6 a). Đối với nhánh quang thì hai nguyên tử dao động ngược pha nhau (Hình 2.6 b). Sóng điện từ nói riêng và ánh sáng nói chung tương tác mạnh với dao động loại này từ đó ta gọi loại dao động này là dao động quang học. Ví dụ vectơ điện trường của ánh sáng tương tác mạnh với mômen lưỡng cực của tinh thể nếu ánh sáng có tần số bằng $\omega_{(+)}$.

2.5 DAO ĐỘNG CỦA MẠNG TINH THỂ BẠCHIỆU PHỨC TẠP

Xét một tinh thể có s nguyên tử trong một ô sơ cấp. Khối lượng của các nguyên tử là m_k ($k=1,2,\dots,s$). Ta sẽ khảo sát

một miền cơ bản của tinh thể có thể tích V có dạng một hình hộp dựng trên 3 vectơ $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$, trong đó \vec{a}_i là các vectơ cơ sở và G là số nguyên.

Thể tích V đang xét là $V = G^3(\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]) = G^3\Omega = N\Omega$.



Hình 2.6: Dao động của nguyên tử trong mạng một chiều phức tạp: (a) :nhánh âm, (b): nhánh quang

Vị trí của nguyên tử thứ k trong ô sơ cấp thứ n là

$$\vec{r}_n^k = \vec{a}_n + \vec{r}_k, \quad (2.5. 1)$$

với \vec{r}_k là bán kính vectơ xác định vị trí của nguyên tử thứ k , còn $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$.

Gọi u_n^k là độ dịch chuyển khỏi vị trí cân bằng của nguyên tử thứ k trong ô sơ cấp thứ n :

$$u_n^k = u_{n\alpha}^k, \quad \text{với } \alpha = x, y, z.$$

Phương trình chuyển động của nguyên tử đang xét là

$$m_k \ddot{u}_{n\alpha}^k = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}^k} \quad (2.5. 2)$$

Thế năng U có thể khai triển thành chuỗi theo các $u_{n\alpha}^k$.

$$\begin{aligned}
U = \frac{1}{2} \sum_{n,n',k,k',\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'}} \right)_{00} u_{n\alpha}^k u_{n'\beta}^{k'} + \\
+ \frac{1}{6} \sum_{n,n',n'',k,k',k'',\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'} \partial u_{n''\gamma}^{k''}} \right)_{000} u_{n\alpha}^k u_{n'\beta}^{k'} \partial u_{n''\gamma}^{k''} + \dots
\end{aligned} \quad (2.5.3)$$

Trong (2.5.3) ta giới hạn ở số hạng bậc 2 thì phương trình (2.5.2) trở thành

$$m_k \ddot{u}_{n\alpha}^k = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}^k} = - \sum_{n',k'\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'}} u_{n'\beta}^{k'}, \quad (2.5.4)$$

trong đó $n = 1, 2, 3 \dots N$; $k = 1, 2, 3 \dots s$; $\alpha, \beta = x, y, z$.

Nghiệm của (2.5.4) là

$$u_{n\alpha}^k = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k(q) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{a}_n - \omega t)} \quad (2.5.5)$$

Trong (2.5.5) nếu ta thay \vec{q} bằng $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{b}_g$ thì

$$\vec{q}' \cdot \vec{a}_n = \vec{q} \cdot \vec{a}_n + 2\pi(n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3) = \vec{q} \cdot \vec{a}_n + 2\pi k,$$

lúc đó (2.5.5) trở thành

$$\left(u_{n\alpha}^k \right)' = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k e^{i(\vec{q}' \cdot \vec{a}_n - \omega t)} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k e^{i(\vec{q} \cdot \vec{a}_n - \omega t)} \cdot e^{i2\pi k} = \left(u_{n\alpha}^k \right).$$

Như vậy sóng có vectơ sóng \vec{q}' trùng với sóng có vectơ sóng \vec{q} . Điều này có nghĩa là \vec{q} và \vec{q}' tương đương nhau về mặt vật lý. Tương tự như trường hợp mạng một chiều ta có thể khảo sát sự biến thiên của \vec{q} trong một khoảng giới hạn nào đó. Đặt $\vec{a}_n = \vec{a}_i$ và $\vec{b}_g = \vec{b}_i$ ta được $\vec{q}' \cdot \vec{a}_i = (\vec{q} + \vec{b}_i) \cdot \vec{a}_i = \vec{q} \cdot \vec{a}_i + 2\pi$. Từ đó suy ra rằng đại lượng $\vec{q} \cdot \vec{a}_i$ luôn luôn có thể lấy trong khoảng 2π :

$$-\pi \leq \vec{q} \cdot \vec{a}_i \leq +\pi \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.5.6)$$

Thay nghiệm (2.5.5) vào phương trình (2.5.4) ta được

$$\omega^2 A_{\alpha}^k = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'} A_{\beta}^{k'}, \quad (2.5.7)$$

trong đó

$$D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \sum_{\vec{n}'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{a}_n - \vec{a}_{n'})} \quad (2.5.8)$$

được gọi là phần tử ma trận động lực của tinh thể. Trong ma trận này chỉ số đôi $\begin{pmatrix} k \\ \alpha \end{pmatrix}$ chỉ số hàng còn $\begin{pmatrix} k' \\ \beta \end{pmatrix}$ chỉ cột. Hệ phương trình (2.5.7) có thể viết lại như sau:

$$\sum_{k'\beta} \{D_{\alpha\beta}^{kk'} - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}\} A_{\beta}^{k'} = 0 \quad (k=1,2,\dots,s; \alpha, \beta = x,y,z). \quad (2.5.9)$$

Hệ phương trình (2.5.9) có nghiệm không tầm thường khi định thức của hệ bằng không:

$$\left| D_{\alpha\beta}^{kk'} - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (2.5.10)$$

Đây là phương trình bậc 3s đối với ω^2 và cho 3s nghiệm thực $\omega_j(\vec{q})$ ($j = 1, 2, 3, \dots, 3s$). Trong số 3s nghiệm này có 3 nghiệm ứng với $\omega(\vec{q}) \rightarrow 0$ khi $\vec{q} \rightarrow 0$, các nghiệm này ứng với dao động âm học. 3s - 3 nghiệm còn lại ứng với các dao động quang học vì chúng không tiến tới không khi $\vec{q} \rightarrow 0$. Như vậy dao động của tinh thể có 3s nhánh, trong đó có 3 nhánh âm và 3s - 3 nhánh quang.

2.6 TOẠ ĐỘ CHUẨN CỦA DAO ĐỘNG MẠNG

Ta thấy rằng dạng tổng quát nhất của dao động của nguyên tử trong mạng tinh thể 3 chiều phức tạp là tổng của biểu thức (2.5.5) với các giá trị khác nhau của vectơ sóng \vec{q} và tần số $\omega(\vec{q})$. Để đưa ra toạ độ chuẩn cho mạng 3 chiều, ta định nghĩa vectơ riêng $\vec{e}_{jk}(\vec{q})$ của ma trận động lực $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})$

$$\sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \cdot e_{jk'\beta}(\vec{q}) = \omega_j^2(\vec{q}) e_{jk\alpha}(\vec{q}), \quad (2.6.1)$$

trong đó $e_{jk\alpha}$ ($\alpha = x,y,z$) là các thành phần của vectơ riêng, còn $\omega_j^2(\vec{q})$ là trị riêng thứ j của ma trận động lực.

Ta đưa ra toạ độ chuẩn phức $a_j(\vec{q}, t)$ qua hệ thức

$$u_{n\alpha}^k = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \sum_{jq} e_{jk\alpha}(\vec{q}) a_j(\vec{q}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_n}, \quad (2.6.2)$$

trong đó $u_{n\alpha}^k$ là thành phần thứ α của độ lệch của nguyên tử (n, k). N là số ô sơ cấp. Vì q lấy N giá trị, j : 3s giá trị nên ta có cả thảy 3sN đại lượng phức $a_j(\vec{q})$. Biểu thức của $a_j(\vec{q})$ được biểu diễn qua $u_{n\alpha}^k$ như sau

$$a_j(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nk\alpha} \sqrt{m_k} u_{n\alpha}^k e_{jk\alpha}(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_n}. \quad (2.6.3)$$

Có thể chứng minh rằng động năng và thế năng của nguyên tử là

$$\text{Động năng} \quad T = \frac{1}{2} \sum_{n\mathbf{k}\alpha} m_{\mathbf{k}} (\dot{u}_{n\alpha}^{\mathbf{k}})^2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{j}} |\dot{a}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}, t)|^2 \quad . \quad (2.6. 4)$$

$$\text{Thế năng} \quad U = \frac{1}{2} \sum_{nn'\mathbf{k}\mathbf{k}'\alpha\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha} \partial u_{n'\beta}} u_{n\alpha}^{\mathbf{k}} u_{n'\beta}^{\mathbf{k}'} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{j}} \omega_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) |a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})|^2. \quad (2.6. 5)$$

Năng lượng toàn phần của nguyên tử trong miền cơ bản của tinh thể là

$$E = T + U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{j}} \left[|\dot{a}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})|^2 + \omega_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) |a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})|^2 \right] \quad . \quad (2.6. 6)$$

Từ biểu thức này ta thấy rằng năng lượng dao động của nguyên tử trong tinh thể bằng tổng năng lượng dao động của các dao động điều hòa độc lập có động năng $\frac{1}{2} |\dot{a}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})|^2$ và thế năng $\frac{1}{2} \omega_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) |a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})|^2$, vì vậy đại lượng $a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})$ được gọi là tọa độ chuẩn tắc phức.

Như vậy, ta có thể quan niệm năng lượng dao động của tinh thể theo hai cách khác nhau:

(i) Đó là tổng của năng lượng của các nguyên tử dao động phụ thuộc nhau và có động năng phụ thuộc vào đạo hàm của $u_{n\alpha}^{\mathbf{k}}$ còn thế năng thì phụ thuộc vào $u_{n\alpha}^{\mathbf{k}}$.

(ii) Đó là tổng năng lượng của các dao động tử điều hòa độc lập có năng lượng phụ thuộc vào tọa độ chuẩn $a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})$ và đạo hàm của chúng.

Vì tọa độ và vận tốc là các đại lượng thực nên ta đưa ra tọa độ chuẩn thực $Q_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})$ được xác định theo biểu thức:

$$a_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Q_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}) + \frac{i}{\omega_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})} \dot{Q}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}) \right]. \quad (2.6. 7)$$

Năng lượng của toàn phần của tinh thể có thể viết dưới dạng:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{\mathbf{q}}, \mathbf{j}} [\dot{Q}_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) + \omega_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) Q_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}})]. \quad (2.6. 8)$$

Ta đưa ra xung lượng suy rộng thực $P_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})$ theo định nghĩa

$$P_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}) = \frac{\partial E}{\partial \dot{Q}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}})} = \dot{Q}_{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{q}}). \quad (2.6. 9)$$

Lúc đó biểu thức của năng lượng có thể viết dưới dạng

$$E = \sum_{\vec{\mathbf{q}}, \mathbf{j}} \left[\frac{1}{2} P_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) Q_{\mathbf{j}}^2(\vec{\mathbf{q}}) \right] = H(Q, P), \quad (2.6. 10)$$

trong đó $H(Q, P)$ là hàm Hamilton của hệ

2.7 SỰ LƯỢNG TỬ HOÁ DAO ĐỘNG MẠNG. KHÁI NIỆM PHONON

Toán tử Hamilton trong cơ lượng tử tương ứng với hàm Hamilton của dao động chuẩn tắc (2.6.10).

$$\hat{H} = \sum_{\vec{q}, j} \left[\frac{1}{2} \hat{P}_j^2(\vec{q}) + \frac{1}{2} \omega_j^2(\vec{q}) \hat{Q}_j^2(\vec{q}) \right]. \quad (2.7. 1)$$

Trong Q-biểu diễn thì $\hat{Q}_j(\vec{q}) = Q_j(\vec{q})$; $\hat{P}_j(\vec{q}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_j(\vec{q})}$, nên hệ thức trên trở thành

$$\hat{H}(Q, P) = \sum_{j, \vec{q}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2(\vec{q})} + \frac{1}{2} \omega_j^2(\vec{q}) Q_j^2(\vec{q}) \right\}. \quad (2.7. 2)$$

Ta thấy rằng mỗi thừa số trong ngoặc $\{ \}$ của (2.7. 2) chính là Hamiltonian của một dao động tử điều hòa tuyến tính với tọa độ $Q_j(\vec{q})$, tần số $\omega_j(\vec{q})$ và khối lượng bằng đơn vị. Như vậy hàm sóng của hệ bằng tích của các hàm sóng ứng với một dao động tử điều hòa nói trên, còn năng lượng của hệ thì bằng tổng các năng lượng tương ứng.

Ta xét một thành phần của (2.7. 2), khi đó phương trình Schrodinger ứng với một dao động tử có dạng

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \psi = \varepsilon \psi. \quad (2.7. 3)$$

Theo cơ học lượng tử, nghiệm của phương trình này là

$$\text{Năng lượng} \quad \varepsilon \equiv \varepsilon_N = \hbar \omega \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad (2.7. 4)$$

$$\text{Hàm sóng} \quad \psi \equiv \psi_N(Q) = \frac{1}{\sqrt{2^N N!}} e^{-\omega Q^2 / 2\hbar} H_N \left[\left(\frac{\omega}{\hbar} \right)^{1/2} Q \right]. \quad (2.7.5)$$

Như vậy năng lượng toàn phần của tinh thể là

$$E = \sum_{j, \vec{q}} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[N_j \vec{q} + \frac{1}{2} \right]. \quad (2.7. 6)$$

Nếu chọn gốc năng lượng tại năng lượng không thì

$$E = \sum_{j, \vec{q}} \hbar \omega_j(\vec{q}) N_j \vec{q}. \quad (2.7. 7)$$

Như vậy năng lượng của tinh thể bao gồm tổng các đại lượng $\hbar\omega_j(\vec{q})$ mà ta gọi là năng lượng của một chuẩn hạt tương ứng với dao động của mạng tinh thể. Chuẩn hạt này được gọi là phonon. Tương tự như photon là lượng tử của ánh sáng, phonon là lượng tử của dao động mạng có năng lượng $\varepsilon = \hbar\omega_j(\vec{q})$ và xung lượng $\vec{P} = \hbar\vec{q}$. Ở trạng thái cân bằng nhiệt, số phonon trung bình có năng lượng $\hbar\omega_j(\vec{q})$ được xác định bởi công thức Planck

$$\bar{N}_{j\vec{q}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (2.7.8)$$

2.8 LÝ THUYẾT NHIỆT DUNG CỦA MẠNG TINH THỂ

2.8.1 LÝ THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ NHIỆT DUNG CỦA TINH THỂ

Theo lý thuyết nhiệt dung cổ điển thì các nguyên tử trong vật rắn thực hiện các dao động điều hòa theo các phương bất kỳ. Tuy nhiên ta có thể xem chúng dao động theo 3 phương độc lập nhau. Do đó mỗi bậc tự do của nguyên tử ứng với 1 dao động điều hòa. Vậy vật rắn có N nguyên tử được xem như là một hệ có 3N dao động tử điều hòa cổ điển độc lập nhau và có cùng tần số ω . Năng lượng của một dao động tử là

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (2.8.1)$$

Năng lượng trung bình của 1 dao động tử là

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_{\varepsilon} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}m \iint (v^2 + \omega^2 x^2) e^{-\frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT}} dx dv}{\iint e^{-\frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT}} dx dv}.$$

Tính toán công thức này ta được

$$\langle \varepsilon \rangle = kT. \quad (2.8.2)$$

Như vậy năng lượng của vật rắn theo cổ điển là

$$E = 3N\langle \varepsilon \rangle = 3NkT. \quad (2.8.3)$$

Nhiệt dung riêng đẳng tích của vật rắn là

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk. \quad (2.8.4)$$

Như vậy, nhiệt dung riêng của vật rắn là một hằng số không phụ thuộc nhiệt độ. Đây chính là nội dung của định luật Dulong-Petit được tìm ra bằng thực nghiệm. Định luật này phù hợp khá tốt với các giá trị thực nghiệm về nhiệt dung toàn phần của nhiều chất rắn ở những nhiệt độ tương đối cao (kể cả nhiệt độ phòng). Nhưng ở nhiệt độ đủ thấp thì

định luật này bị sai lệch. Trên thực tế nhiệt dung giảm khi nhiệt độ giảm và tiến đến giá trị không khi nhiệt độ $T \rightarrow 0$.

2.8.2 LÝ THUYẾT NHIỆT DUNG CỦA EINSTEIN

Năm 1906 Einstein đã đưa ra một lý thuyết đơn giản nhằm giải thích việc nhiệt dung giảm khi nhiệt độ giảm. Theo Einstein, tính chất nhiệt của mạng tinh thể chứa N nguyên tử dao động có thể giải thích như tính chất nhiệt của $3N$ dao động tử điều hòa một chiều độc lập có cùng tần số. Sau đó Einstein đã lượng tử hoá năng lượng các dao động tử ấy theo phương pháp mà Planck đã thực hiện khi nghiên cứu lý thuyết bức xạ nhiệt. Như vậy theo Einstein năng lượng của mỗi dao động tử là

$$\varepsilon_N = N\hbar\omega, \quad N = 1/2, 2, 3, \dots \quad (2.8. 5)$$

Năng lượng trung bình của mỗi dao động tử là

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_N \varepsilon_N w_N,$$

trong đó $w_N = c \cdot e^{-\varepsilon_N/kT}$ là xác suất để ở trạng thái cân bằng thống kê dao động tử có năng lượng ε_N . Do điều kiện chuẩn hoá xác suất $\sum_N w_N = 1$ nên $c = \frac{1}{\sum_N e^{-\varepsilon_N/kT}}$

Vậy

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \varepsilon_N e^{-\varepsilon_N/kT}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_N/kT}}. \quad (2.8. 6)$$

Thay (2.8.5) vào ta được

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N\hbar\omega e^{-N\hbar\omega/kT}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N\hbar\omega/kT}} = \frac{\hbar\omega(e^{-\hbar\omega/kT} + 2e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots)}{1 + e^{-\hbar\omega/kT} + 2e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots)}. \quad (2.8. 7)$$

Ta tính (2.8.7) bằng cách phương pháp đổi biến số: $x = -\hbar\omega/kT$, lúc đó ta sẽ tính được

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + \dots).$$

Số hạng ở trong dấu () là một cấp số nhân lùi (geometric progression/ geometric sequence,) công bội (scale factor/multiplies) là $q = e^x$. Tổng (geometric series) của cấp số nhân này là $S = 1/(1-q) = 1/(1 - e^x)$.

Vậy

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar \omega \frac{d}{dx} \ln[(1/1 - e^{-x})] = \hbar \omega / (e^{-x} - 1).$$

Hay cuối cùng ta được

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (2.8.8)$$

Năng lượng của vật rắn là

$$E = 3N \langle \varepsilon \rangle = 3N \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (2.8.9)$$

Nhiệt dung riêng tương ứng là

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\hbar^2}{kT^2} 3N \cdot \frac{\omega^2 e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2}. \quad (2.8.10)$$

Ta xét hai trường hợp ứng với 2 miền khác nhau của nhiệt độ:

(i) Ở nhiệt độ cao thì $\hbar \omega / kT \ll 1$, lúc đó trong (2.8.10) hàm mũ ở tử số bằng 1, còn ở mẫu số ta dùng phép khai triển hàm e mũ, lúc đó (2.8.10) trở thành

$$C_V = k \cdot 3N.$$

Như vậy ở nhiệt độ cao $C_V = 3Nk$ đúng theo định luật Dulong-Petit

(ii) Ở nhiệt độ thấp. Trong (2.8.10) ta đặt $x = \hbar \omega / kT$ và $F_E(x) = x^2 e^x / (e^x - 1)^2$ là hàm Einstein. Lúc đó

$$C_V = 3Nk F_E(x). \quad (2.8.11)$$

Ở nhiệt độ thấp thì $x \gg 1$ nên hàm Einstein trở thành $F_E(x) \approx x^2 e^{-x}$, do đó

$$C_V = 3Nk \cdot x^2 e^{-x} = 3Nk \cdot (\hbar \omega / kT)^2 e^{-\hbar \omega / kT}. \quad (2.8.12)$$

Từ (2.8.12) ta thấy khi $T \rightarrow 0$ thì $C_V \rightarrow 0$ theo hàm e mũ. Trong lúc đó các kết quả thực nghiệm lại cho thấy rằng trong miền nhiệt độ thấp C_V tỉ lệ với lũy thừa bậc 3 của nhiệt độ. Vì vậy lý thuyết nhiệt dung Einstein không phù hợp thực nghiệm ở nhiệt độ thấp.

2.8.3 LÝ THUYẾT NHIỆT DUNG CỦA DEBYE

Ta thấy rằng nguyên nhân của sự không phù hợp thực nghiệm của lý thuyết Einstein là việc cho rằng các dao động tử trong vật rắn là độc lập và có cùng tần số. Thực ra các dao động tử này là dao động liên kết, kết quả là có hiện tượng sóng truyền trong tinh thể. Năng lượng trung bình của mỗi sóng chính là năng lượng trung bình của dao động^(*):

(*) Xem thêm giáo trình Nhiệt động lực học và Vật lý thống kê của Vũ Thanh Khiết, NXB "ĐHQGHN", Hà nội, 1996.

$$\langle \varepsilon_j(\vec{q}) \rangle = \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T}} - 1}.$$

Như vậy năng lượng trung bình của toàn bộ tinh thể là

$$E = \sum_{j, \vec{q}} \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{e^{\frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T}} - 1}. \quad (2.8. 13)$$

Trong mạng tinh thể thực tế vector \vec{q} có giá trị biến thiên không phải liên tục và thành từng phần gián đoạn. Như vậy mỗi giá trị của vector sóng \vec{q} ứng với một thể tích $(2\pi)^3/V$ ở trong không gian mạng đảo (không gian vector sóng \vec{q}), vì vậy tổng theo \vec{q} được chuyển thành tích phân. Như vậy năng lượng của tinh thể đơn giản có N nguyên tử ($j = 3$) là

$$E = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_{\vec{q}} \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{e^{\hbar \omega_j(\vec{q})/kT} - 1} d\vec{q}. \quad (2.8. 14)$$

Để tính được năng lượng theo (2.8.14) ta phải biết được dạng của sự phân cực (sự phụ thuộc của tần số ω vào vector sóng \vec{q} và ta phải biết dạng của miền Brillouin. Đây là một điều khó khăn, vì vậy Debye đã đưa ra cách tính gần đúng công thức (2.8.14) bằng một số giả thiết sau:

(i) Thay miền Brillouin bằng một hình cầu có bán kính q_D đặc trưng cho từng vật rắn. Giá trị q_D phải được chọn sao cho hình cầu này cũng có thể tích bằng miền Brillouin tức là cũng chứa cùng một số điểm q :

$$(4\pi/3)q_D^3 = N(2\pi)^3/V \rightarrow q_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (2.8. 15)$$

(ii) Tần số phụ thuộc vector sóng theo dạng: $\omega_j(q) = uq$, trong đó u là vận tốc truyền sóng âm đàn hồi. Như vậy (2.8.14) trở thành

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} 3N \int_{\vec{q}} \frac{\hbar u q}{e^{\hbar u q/kT} - 1} d\vec{q}. \quad (2.8. 16)$$

Trong hệ toạ độ cầu $d\vec{q} = q^2 dq \sin\theta d\theta d\phi$. Vậy

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} 3N \int_0^{q_D} \frac{\hbar u q}{e^{\hbar u q/kT} - 1} q^2 dq \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

Vì tích phân theo θ bằng 2 và tích phân theo ϕ bằng 2π nên biểu thức của năng lượng là

$$E = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} \frac{\hbar u q^3 dq}{e^{\hbar u q/kT} - 1}. \quad (2.8. 17)$$

Công thức này có thể viết lại theo tần số ω

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (2.8. 18)$$

Tần số giới hạn ω_D được tính từ điều kiện: tổng số sóng bằng số bậc tự do của hệ

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N, \quad (2.8. 19)$$

$Z(\omega)d\omega$ chính là số sóng trong khoảng tần số từ $\omega \rightarrow \omega + d\omega$. $Z(\omega)$ được gọi là hàm phân bố tần số. Công thức (2.8.18) bây giờ được viết theo $Z(\omega)$ như sau

$$E = \int_0^{\omega_D} Z(\omega) \hbar \omega d\omega. \quad (2.8. 20)$$

So sánh (2.8.18) và (2.8.20) ta được biểu thức của $Z(\omega)$

$$Z(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \omega^2. \quad (2.8. 21)$$

Thay biểu thức này vào điều kiện (2.8.19) ta tìm được biểu thức của vận tốc u

$$u^3 = \frac{V \omega_D^3}{6\pi^2 N}. \quad (2.8. 22)$$

Hàm phân bố tần số có thể viết lại như sau

$$Z(\omega) = \begin{cases} 9N\omega^2 / \omega_D^3 & \text{khi } \omega_D \geq \omega \\ 0 & \text{khi } \omega_D \leq \omega \end{cases}.$$

Thay biểu thức của u vào (2.8.18) ta được

$$E = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (2.8. 23)$$

Ta tính (2.8.23) bằng cách đổi biến số

Đặt $x = \hbar \omega / kT$, lúc đó

$$E = \frac{9Nk^4 T^4}{\hbar^3 \omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Ta ký hiệu $\hbar \omega_D / k = T_D$ là nhiệt độ Debye, thì biểu thức của năng lượng trở thành

$$E = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3NkT.D\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (2.8. 24)$$

trong đó $D(T_D/T)$ là hàm Debye

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = \left(\frac{3}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}\right). \quad (2.8. 25)$$

Ta xét các miền nhiệt độ khác nhau

(i) Ở nhiệt độ cao: $T \gg T_D$ lúc đó biểu thức dưới dấu tích phân trong hàm Debye có thể viết như sau

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = x^2 - \frac{1}{2}x^3 + \frac{1}{12}x^4 - \dots$$

Lúc đó hàm Debye trở thành

$$D(T_D/T) = 1 - \frac{3}{8}(T_D/T) + \frac{1}{20}(T_D/T)^2 - \dots$$

Biểu thức của năng lượng (2.8.24) trở thành

$$E = 3NkT\left[1 - \frac{3}{8}(T_D/T) + \frac{1}{20}(T_D/T)^2 - \dots\right].$$

Vì vậy nhiệt dung riêng của tinh thể ở miền nhiệt độ cao là

$$C_V = 3Nk.$$

Kết quả này phù hợp với định luật Dulong-Petit

(ii) Ở nhiệt độ thấp sao cho $T \ll T_D$ thì cận trên của tích phân ở trong hàm Debye có thể lấy bằng ∞ , do đó tích phân ấy trở thành

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \pi^4/15.$$

Biểu thức của năng lượng bây giờ là

$$E = \frac{3}{5} \frac{NkT\pi^4}{T_D^3}.$$

Vậy nhiệt dung là

$$C_V = \frac{12}{5} \frac{Nk\pi^4}{T_D^3} \cdot T^3 = 234Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3. \quad (2.8. 26)$$

Như vậy, theo lý thuyết Debye, khi nhiệt độ của tinh thể $T \rightarrow 0$ thì nhiệt dung của tinh thể do dao động mạng $C_V \rightarrow 0$ theo định luật lũy thừa 3 của nhiệt độ. Lý thuyết nhiệt dung Debye hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm ở miền nhiệt độ đủ thấp sao cho trong vật rắn chỉ có những sóng âm đàn hồi được tạo nên. Khi tinh thể ở một nhiệt độ nhất định thì nhiệt độ Debye có một giá trị xác định. Bảng 2.8.1 cho một số giá trị của nhiệt độ Debye của một số chất cơ bản.

Bảng 2.8.1

Chất	Be	Mg	Fe	Pd	Cu	Au	Cd	Pt	Al	C(Kim cương)	Si	Ge
T _D (K)	1160	406	467	275	339	165	300	229	418	2000	658	366

Cần nhấn mạnh rằng lý thuyết nhiệt dung Debye cũng chỉ là gần đúng vì nó dựa trên hệ thức tán sắc $w = u.q$, mà định luật này chỉ đúng trong trường hợp giới hạn ở sóng dài. Hơn nữa nhiệt độ Debye biến thiên theo nhiệt độ của tinh thể (tuy không lớn lắm).

Trong khảo sát nói trên ta chỉ xét nhiệt dung cho tinh thể đơn giản (ô sơ cấp chứa một loại nguyên tử). Đối với tinh thể phức tạp thì ta chỉ có thể áp dụng mẫu Debye cho những nhánh âm học. Còn đối với những nhánh quang học khi w không biến đổi nhiều theo q thì ta dùng mẫu Einstein.

2.9 SỰ NỞ VÌ NHIỆT

Trong 2.8 khi xét dao động của các nguyên tử trong vật rắn ta đã chứng dao động điều hòa chung quanh vị trí cân bằng. Lực và thế năng tương ứng trong trường hợp này là

$$f = -\beta x \quad \text{và} \quad U(x) = \frac{1}{2}\beta x^2.$$

Tuy nhiên nếu xem các nguyên tử dao động điều hòa thì khi xét hiện tượng dẫn nhiệt của vật rắn sẽ gặp khó khăn vì hiện tượng này liên quan đến tính chất phi điều hòa của dao động của các nguyên tử. Thực tế dao động của các nguyên tử tương ứng với thế năng có dạng

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \dots \quad (2.9.1)$$

Trong đó hai số hạng sau tương ứng với dao động phi điều hòa của nguyên tử. Số hạng thứ hai là số hạng phi điều hòa mô tả tính bất đối xứng của lực tương tác giữa các nguyên tử. Số hạng thứ ba mô tả sự giảm dao động ở biên độ lớn...

Gọi x là độ lệch của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng thì xác suất để nguyên tử có độ lệch x tuân theo phân bố Boltzmann

$$\rho(x) = Ae^{-U(x)/kT}. \quad (2.9.2)$$

Hệ số A được xác định từ điều kiện chuẩn hoá

$$\int \rho(x)dx = 1 \rightarrow A \int e^{-U(x)/kT} dx = 1.$$

Hay

$$A = 1/\int e^{-U(x)/kT} dx. \quad (2.9.3)$$

Độ lệch trung bình của nguyên tử

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\rho(x)dx. \quad (2.9.4)$$

Thay (2.9.1) và (2.9.2) và (2.9.3) vào (2.9.4) ta được

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-U(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(x)/kT} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-(cx^2 - gx^3 - fx^4)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(cx^2 - gx^3 - fx^4)/kT} dx}.$$

Vì các hệ số ứng với các số hạng phi điều hòa bé, nên ta thực hiện phép khai triển

$$e^{(gx^3+fx^4)/kT} = 1 + gx^3/kT + fx^4/kT.$$

Biểu thức của $\langle x \rangle$ trở thành

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x + \frac{gx^4}{kT} + \frac{fx^5}{kT}) e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} (1 + \frac{gx^3}{kT} + \frac{fx^4}{kT}) e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}. \quad (2.9.5)$$

Sử dụng tích phân Poisson ta tính được

$$\langle x \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}/4 \cdot (g/c)(kT/c)^{3/2}}{\sqrt{\pi}(kT/c)^{1/2} + 3\sqrt{\pi}/4 \cdot (f/c)(kT/c)^{3/2}}. \quad (2.9.6)$$

Số hạng thứ hai ở mẫu số trong biểu thức trên được bỏ qua vì tỉ số (f/c) nhỏ. Kết quả ta được

$$\langle x \rangle = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} kT. \quad (2.9.7)$$

Giả sử ta xét theo phương x , vì khoảng cách trung bình giữa các nguyên tử tăng theo nhiệt độ, nên vật rắn bị giãn nở. Hệ số giãn nở dài được định nghĩa theo biểu thức

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{aT} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} \frac{k}{a}, \quad (2.9.8)$$

trong đó a là khoảng cách giữa hai nguyên tử. Như vậy, ta thấy hệ số giãn nở nhiệt phụ thuộc vào số hạng phi điều hòa g .

Từ (2.9.8) ta thấy hệ số giãn nở nhiệt α là một hằng số. Điều này chỉ đúng ở nhiệt độ cao. Ở khu vực nhiệt độ thấp $T < T_D$ thì người ta chứng minh được rằng α sẽ tỉ lệ với lũy thừa 3 của nhiệt độ.

BÀI TẬP CHƯƠNG II

2.1 Chứng minh công thức (2.82)

2.2 Chứng minh rằng biểu thức của năng lượng trung bình của một hệ cổ điển có thể viết dưới dạng

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{d \ln Z}{dT}, \text{ với } Z \text{ là tích phân trạng thái và có dạng}$$

$$Z = \iint e^{-E(q,p)/kT} dp dq, \text{ trong đó } q; \text{ xung lượng, } q; \text{ tọa độ}$$

2.3 Xác định nhiệt dung tinh thể một chiều nếu dao động của nguyên tử là phi điều hòa với thế năng có dạng: $U(x) = cx^2 - gx^3$.

2.4 Chứng minh công thức (2.9.6)

2.5 Trong một mạch có N nguyên tử xếp cách đều nhau. Chứng tỏ rằng trong phép gần đúng Debye, nhiệt dung của mạch tỉ lệ với T khi nhiệt độ thấp.

CHƯƠNG III

LÝ THUYẾT CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA CHẤT RẮN



3.1 MỞ ĐẦU

Cấu trúc vùng của vật rắn là cơ sở của các quan niệm hiện đại về cơ chế của những hiện tượng khác nhau trong vật rắn. Theo quan niệm này electron trong vật rắn có năng lượng thay đổi liên tục trong những khoảng xác định nào đó (được gọi là vùng cho phép), ngăn cách nhau bởi các miền giá trị không cho phép của năng lượng (gọi là vùng cấm). Số các trạng thái khả dĩ trong các vùng cho phép là hữu hạn, do đó số electron trong các vùng đó cũng hữu hạn (do nguyên lý Pauli). Sự dịch chuyển electron từ vùng này sang vùng khác liên quan đến sự biến đổi một lượng năng lượng không nhỏ hơn bề rộng của vùng cấm. Năng lượng để tạo nên sự dịch chuyển này có thể lấy từ năng lượng của dao động mạng, từ năng lượng ánh sáng hoặc năng lượng của trường ngoài. Về mặt lý thuyết, cấu trúc vùng của tinh thể thu được nhờ việc giải phương trình Schrödinger cho tinh thể sau một số phép gần đúng để đơn giản hoá bài toán. Sau đây chúng ta sẽ khảo sát xác định phổ năng lượng của electron trong vật rắn để đi đến việc xác định cấu trúc vùng năng lượng.

3.2 PHƯƠNG TRÌNH Schrödinger CHO TINH THỂ

Vật rắn được xem như là một hệ nhiều hạt gồm các electron (hạt nhẹ) và các hạt nhân (hạt nặng). Một cách tổng quát phương trình Schrödinger cho hệ như vậy có dạng

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.2.1a)$$

trong đó Hamiltonian có dạng (giả sử hạt không ở trong trường ngoài)

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,\alpha} U(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + \frac{1}{2} U(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta). \quad (3.2.1b)$$

Trong (3.2.1b) thì hai số hạng đầu là toán tử động năng của các electron và hạt nhân, số hạng thứ ba là năng lượng tương tác của từng cặp electron, số hạng thứ tư là năng lượng tương tác của tất cả electron với tất cả các hạt nhân, số hạng thứ năm là năng lượng tương tác giữa các hạt nhân với nhau. Hàm sóng của tinh thể phụ thuộc vào tọa độ \vec{r}_i của các electron và tọa độ \vec{R}_α các hạt nhân $\Psi = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$. E là năng lượng của tinh thể. Nếu giải được phương trình (3.2.1.a) ta sẽ tìm được hàm sóng và năng lượng của tinh thể từ đó xác định được cấu trúc vùng của tinh thể. Phương trình này chứa $3(Z+1)N$ tọa độ của hạt (giả sử tinh thể có N nguyên tử, mỗi nguyên tử có số điện tích là Z). Vì số nguyên tử trong

tinh thể là rất lớn (cỡ $5 \cdot 10^{22}$ nguyên tử/cm³) nên số nghiệm của phương trình rất lớn nên về nguyên tắc không thể giải được. Để giải phương trình này người ta tìm cách quy bài toán hệ nhiều hạt về bài toán một hạt dựa trên một số phương pháp gần đúng, đó phép gần đúng đoạn nhiệt và phép gần đúng một electron.

3.2.1 PHÉP GẦN ĐÚNG ĐOẠN NHIỆT

Trong phép gần đúng đoạn nhiệt hoặc phép gần đúng Born- Openheimer, người ta tính đến đặc tính chuyển động khác nhau của các hạt nặng (hạt nhân) và hạt nhẹ (electron). Vì trên thực tế hạt nhân chuyển động chậm (dao động quanh vị trí cân bằng) nên ta có thể coi chúng đứng yên. Trong trường hợp này Hamiltonian (3.2.1b) trở nên đơn giản hơn. Số hạng thứ 2 chỉ động năng của hạt nhân trở nên bằng không. Số hạng thứ 5 chỉ thế năng tương tác cặp giữa các hạt nhân là một hằng số mà ta có thể bỏ bằng không nếu chọn gốc năng lượng thích hợp. Như vậy, Hamiltonian (3.2.1b) trở thành Hamiltonian của hệ electron trong tinh thể

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i, \alpha} U(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0). \quad (3.2.1c)$$

Hàm sóng của electron phụ thuộc vào toạ độ của các electron và toạ độ của các hạt nhân

$$\Psi_e = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0). \quad (3.2.2)$$

Phương trình (3.2.1) với Hamiltonian (3.2.1c) và hàm sóng dạng (3.2.2) trở thành phương trình cho các electron chuyển động trong trường các hạt nhân đứng yên:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \right] \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0). \quad (3.2.3)$$

Trong phương trình này \vec{R}_α^0 không phải là biến số của phương trình vì phân mà là một thông số. Phương trình (3.2.3) cũng là một phương trình có nhiều biến số và không thể giải được một cách chính xác.

3.2.2 PHÉP GẦN ĐÚNG MỘT ELECTRON

Phương trình (3.2.3) cho hệ electron trong tinh thể cũng chưa giải được vì tính cộng kênh của nó. Người ta chỉ giải được nó khi tìm cách quy bài toán nhiều electron như trên về bài toán một electron. cách làm như thế được gọi phép gần đúng một electron. Nội dung của phép gần đúng này là đưa bài toán của hệ electron tương tác về bài toán của hệ electron không tương tác. Điều này có thể thực hiện được bằng cách đưa ra khái niệm trường tự hợp. Giả sử ta theo dõi chuyển động của chỉ một electron nào đó, nó sẽ chuyển động trong

trường các hạt nhân và các electron còn lại. Lúc đó thế năng tương tác của electron với hạt nhân là

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots) = \sum_i U(\vec{r}_i). \quad (3.2.4)$$

Nếu ký hiệu trường gây ra do các electron còn lại lên electron thứ i là $\Omega(\vec{r}_i)$ thì năng lượng tương tác giữa các electron được biểu diễn bởi

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i). \quad (3.2.5)$$

Trường thế $\Omega_i(\vec{r}_i)$ được gọi là trường tự hợp. Thế năng $\Omega_i(\vec{r}_i)$ của electron thứ i không chỉ phụ thuộc vào chuyển động của các electron còn lại mà còn phụ thuộc chuyển động của chính electron đó. Vì trường $\Omega_i(\vec{r}_i)$ không chỉ xác định chuyển động của electron thứ i , mà còn phụ thuộc vào chính chuyển động của electron đó, do đó trường này có tên là trường tự hợp. Trong (3.23a) Hamiltonian của hệ electron bây giờ có dạng

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i) + \Omega(\vec{r}_i) \right]. \quad (3.2.6)$$

Còn hàm sóng của hệ bằng tích các hàm sóng của các electron riêng lẻ

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots$$

Trong lúc đó năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng của mỗi electron

$$E = \sum_i E_i.$$

Như vậy, phương trình (3.2.3a) là tổng của các phương trình cho một electron riêng lẻ chuyển động trong trường tự hợp và trường các hạt nhân

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i) + \Omega(\vec{r}_i) \right] \Psi(\vec{r}_i) = E_i \Psi(\vec{r}_i). \quad (3.2.7)$$

3.3 CHUYỂN ĐỘNG CỦA ELECTRON TRONG TRƯỜNG TUẦN HOÀN CỦA MẠNG TINH THỂ

Như trên đã khảo sát, khi đưa ra khái niệm trường tự hợp ta đã quy bài toán nhiều electron thành bài toán một electron với phương trình Schrödinger cho bởi (3.2.2). Các trường $V(\vec{r}_i)$ và $\Omega(\vec{r}_i)$ có thể hợp nhất thành một trường $V(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \Omega(\vec{r})$ (ta đã bỏ chỉ số i). Trường $V(\vec{r})$ được coi như là một hàm của tọa độ có tính tuần hoàn với chu kỳ của mạng

$$V(\vec{r} + \vec{a}_n) = V(\vec{r}), \quad (3.3.1)$$

trong đó $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, với các \vec{a}_i là vector cơ sở của mạng.

3.3.1 PHƯƠNG TRÌNH SCHRODINGER CỦA ELECTRON TRONG TRƯỜNG TUẦN HOÀN

Như vậy, năng lượng và hàm sóng của electron trong tinh thể là nghiệm của phương trình

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (3.3.2)$$

với $V(\vec{r})$ thỏa mãn điều kiện (3.3.1).

(i) Nếu electron trong tinh thể là hoàn toàn tự do thì $V(\vec{r}) = 0$, lúc đó phương trình (3.3.2) trở thành

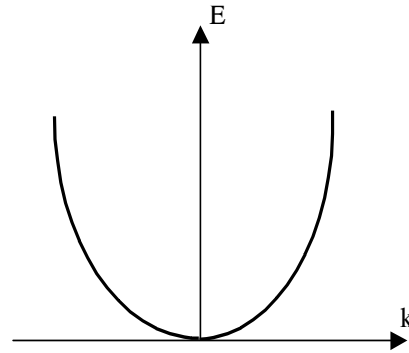
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}).$$

Nghiệm của phương trình này là

$$\psi(\vec{r}) = A e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

Đây chính là dạng hàm sóng của sóng phẳng. Năng lượng của electron tự do trong tinh thể có dạng

$$E_k^0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.3.3)$$



Hình 3.3.1: Phổ năng lượng của electron tự do trong tinh thể (trở lại hộp 1 chiều)

Phổ năng lượng của electron trong trường hợp này có dạng một parabol đối xứng (Hình 3.3.1).

(ii) Trường hợp $V(\vec{r}) \neq 0$ thì electron chuyển động trong tinh thể chịu tác dụng của trường tuần hoàn của mạng. Lúc đó hàm sóng của electron được coi là chồng chất của nhiều sóng phẳng ứng với các vector sóng khác nhau

$$\psi(\vec{r}) = \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.3.4)$$

Điều kiện tuần hoàn (3.3.1) dẫn đến những tính chất xác định của hàm sóng và phổ năng lượng của electron trong tinh thể.

Vì thế năng $V(\vec{r})$ có tính tuần hoàn nên ta có thể khai triển thành chuỗi Fourier

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \cdot e^{i\vec{b}\vec{r}}, \quad (3.3. 5)$$

trong đó $V_{\vec{b}}$ là hệ số khai triển. Điều kiện tuần hoàn (3.3.1) cho ta

$$\sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}(\vec{r} + \vec{a}_n)} = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}\vec{r}},$$

Phương trình này thỏa mãn với mọi \vec{a}_n nếu: $e^{i\vec{b} \cdot \vec{a}_n} = 1$,

$$\text{hay} \quad \vec{b} \cdot \vec{a}_n = 2\pi n. \quad (3.3. 6)$$

Từ (3.3.6) ta thấy \vec{b} chính là vector mạng đảo. Thay biểu thức của hàm sóng ở (3.3.4) và biểu thức của thế năng ở (3.3.5) vào phương trình (3.3.2) ta được

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \cdot e^{i\vec{b}\vec{r}} \right] \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} = E \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k},$$

hay

$$+\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\vec{k}} k^2 c(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} + \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \cdot e^{i\vec{b}\vec{r}} \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} = E \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k}, \quad (3.3. 7)$$

trong đó ta đã thay $\Delta e^{i\vec{k}\vec{r}} = -k^2 e^{i\vec{k}\vec{r}}$.

Nhân 2 vế của (3.3.7) cho $e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}$ rồi lấy tích phân theo \vec{r} , ta được

$$+\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\vec{k}} k^2 c(\vec{k}) \int_{\vec{r}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}_1)\vec{r}} d\vec{k} d\vec{r} + \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \int_{\vec{k}} \int_{\vec{r}} c(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{b}-\vec{k}_1)\vec{r}} \cdot d\vec{r} d\vec{k} = E \int_{\vec{k}} c(\vec{k}) \int_{\vec{r}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}_1)\vec{r}} d\vec{r} d\vec{k}.$$

Do tính chất của hàm Delta-Dirac

$$\int_{\vec{r}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}_1)\vec{r}} \cdot d\vec{r} = (2\pi)^3 \cdot \delta(\vec{k}-\vec{k}_1) \quad \text{và} \quad \int_{\vec{k}} f(\vec{k}) \delta(\vec{k}-\vec{k}_1) d\vec{k} = f(\vec{k}_1).$$

Nên phương trình có thể viết lại như sau

$$\left(\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - E \right) c(\vec{k}_1) + \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} c(\vec{k}_1 - \vec{b}) = 0. \quad (3.3. 8)$$

Thay $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}$, thì phương trình (3.3.8) trở thành tổng quát hơn

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c(\vec{k}) + \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} c(\vec{k} - \vec{b}) = 0. \quad (3.3.9)$$

Đây là hệ phương trình vi phân cho ta xác định các hệ số $c(\vec{k})$, từ đó ta có thể xây dựng hàm sóng $\psi(\vec{r})$ dựa theo (3.3.4). Khi biết được tất cả các $c(\vec{k})$ ta có thể xác định được trạng thái của electron trong tinh thể.

Cần lưu ý rằng phương trình (3.3.9) chính là dạng đại số của phương trình vi phân (3.3.2).

Trong phương trình (3.3.9) ứng với mỗi của E và \vec{k} đã cho, hệ số $c(\vec{k})$ chỉ liên hệ với hệ số $c(\vec{k}')$ với \vec{k} và \vec{k}' khác nhau một vectơ mạng đảo: $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{b}$. Từ đó hàm sóng (3.3.4) có thể viết dưới dạng tổng

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} c(\vec{k} + \vec{b}) e^{i(\vec{k} + \vec{b}) \cdot \vec{r}}. \quad (3.3.10)$$

Các hệ số $c(\vec{k} + \vec{b})$ thỏa mãn hệ phương trình sau

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{b})^2}{2m} - E \right) c(\vec{k} + \vec{b}) + \sum_{\vec{b}_1} V_{\vec{b}_1} c(\vec{k} + \vec{b} - \vec{b}_1) = 0. \quad (3.3.11)$$

Giải hệ phương trình (3.3.11) ta được các nghiệm là các hệ số $c(\vec{k} + \vec{b})$, từ đó ta xác định được hàm sóng $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ theo (3.3.10) nghĩa là xác định được trạng thái của electron trong tinh thể ứng với vectơ sóng \vec{k} .

Hệ phương trình (3.3.11) có nghiệm không tầm thường nếu định thức của hệ bằng không

$$D(E, \vec{k}) = 0. \quad (3.3.12)$$

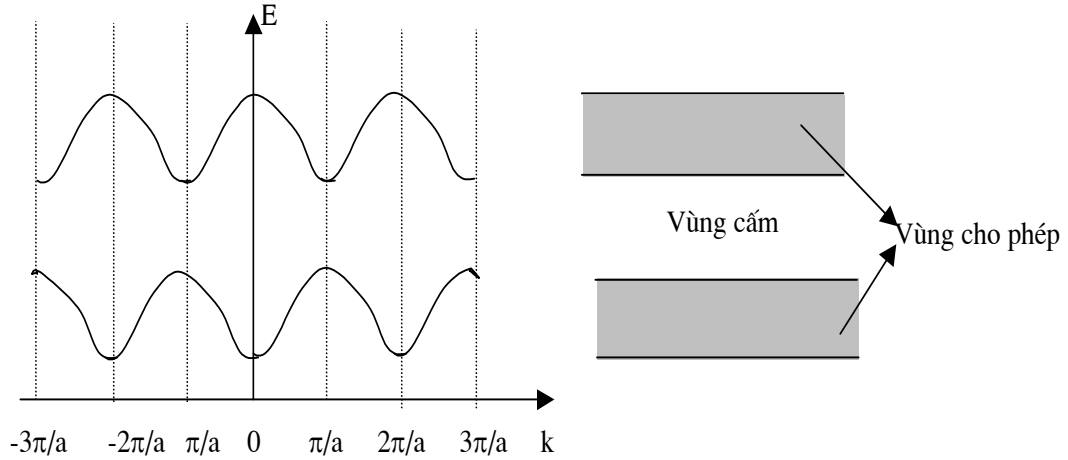
Đây là hệ phương trình cho ta sự liên hệ giữa năng lượng và vectơ sóng \vec{k} . Nghiệm của hệ là $E_1(\vec{k})$, $E_2(\vec{k})$, ... $E_n(\vec{k})$. Như vậy phổ năng lượng của electron trong tinh thể được chia ra thành từng miền, trong mỗi miền có giá trị năng lượng E biến thiên theo giá trị của vectơ sóng \vec{k} . Từ đó ta nói rằng phổ năng lượng có cấu trúc vùng.

Trong mỗi vùng, năng lượng là một hàm tuần hoàn của vectơ sóng \vec{k}

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} - \vec{b}). \quad (3.3.13)$$

Điều này có nghĩa là trong không gian vectơ sóng, năng lượng ở các điểm có vectơ sóng cách nhau một vectơ mạng đảo là tương đương nhau.

Hình (3.3.1) chỉ sự phụ thuộc của năng lượng vào vector sóng \vec{k} trong mạng tinh thể một chiều có hằng số mạng là a . Trên hình chỉ 2 vùng năng lượng $E_n(k)$ và $E_{n+1}(k)$, trong 2 vùng này năng lượng có giá trị biến thiên tuần hoàn theo k và được gọi là vùng cho phép. Các vùng cho phép cách nhau một khoảng trong đó không thể có giá trị năng lượng. Vùng này được gọi là vùng cấm hay khe năng lượng (bandgap).



Hình 3.3.1: Phổ năng lượng của electron trong tinh thể một chiều có hằng số mạng a

3.3.2 HÀM BLOCH VÀ CHUẨN XUNG LƯỢNG

Hàm sóng (3.3.10) có thể viết lại như sau

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{b}} c(\vec{k} + \vec{b}) e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.3.14)$$

trong đó ta đã đặt

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} c(\vec{k} + \vec{b}) e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}}. \quad (3.3.15)$$

Hàm $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ thỏa mãn điều kiện tuần hoàn

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n). \quad (3.3.16)$$

Thật vậy, thay (3.3.15) vào (3.3.16) ta được

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n) = \sum_{\vec{b}} c(\vec{k} + \vec{b}) e^{i\vec{b} \cdot (\vec{r} + \vec{a}_n)} = \sum_{\vec{b}} c(\vec{k} + \vec{b}) e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{b} \cdot \vec{a}_n} = u_{\vec{k}}(\vec{r}), \text{ vì } e^{i\vec{b} \cdot \vec{a}_n} = 1.$$

Hàm (3.3.5) thỏa mãn điều kiện (3.3.6) được gọi là hàm Bloch.

Dựa vào biểu thức (3.3.14) và (3.3.16) ta thấy rằng sóng ứng với chuyển động của electron trong tinh thể có dạng sóng phẳng bị biến điệu về biên độ với chu kỳ bằng hằng số mạng.

Bây giờ ta đưa ra khái niệm chuẩn xung lượng ứng với trường hợp electron trong tinh thể, tương tự như khái niệm xung lượng cho electron chuyển động tự do. Từ hệ thức (3.3.14) ta có

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.3.17)$$

Như vậy, khi dịch chuyển tịnh tiến tinh thể đi một vector mạng thuận \vec{a}_n thì hàm sóng của electron thay đổi một thừa số pha $e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n}$.

Nếu trong trường hợp electron tự do thì khi dịch chuyển tịnh tiến một vector \vec{a} bất kỳ thì ta có thể viết

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = \psi(\vec{r}) + \vec{a} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) + \dots = (1 + \vec{a} \cdot \nabla + \dots) \psi(\vec{r}) = e^{\vec{a} \cdot \nabla} \psi(\vec{r}). \quad (3.3.18)$$

Thay toán tử ∇ bằng toán tử xung lượng $\hat{P} = -i\hbar \nabla$, thì (3.3.18) trở thành

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \hat{P}} \psi(\vec{r}). \quad (3.3.19)$$

So sánh (3.3.17) và (3.3.19) ta thấy vector sóng \vec{k} đóng vai trò tương tự như \hat{P}/\hbar đối với electron tự do. Từ đó ta nói rằng khi chuyển động trong tinh thể, dưới tác dụng của trường tuần hoàn thì đại lượng coi $\hbar \vec{k}$ đóng vai trò tương tự như xung lượng trong chuyển động tự do và được gọi là chuẩn xung lượng. Giữa xung lượng và chuẩn xung lượng có một số khác nhau cơ bản:

(i) Khi electron chuyển động tự do trong tinh thể thì $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$, nghĩa là xung lượng được bảo toàn. Trong lúc đó khi tính đến tương tác của trường mạng tinh thể thì $[\hat{P}, \hat{H}] \neq 0$, điều này chứng tỏ xung lượng không bảo toàn trong trường hợp electron chuyển động không tự do trong tinh thể. Để đảm bảo định luật bảo toàn xung lượng trong không gian mạng tinh thể ta phải thay xung lượng bằng chuẩn xung lượng.

(ii) Chuẩn xung lượng được xác định không đơn trị: Chuẩn xung lượng $\hbar \vec{k}$ và $\hbar \vec{k}_1$, với $\vec{k}_1 = \vec{k} + \vec{b}$ thì tương đương nhau về mặt vật lý. Điều đó có nghĩa là trong không gian vector sóng các điểm \vec{k} và $\vec{k} + \vec{b}$ là tương đương nhau.

3.4 PHÉP GẦN ĐÚNG ELECTRON LIÊN KẾT YẾU

Ta biết rằng để tìm năng lượng của electron trong tinh thể ta phải giải phương trình Schrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (3.4. 1)$$

trong đó Hamiltonian có dạng

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (3.4. 2)$$

trong đó $V(\vec{r})$ là thế năng tương tác của electron với trường tuần hoàn của mạng tinh thể. Đối với các electron hoá trị ở lớp ngoài cùng thì chúng liên kết yếu với các lõi nguyên tử, nên ta có thể xem thế năng $V(\vec{r})$ rất bé. Từ đó ta có thể áp dụng phương pháp của lý thuyết nhiễu loạn để giải phương trình (3.4.1).

Ý tưởng của phương pháp này là khi giải phương trình (3.4.1) ta xem thế năng $V(\vec{r})$ như là toán tử nhiễu loạn.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\vec{r}) = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

trong đó \hat{H}_0 là toán tử Hamilton cho trường hợp electron tự do thoả mãn phương trình

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)}(\vec{r}) = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 \psi^{(0)}(\vec{r}) = E \psi^{(0)}(\vec{r}). \quad (3.4. 3)$$

Phương trình (3.4.3) có nghiệm là $\psi^{(0)}(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ và năng lượng $E^{(0)} = \hbar^2 k^2 / 2m$. Đây cũng chính là nghiệm của phương trình (3.4.1) trong phép gần đúng bậc không.

Theo kết quả của lý thuyết nhiễu loạn thì hàm sóng và năng lượng trong phép gần đúng bậc nhất là

$$\text{Hàm sóng: } \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{\int \psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) d\vec{r}}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0} \psi_{\vec{k}'}^0, \quad (3.4. 4)$$

$$\text{Năng lượng } E_{\vec{k}}^0 = E_{\vec{k}}^0 + \int \psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) d\vec{r} = E_{\vec{k}}^0 + \langle V \rangle. \quad (3.4. 5)$$

Như vậy trong phép gần đúng bậc nhất, năng lượng của electron dịch chuyển một đoạn có giá trị bằng trị trung bình của thế năng V so với trường hợp electron tự do. Trong phép gần đúng bậc 2 ta chỉ xét năng lượng. Biểu thức năng lượng có dạng

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^0 + \langle V \rangle + \sum_{\vec{k}'} \frac{|V_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0}. \quad (3.4. 6)$$

Phần tử ma trận $V_{\vec{k}'\vec{k}}$ trong (3.4.6) có dạng

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = \int_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^0 V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}^0 d\vec{r}. \quad (3.4.7)$$

Thay biểu thức của ψ^0 và $V(\vec{r})$ vào ta được

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = |C|^2 \int_{\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} e^{i\vec{b}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = |C|^2 \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \int_{\vec{r}} e^{i[\vec{k}-(\vec{k}'+\vec{b})]\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.4.8)$$

Trong không gian hữu hạn có thể tích V thì hàm sóng của electron tự do có dạng

$$\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = V^{1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

và thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa

$$\langle \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}. \quad (3.4.9)$$

Từ đó (3.4.8) trở thành

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \delta(\vec{k}, \vec{k}' - \vec{b}) = \begin{cases} 0 & \text{khi } \vec{k} \neq \vec{k}' - \vec{b} \\ V_{\vec{b}} & \text{khi } \vec{k} = \vec{k}' - \vec{b} \end{cases}. \quad (3.4.9a)$$

Vậy số hạng thứ 3 trong (3.4.6) trở thành

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{\vec{b}} \frac{|V_{\vec{k}'\vec{k}}|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0} = \sum_{\vec{b}} \frac{|V_{\vec{b}}|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{b}}^0}. \quad (3.4.10)$$

Như vậy ta thấy bổ chính năng lượng trong phép gần đúng bậc 2 phụ thuộc vào thừa số $V_{\vec{b}}$ trong khai triển của thế năng $V(\vec{r})$ và năng lượng trong phép gần đúng bậc 0 ứng với các giá trị của vector sóng \vec{k} và $\vec{k} + \vec{b}$. Số hạng bổ chính này nhỏ khi $V_{\vec{b}}$ nhỏ, nghĩa là thế năng $V(\vec{r})$ nhỏ. Tuy nhiên số hạng này không thể coi là nhỏ khi $V_{\vec{b}} \neq 0$ nhưng $E_{\vec{k}}^0 = E_{\vec{k}+\vec{b}}^0$, hay

$$\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{b})^2 \rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{b} + \vec{b}^2 = 0. \quad (3.4.11)$$

Phương trình (3.4.11) chính là điều kiện phản xạ (phương trình Laue) của electron trong tinh thể. Như đã khảo sát ở chương 1, khi điều kiện này được thỏa thì vector \vec{k} nằm ở biên của vùng Brillouin.

Trong trường hợp này ứng với một giá trị năng lượng ta có hai hàm sóng $\psi_{\vec{k}}^0$ và $\psi_{\vec{k}+\vec{b}}^0$, nghĩa là mức năng lượng của trạng thái không nhiễu loạn bị suy biến bậc 2. Lúc này các công thức (3.4.4) và (3.4.10) không áp dụng được. Ta cần áp dụng phương pháp nhiễu loạn dừng có suy biến.

Như đã biết ở lý thuyết nhiễu loạn, hàm sóng của trạng thái nhiễu loạn là chồng chất của các hàm sóng không nhiễu loạn, vì vậy ta khai triển sau

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) + a_{\vec{k}+\vec{b}} \psi_{\vec{k}+\vec{b}}^0(\vec{r}). \quad (3.4.12)$$

Để đơn giản ký hiệu, trong biểu thức (3.4.12) ta đặt

$$\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \psi_1; \quad \psi_{\vec{k}+\vec{b}}^0(\vec{r}) = \psi_2; \quad a_{\vec{k}} = \alpha; \quad a_{\vec{k}+\vec{b}} = \beta.$$

Thay (3.4.12) vào phương trình $(\hat{H}_0 + V) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ta được

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + V)(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) &= E(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) \Rightarrow \\ \alpha\hat{H}_0\psi_1 + \beta\hat{H}_0\psi_2 + \alpha V\psi_1 + \beta V\psi_2 &= E(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2). \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

Nhân vô hướng hai vế của (3.4.13) lần lượt cho $\langle\psi_1|$ và $\langle\psi_2|$ và để ý đến điều kiện trực chuẩn (3.4.9) ta được

$$\alpha E_1 + \alpha V_{11} + \beta V_{12} = \alpha E$$

$$\beta E_2 + \beta V_{22} + \alpha V_{21} = \beta E,$$

trong đó $E_1 = E_{\vec{k}}^0$; $E_2 = E_{\vec{k}+\vec{b}}^0$; còn phần tử ma trận V_{ij} tuân theo hệ thức (3.4.9a). Nếu ta chọn gốc năng lượng sao cho $V_{11} = V_{22} = \langle V \rangle = 0$ thì hệ phương trình trên trở thành

$$\alpha(E_1 - E) + \beta V_{12} = 0$$

$$\alpha V_{21} + \beta(E_2 - E) = 0.$$

Điều kiện để hệ phương trình này có nghiệm không tầm thường là

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3.4.14)$$

Điều kiện (3.4.14) cho ta một phương trình bậc hai có nghiệm là năng lượng E

$$E^2 - (E_1 + E_2)E + (E_1 \cdot E_2) - V_{12} \cdot V_{21} = 0. \quad (3.4.15)$$

Nghiệm của (3.4.15) là

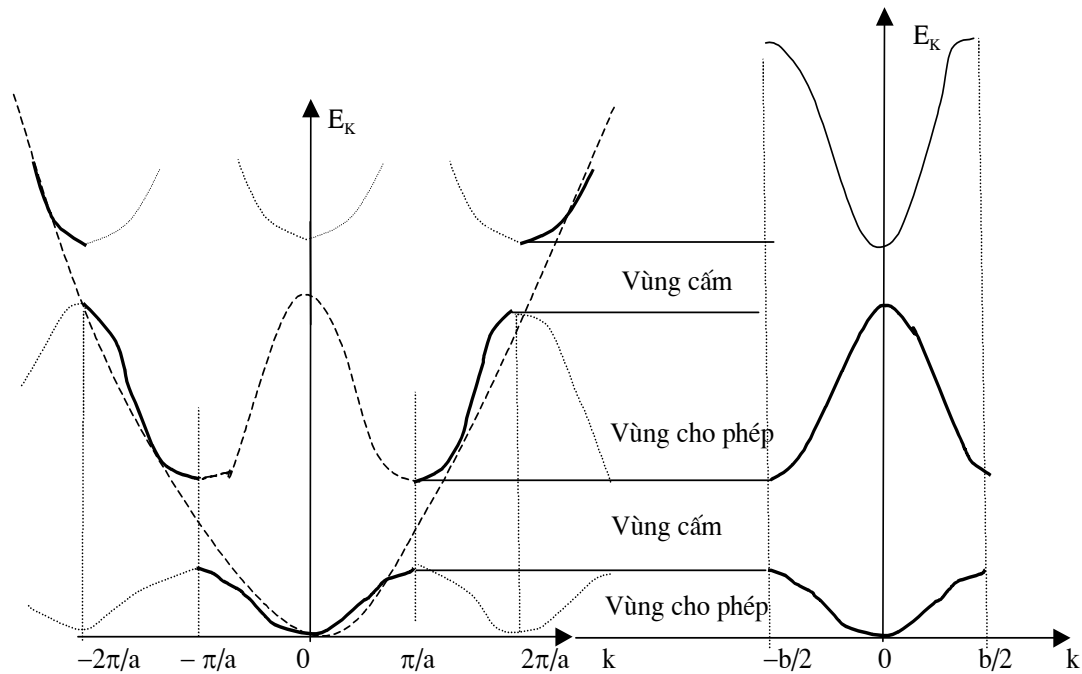
$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1 - E_2)^2}{4} + V_{12} V_{21}}.$$

Chuyển về lại các ký hiệu ban đầu

$$E = \frac{E_k^0 + E_{k+b}^0}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_k^0 - E_{k+b}^0)^2}{4} + |V_b|^2}. \quad (3.4.16)$$

Từ (3.4.16) ta thấy khi điều kiện (3.4.11) được thỏa mãn thì năng lượng được tách thành hai giá trị ứng với dấu (+) và dấu (-) ở trước dấu căn bậc hai. Nói cách khác tại biên của vùng Brillouin thì một mức năng lượng của electron trong tinh thể bị tách thành hai mức. Khoảng cách hai mức này là

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_b| \quad (3.4.17)$$



Hình 3.4.1: Đồ thị của sự phụ thuộc năng lượng vào vector sóng trong tinh thể một chiều: (a) hằng số mạng là a

(b) Hằng số mạng bất kỳ

Đồ thị phổ năng lượng của electron trong tinh thể khi xem thế năng của trường tuần hoàn có giá trị bé được mô tả ở hình (3.4.1). Từ đồ thị ta thấy tại lân cận tâm vùng Brillouin năng lượng biến thiên theo k theo quy luật Parabol giống như trường hợp electron tự do. Tại lân cận biên của vùng Brillouin đồ thị năng lượng có những điểm uốn. Tại ngay biên vùng thì năng lượng chịu những bước nhảy. Trục năng lượng có thể chia ra thành từng đoạn tương ứng với các giá trị cho phép và giá trị cấm của năng lượng. Hay như ta thường nói năng lượng của electron trong tinh thể có cấu trúc vùng.

3.5 PHÉP GẦN ĐÚNG ELECTRON LIÊN KẾT MẠNH

Trong trường hợp tác dụng của trường mạng tinh thể lên electron không được coi là bé thì phép gần đúng electron liên kết yếu không áp dụng được. Ta phải sử dụng phép gần đúng electron liên kết mạnh. Ý tưởng của phương pháp này là:

$$\text{Để giải phương trình} \quad \hat{H} \psi = E \psi, \quad (3.5.1)$$

$$\text{trong đó:} \quad \hat{H} = -(\hbar^2/2m)\Delta + V(\vec{r}).$$

Ta dùng lý thuyết nhiễu loạn, trong đó phương trình cho phép gần đúng bậc không là phương trình cho nguyên tử cô lập

$$\hat{H}_0 \psi_0(\vec{r}) = E \psi_0(\vec{r}),$$

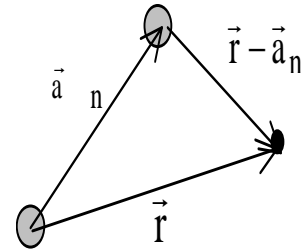
$$\text{trong đó} \quad \hat{H}_0 = -(\hbar^2/2m)\Delta + V_0(\vec{r}), \quad (3.5.2)$$

với $V_0(\vec{r})$ là thế năng của electron trong nguyên tử cô lập. Đặt $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$. Lúc đó toán tử nhiễu loạn có dạng

$$\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0 = V(\vec{r}) - V_0(\vec{r}). \quad (3.5.3)$$

Từ (3.5.3) ta thấy rằng, toán tử nhiễu loạn bằng hiệu giữa trường toàn hoàn của mạng tinh thể và trường của nguyên tử cô lập tại nơi đã cho. Để tìm năng lượng của electron trong tinh thể ta phải xuất phát từ hàm sóng của electron trong nguyên tử cô lập.

Chọn gốc toạ độ tại một nút mạng nào đó. Vị trí của electron của nguyên tử ở nút thứ n được xác định bởi bán kính vectơ \vec{r} đối với gốc đã chọn. Khoảng cách của electron đến hạt nhân nguyên tử thứ n là $|\vec{r} - \vec{a}_n|$. Hàm sóng của electron ở một trạng thái nào đó trong nguyên tử thứ n có dạng $\psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|)$. Trong mẫu tinh thể có N nguyên tử thì trạng thái năng lượng E_n^0 suy biến bội N . Do đó hàm sóng của electron trong tinh thể trong phép gần đúng bậc không có dạng:



$$\psi_k^0(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_0(\vec{r} - \vec{a}_n). \quad (3.5.4)$$

Chọn C_n sao cho hàm ψ_k^0 thoả mãn điều kiện tịnh tiến

$$\psi_k^0(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi_k^0(\vec{r}).$$

Từ đó

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{a}_n}.$$

Hàm (3.5.4) trở thành

$$\psi_k^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi_o(\vec{r} - \vec{a}_n). \quad (3.5.5)$$

Ta tìm năng lượng trong phép gần đúng bậc nhất

$$E = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad (3.5.6)$$

trong đó $E^{(1)}$ là bổ chính năng lượng trong phép gần đúng bậc nhất, $E^{(0)}$ chính là năng lượng của electron trong nguyên tử cô lập. Theo kết quả của lý thuyết nhiễu loạn thì

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{N} \sum_m \sum_n \int_{\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{a}_m} \psi_o^*(\vec{r} - \vec{a}_m) [V(\vec{r}) - V_o(\vec{r} - \vec{a}_n)] e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi_o(\vec{r} - \vec{a}_n) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_m \sum_n e^{-i\vec{k}(\vec{a}_m - \vec{a}_n)} \int_{\vec{r}} \psi_o^*(\vec{\rho}_m) [V(\vec{r}) - V_o(\vec{\rho}_n)] \psi_o(\vec{\rho}_n) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

trong đó ta đã đặt $\vec{r} - \vec{a}_n = \vec{\rho}_n$.

Vì các nút mạng là tương đương nên biểu thức (3.5.7) không phụ thuộc vào chỉ số m và n một cách riêng rẽ mà phụ thuộc vào hiệu số giữa chúng, nghĩa là phụ thuộc vào vị trí tương đối của các nút mạng. Nếu đặt $m = 0$ thì $\vec{a}_m = 0$, $\vec{\rho}_m = \vec{r}$, khi đó $\sum_m = N$ (số nút), biểu

thức (3.5.6) trở thành:

$$E = E^{(0)} + \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int_{\vec{r}} \psi_o^*(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_o(\vec{\rho}_n)] \psi_o(\vec{\rho}_n) d\vec{r}. \quad (3.5.8)$$

a) Xét trường hợp $n=0$, lúc đó

$$E = E^{(0)} + \int_{\vec{r}} \psi_o^*(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_o(\vec{r})] \psi_o(\vec{r}) d\vec{r} = E^{(0)} + \langle W \rangle = E^{(0)} - C. \quad (3.5.9)$$

Vì trị trung bình của toán tử nhiễu loạn là một hằng số nên ta đặt $\langle W \rangle = -C$. Như vậy khi chuyển từ nguyên tử cô lập sang nguyên tử trong tinh thể thì năng lượng của electron dịch chuyển một đoạn $C = -\langle W \rangle$ khi chưa tính đến ảnh hưởng của các nguyên tử lân cận.

b) Xét trường hợp $n \neq 0$, nghĩa là tính đến ảnh hưởng của các nguyên tử khác lên nguyên tử đang xét (nguyên tử thứ m). Nếu n lớn thì không có sự chồng phủ lên nhau của các hàm sóng của các nguyên tử ở xa nhau, do đó tích phân trong (3.5.8) bằng không. Như vậy ta chỉ xét các nguyên tử lân cận, nghĩa là khi n bé.

Đặt

$$\int_{\vec{r}} \psi_o^*(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_o(\vec{\rho}_n)] \psi_o(\vec{\rho}_n) d\vec{r} = -A(n). \quad (3.5. 10)$$

Tích phân được gọi là tích phân trao đổi, nó được xác định bởi sự chồng phủ lên nhau của các hàm sóng của các nguyên tử lân cận nhau cách nhau một khoảng \vec{a}_n và bởi thể nhiễu loạn $[V(\vec{r}) - V_o(\vec{r})]$. Điều này tương ứng với sự trao đổi electron của các nguyên tử cách nhau 1 khoảng \vec{a}_n . Nói cách khác electron không định xứ ở một nguyên tử riêng rẽ mà dịch chuyển tự do trong tinh thể nhờ hiệu ứng trao đổi. Đây là một hiệu ứng lượng tử do tính không thể phân biệt được của các electron. Như vậy năng lượng của electron trong tinh thể là

$$E = E^{(0)} - C - \sum_n A(n) e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n}. \quad (3.5. 11)$$

Do các nút trong tinh thể là đồng nhất nên $A(n) = A = \text{const}$, từ đó (3.5.11) trở thành

$$E = E^{(0)} - C - A \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_n}. \quad (3.5. 12)$$

Ta xét các mạng cụ thể:

- Mạng lập phương đơn giản: Các nguyên tử ở gần nguyên tử đã cho có tọa độ (tính theo đơn vị hằng số mạng)

$$\vec{a}_n = \left\{ \begin{array}{ll} (1, 0, 0); & (-1, 0, 0) \\ (0, 1, 0); & (0, -1, 0) \\ (0, 0, 1); & (0, 0, -1) \end{array} \right\}.$$

Biểu thức (3.5.12) trở thành

$$E = E^{(0)} - C - A(e^{ik_x \cdot a} + e^{-ik_x \cdot a} + e^{ik_y \cdot a} + e^{-ik_y \cdot a} + e^{ik_z \cdot a} + e^{-ik_z \cdot a}),$$

hay

$$E = E^{(0)} - C - 2A[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]. \quad (3.5.13)$$

- Mạng lập phương khối tâm: Ta chứng minh được

$$E = E^{(0)} - C - 8A[\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2)]. \quad (3.5.14)$$

- Mạng lập phương diện tâm

$$E = E^{(0)} - C - 4A[\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2)] \quad (3.5.15)$$

Vì $-1 \leq \cos k_i a \leq 1$, nên năng lượng có hai cực trị là E_{\min} và E_{\max} .

Đối với mạng lập phương đơn giản

$$E_{\min} = E^{(0)} - C - 6|A|, \quad (3.5.16a)$$

$$E_{\max} = E^{(0)} - C + 6|A|. \quad (3.5.16b)$$

Đối với mạng lập phương khối tâm

$$E_{\min} = E^{(0)} - C - 8|A|, \quad (3.5.17a)$$

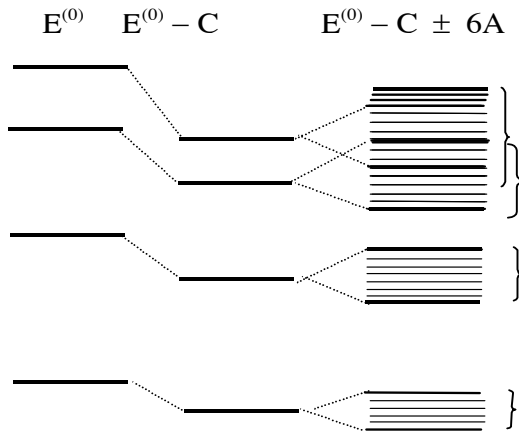
$$E_{\max} = E^{(0)} - C + 8|A|. \quad (3.5.17b)$$

Đối với mạng lập phương diện tâm

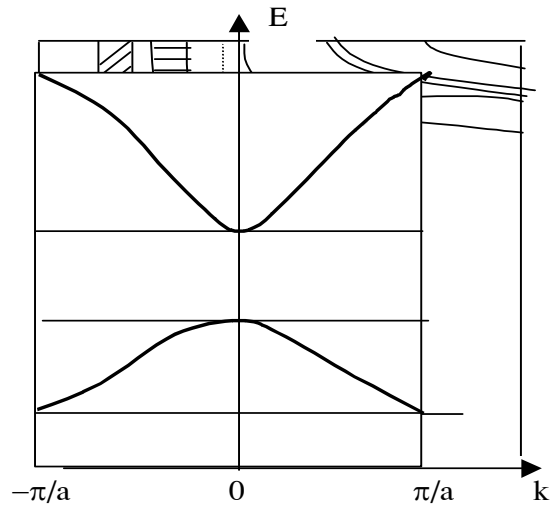
$$E_{\min} = E^{(0)} - C - 12|A|, \quad (3.5.18a)$$

$$E_{\max} = E^{(0)} - C + 12|A|. \quad (3.5.18b)$$

Như vậy, khi tạo thành tinh thể từ các nguyên tử tự do bằng cách đưa chúng lại gần nhau, thì các mức năng lượng electron trong nguyên tử bắt đầu dịch chuyển một lượng C và tách thành vùng có bề rộng ΔE . Giá trị của bề rộng này phụ thuộc vào loại mạng. Đối với mạng lập phương đơn giản thì $\Delta E = 12|A|$, đối với mạng lập phương khối tâm $\Delta E = 16|A|$, lập phương diện tâm thì $\Delta E = 24|A|$. Nếu tinh thể là vô hạn thì năng lượng trong vùng sẽ biến thiên liên tục. Nếu tinh thể là hữu hạn thì do k gián đoạn nên giá trị năng lượng trong vùng cũng biến thiên gián đoạn. Nói cách khác mỗi vùng năng lượng chứa một số lớn các mức con (Hình 3.5.1).



Hình 3.5.1: Sự tạo thành vùng năng lượng từ các mức năng lượng rời rạc.



Hình 3.5.2: Sự liên hệ giữa năng lượng và vectơ sóng trong vùng Brillouin thứ nhất

Từ hình vẽ trên ta nhận thấy rằng khi năng lượng tăng thì độ lớn của C càng lớn, nghĩa là các mức năng lượng phía trên hạ xuống mạnh hơn và tách thành vùng có bề rộng lớn hơn.

Từ các công thức (3.5.16 - 3.5.18) ta cũng nhận thấy rằng giá trị cực đại của năng lượng E_{\max} ứng với $\cos k_1 a = -1$, nghĩa là $k_1 = \pm \pi/a$. Đây chính là biên của vùng Brillouin thứ nhất.

Trong khi đó giá trị cực tiểu của năng lượng E_{\min} ứng với $\cos k_1 a = +1$, nghĩa là $k_1 = 0$. Đây chính là tâm của vùng Brillouin thứ nhất. Từ đó, tương tự như phép gần đúng liên kết yếu ta có thể vẽ sơ đồ vùng năng lượng trong giới hạn của vùng Brillouin như sau (Hình 3.5.2)

3.6 CÁC KẾT LUẬN RÚT RA TỪ LÝ THUYẾT VÙNG NĂNG LƯỢNG

1) Phổ năng lượng của electron trong tinh thể gồm một dãy các vùng. Khoảng các giá trị khả dĩ của năng lượng được gọi là vùng cho phép. Khoảng các giá trị cấm của năng lượng ngăn cách các vùng cho phép được gọi là vùng cấm. Phép gần đúng electron liên kết yếu cũng như phép gần đúng electron liên kết mạnh đều dẫn đến cấu trúc vùng năng lượng của vật rắn.

Trong thuyết electron liên kết yếu, sự tạo thành các vùng năng lượng liên quan đến sự phản xạ Bragg của sóng điện tử tại biên các vùng Brillouin.

Trong phép gần đúng electron liên kết mạnh, các vùng năng lượng được tạo thành do sự tách các mức năng lượng nguyên tử gây bởi tương tác giữa các nguyên tử.

2) Đối với tinh thể có kích thước hữu hạn chứa N nguyên tử thì mỗi vùng có N mức con. khoảng cách giữa các mức con tỉ lệ nghịch với số nguyên tử trong tinh thể.

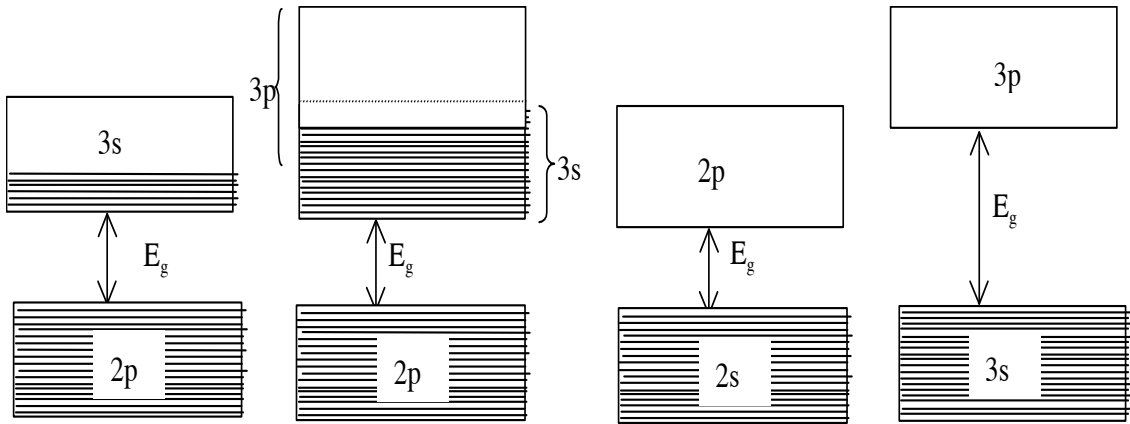
3) Khi năng lượng tăng bề rộng của vùng cho phép tăng nhưng bề rộng của vùng cấm giảm

4) Các electron làm đầy các mức năng lượng trong các vùng cho phép theo nguyên lý Pauli: trên mỗi mức năng lượng con của vùng không thể có hai electron. Vì số electron trong tinh thể là hữu hạn nên electron làm đầy các vùng từ thấp đến cao. Vùng trên cùng được làm đầy (hoàn toàn hoặc không hoàn toàn) được gọi là vùng cơ bản. Vùng cho phép tiếp theo hoàn toàn trống được gọi là vùng tự do. Để hiểu được các quá trình xảy ra trong chất rắn, chỉ cần khảo sát tính chất của hai vùng này và bề rộng của vùng cấm.

Sau đây ta sẽ dựa trên tính chất này để phân biệt kim loại, bán dẫn và điện môi theo lý thuyết vùng năng lượng. Ta phân biệt hai trường hợp:

-Trường hợp I: Khi vùng cơ bản được làm đầy một phần thì electron ở các mức con trong vùng này chỉ cần một lượng năng lượng rất nhỏ (bằng khoảng cách giữa các mức con) thì electron có thể nhảy lên các mức cao hơn để trở thành các electron tự do sẵn sàng tham gia vào quá trình dẫn điện. Vật rắn có cấu trúc vùng như trên được gọi là kim loại. Chú ý rằng vùng bị lấp đầy một phần có thể được tạo thành do sự chồng lên nhau một phần của vùng cơ bản hoàn toàn đầy và vùng tự do ở phía trên (Hình 3.6.1).

-Trường hợp II: Khi vùng cơ bản được lấp đầy hoàn toàn và vùng tự do hoàn toàn trống, thì sự chuyển electron giữa các mức con trong vùng cơ bản (gọi là vùng hóa trị) bị cấm theo nguyên lý Pauli. Muốn có electron tự do thì phải có sự chuyển electron từ vùng hóa trị lên vùng tự do (gọi là vùng dẫn). Điều này thực hiện được khi electron có năng lượng lớn hơn bề rộng của vùng cấm. Tùy thuộc vào bề rộng của vùng cấm E_g mà ta chia vật rắn thành hai loại: bán dẫn và điện môi (chất cách điện). Chất bán dẫn thường có E_g nhỏ hơn 2 eV. Ví dụ như Ge có $E_g = 0,66$ eV, Si : 1,08 eV, InSb: 0,17 eV, GaAs: 1,43 eV. Chất cách điện có E_g lớn. Chẳng hạn như Kim cương có $E_g = 5,2$ eV, Al_2O_3 : 7 eV. Cần lưu ý là sự phân chia vật rắn thành bán dẫn và điện môi có tính tương đối và tùy thuộc rất lớn vào nhiệt độ (Hình 3.6.2)



Hình 3.6.1: Cấu trúc vùng của kim loại

Hình 3.6.2: Cấu trúc vùng của bán dẫn và điện môi

3.7 ĐỘNG LỰC HỌC CỦA ELECTRON TRONG TINH THỂ

3.7.1 PHƯƠNG TRÌNH CHUYỂN ĐỘNG CỦA ELECTRON TRONG TINH THỂ. KHÁI NIỆM KHỐI LƯỢNG HIỆU DỤNG

Trạng thái của electron trong tinh thể được xác định bởi hàm Bloch $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Vận tốc chuyển động của electron chính là vận tốc nhóm và được tính theo biểu thức

$$\vec{v} = d\omega/d\vec{k} = (1/\hbar)dE/d\vec{k} = (1/\hbar)\nabla_{\vec{k}} E. \quad (3.7.1)$$

Ta xét chuyển động của electron khi tinh thể được đặt trong trường ngoài, chẳng hạn như điện trường \vec{E} . Năng lượng của electron thay đổi do công mà điện trường thực hiện trong khoảng thời gian dt là

$$dE = F_{\epsilon} v dt. \quad (3.7.2)$$

Vì $dE = \frac{dE}{d\vec{k}} \delta\vec{k}$ nên theo (3.7.1) ta được

$$dE = \hbar \cdot v \cdot d\vec{k}. \quad (3.7.3)$$

Từ (3.7.2) và (3.7.3) ta được

$$d\vec{k} = F_{\epsilon} v dt / \hbar v = (F_{\epsilon} / \hbar) dt,$$

$$\text{hay} \quad \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}_{\epsilon}. \quad (3.7.4)$$

Nếu ta chú ý rằng chuẩn xung lượng $\vec{P} = \hbar \vec{k}$ thì biểu thức trên được viết lại như sau

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}_{\epsilon}. \quad (3.7.5)$$

Như vậy chuyển động của electron trong tinh thể tuân theo định luật II Newton nếu thay xung lượng bằng chuẩn xung lượng.

Ta tìm gia tốc chuyển động của electron trong tinh thể khi có trường ngoài

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} \right) \frac{d\vec{k}}{dt}.$$

Nếu để ý đến biểu thức (3.7.4) ta được

$$\vec{a} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} \right) \vec{F}_{\epsilon} = \vec{F}_{\epsilon} / m^*, \quad (3.7.6)$$

trong đó

$$\left(\frac{1}{m^*} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \right); \alpha, \beta = x, y, z,$$

hay

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}, \quad (3.7.8)$$

được gọi là tenxơ nghịch đảo khối lượng hiệu dụng. Đây là một tenxơ đối xứng. Nếu chọn hệ toạ độ sao cho tenxơ có dạng chéo, thì ta có:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha} \delta_{\alpha\beta},$$

hay

$$\left(\frac{1}{m^*} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & & \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \\ & & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad (3.7.8b)$$

Đối với tinh thể lập phương thì vì 3 phương tinh thể tương đương nhau nên

$$(1/m_x^*) = (1/m_y^*) = (1/m_z^*) = (1/m^*).$$

Phương trình chuyển động của electron trong tinh thể khi chịu tác dụng của trường ngoài bây giờ có thể viết:

$$\vec{F}_e = m^* d\vec{v}/dt. \quad (3.7.9)$$

Nếu dùng khối lượng thường thì phương trình này có dạng như sau

$$\vec{F}_e + \vec{F}_i = m d\vec{v}/dt, \quad (3.7.10)$$

trong đó \vec{F}_i là lực tác dụng của trường mạng tinh thể lên electron. Như vậy, ta thấy rằng khối lượng hiệu dụng thay thế cho khối lượng thường khi không tính đến tương tác của trường mạng tinh thể lên electron trong biểu thức của phương trình chuyển động. Khối lượng hiệu dụng là một đại lượng đặc thù và rất khác với khối lượng thông thường. Nó có thể dương, âm, lớn hoặc nhỏ hơn nhiều lần khối lượng thường, điều đó phụ thuộc vào vị trí của electron trong miền năng lượng. Ta khảo sát điều này một cách chi tiết hơn.

Theo kết quả của phép gần đúng electron liên kết mạnh, biểu thức năng lượng của electron trong tinh thể phụ thuộc vào vectơ sóng k theo quy luật (3.5. 19)

$$E = E^{(0)} - C - 2A[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a].$$

Chọn gốc toạ độ sao cho $C = 0$, ta sẽ có

$$E = E^{(0)} - 2A[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]. \quad (3.7. 11)$$

Khi k có giá trị bé (ở lân cận tâm vùng Brillouin hay đáy vùng năng lượng) sao cho $k_i a \ll 1$, ta có thể khai triển $\cos k_i x$ theo $k_i x$:

$$\cos k_i x = 1 - 1/2(k_i x)^2. \quad (3.7. 12)$$

Từ đó, hệ thức (3.7.11) trở thành

$$E = E^{(0)} - 6A + A.a^2 k^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (3.7.13)$$

trong đó

$$k^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2).$$

Có thể viết lại biểu thức (3.7.13) như sau

$$E = E^{(0)} - 6A + Aa^2 k^2. \quad (3.7.14)$$

So sánh với biểu thức năng lượng của electron tự do $E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ với độ chính xác đến hằng số ta có

$$m^* = \hbar^2 / 2a^2 A.$$

Vì $A > 0$ nên ta thấy $m^* > 0$, điều này có nghĩa là ở gần đáy vùng năng lượng thì khối lượng hiệu dụng của electron có giá trị dương. Như vậy electron sẽ được gia tốc theo hướng của lực tác dụng. Về độ lớn thì ta thấy khi A càng lớn, nghĩa là bề rộng của vùng lớn thì khối lượng hiệu dụng bé và ngược lại.

Ở lân cận biên vùng Brillouin hay đỉnh của vùng năng lượng ta có thể viết: $k_i = \pm \pi/a + q_i$.

Khai triển $\cos k_i x$ theo $k_i x$ rồi thay vào (3.7.11) ta được

$$E = E^{(0)} + 6A - Aa^2 q^2, \quad (3.7.15)$$

trong đó

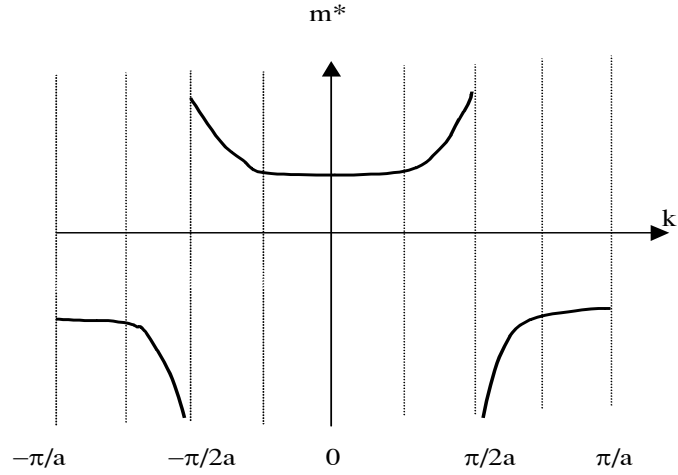
$$q^2 = (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2).$$

Tương tự như trên ta suy ra khối lượng hiệu dụng ở gần đỉnh vùng có dạng

$$m^* = -\hbar^2/2a^2 A. \quad (3.7.16)$$

Vì $A > 0$ nên ta thấy $m^* < 0$, điều này có nghĩa là ở gần đỉnh vùng năng lượng thì khối lượng hiệu dụng của electron có giá trị âm.

Như vậy electron sẽ được gia tốc theo hướng ngược với hướng của lực tác dụng. Về độ lớn thì tương tự như trên, ta thấy m^* sẽ bé khi bề rộng của vùng lớn. Đồ thị sự phụ thuộc của khối lượng hiệu dụng của electron vào vector sóng k được biểu diễn trên Hình 3.7.1



Hình 3.7.1: Sự phụ thuộc của khối lượng hiệu dụng vào vector sóng k trong trường hợp mạng một chiều có hằng số mạng a

3.7.2 MẶT ĐẲNG NĂNG

Năng lượng của electron trong tinh thể là một hàm của vector sóng \vec{k} . Trong từng vùng cho phép phổ năng lượng $E_n(\vec{k})$ có những cực đại và cực tiểu ở một số giá trị của \vec{k} . Giả sử \vec{k}_0 là điểm ứng với cực trị. Ta có thể viết như sau

$$E_n(\vec{k}) = E_n[\vec{k}_0 + (\vec{k} - \vec{k}_0)]$$

Khai triển $E_n(\vec{k})$ thành chuỗi theo $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ tại lân cận \vec{k}_0 , ta được:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial E_n}{\partial k_{\alpha}} \right)_0 (k_{\alpha} - k_{0\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \right)_0 (k_{\alpha} - k_{0\alpha})(k_{\beta} - k_{0\beta}) + \dots$$

Vì năng lượng có cực trị ở $\vec{k} = \vec{k}_0$ nên số hạng thứ hai ở vế phải của biểu thức trên bằng không. Từ đó

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \right)_0 (k_{\alpha} - k_{0\alpha})(k_{\beta} - k_{0\beta}) + \dots \quad (3.7.17)$$

Để ý đến biểu thức của tenxơ khối lượng hiệu dụng.

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}.$$

Ta viết lại (3.7.17) như sau:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} (k_\alpha - k_{0\alpha})(k_\beta - k_{0\beta}) + \dots \quad (3.7.18)$$

Nếu tenxơ khối lượng hiệu dụng có dạng chéo (3.7.8b) thì

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{1}{m^*}\right)_\alpha (k_\alpha - k_{0\alpha})^2. \quad (3.7.19)$$

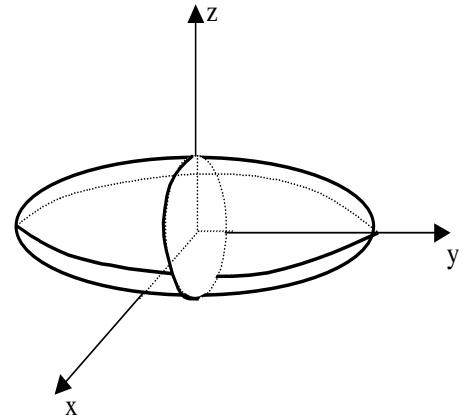
Cho $E_n(\vec{k}) = \text{const}$ thì phương trình này cho ta xác định các mặt đẳng năng ở gần các điểm cực trị.

$$\frac{(k_x - k_{0x})^2}{a_x^2} + \frac{(k_y - k_{0y})^2}{a_y^2} + \frac{(k_z - k_{0z})^2}{a_z^2} = 1, \quad (3.7.20)$$

trong đó

$$a_\alpha^2 = \frac{2m_\alpha^*}{\hbar^2} [E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}_0)].$$

Như vậy, ta thấy mặt đẳng năng có dạng ellipxoid (Hình 3.7.2)



Hình 3.7.2: Dạng của mặt đẳng năng trong trường hợp tenxơ khối lượng hiệu dụng có dạng chéo

BÀI TẬP CHƯƠNG III

Trong trường hợp tinh thể dị hướng, năng lượng là một hàm của các thành phần của vectơ sóng, có dạng: $E = \alpha_x k_x^2 + \alpha_y k_y^2 + \alpha_z k_z^2$.

Tìm phương trình chuyển động của electron ứng với định luật II Newton.



Trong cấu trúc tinh thể của kim loại, các electron ở vòng ngoài cùng của nguyên tử liên kết yếu với lõi nguyên tử nên có độ linh động rất lớn. Các electron này có thể dịch chuyển khắp mạng tinh thể và như vậy chúng được coi như những electron tự do. Để giải thích sự dẫn điện của kim loại ta có thể coi các electron tự do như là "khí electron" cổ điển và do đó ta có thể áp dụng thuyết động học phân tử để nghiên cứu các tính chất của kim loại (thuyết electron cổ điển). Tuy nhiên mẫu electron cổ điển này không giải thích được nhiệt dung của electron trong kim loại cũng như một số tính chất khác. Vì vậy, lý thuyết đúng đắn nhất là phải xem electron như là hạt tuân theo các quy luật của cơ học lượng tử (thuyết electron lượng tử). Ta lần lượt xét hai thuyết quan trọng này

4.1 THUYẾT ELECTRON CỔ ĐIỂN

Thuyết electron cổ điển đề cập đến mô hình của Drude và Sommerfeld về sự chuyển tải điện tích trong kim loại. Mặc dù mô hình này áp dụng cho kim loại nhưng trong một số điều kiện nào đó, nó cũng hữu ích cho bán dẫn. Trong thuyết này Drude xem electron trong kim loại như là một chất khí lý tưởng chuyển động xuyên qua lõi các hạt nhân đứng yên. Các electron này là các electron hoá trị ở vòng ngoài cùng của nguyên tử bị tách khỏi nguyên tử khi chúng được sắp xếp để tạo thành mạng tinh thể (xem phần liên kết kim loại ở chương I).

Thuyết electron cổ điển dựa trên các giả thuyết sau:

1. Các electron hoá trị hoặc electron tự do khi chuyển động trong tinh thể sẽ va chạm vào các ion dương ở nút mạng tinh thể. Giả sử rằng giữa hai lần va chạm, electron chuyển động tự do nghĩa là không tương tác với ion hoặc các electron khác. Khi có ngoại lực chuyển động của electron giữa các lần va chạm tuân theo cơ học Newton.
2. Va chạm giữa electron và các ion xảy ra tức thời và ngẫu nhiên. Gọi τ là thời gian trung bình giữa hai lần va chạm thì xác suất để một va chạm xảy ra trong khoảng thời gian dt là dt/τ .
3. Electron ở trạng thái cân bằng nhiệt với tinh thể

Lý thuyết electron cổ điển có những thành công cơ bản như: giải thích được định luật Ohm, định luật Joule-Lenz, định luật Wiedemann-Franz và tính được hằng số Hall.

4.1.1 ĐỘ DẪN ĐIỆN VÀ ĐỊNH LUẬT OHM

Một trong những kết quả sớm nhất của việc nghiên cứu dòng điện trong kim loại là định luật Ohm:

$$I = U/R, \quad (4.1.1)$$

trong đó I là cường độ dòng điện qua dây dẫn, U là độ giảm điện thế dọc theo dây, R là điện trở của đoạn dây.

Gọi \vec{v} là vận tốc trung bình của electron theo hướng của điện trường, n là nồng độ của electron, thì theo Lorenz, mật độ dòng điện được tính theo biểu thức

$$\vec{j} = ne\vec{v}. \quad (4.1.2)$$

Chọn trục x hướng theo phương của điện trường thì (4.1.2) trở thành

$$j_x = nev_x. \quad (4.1.1a)$$

Theo định luật II Newton thì

$$m \frac{d}{dt} v_x = F_x = e\mathcal{E}_x, \quad (4.1.2)$$

trong đó m là khối lượng của electron. Ta xét điện trường không phụ thuộc thời gian, lúc đó phương trình (4.1.3) có nghiệm

$$v_x = v_{x0} + (e/m) \mathcal{E}_x t. \quad (4.1.3)$$

Lấy trung bình của biểu thức (4.1.3), ta được

$$\langle v_x \rangle = (e/m) \mathcal{E}_x \frac{1}{\tau} \int_0^\tau t dt = \frac{e\tau}{2m} \mathcal{E}_x, \quad (4.1.4)$$

trong đó τ là thời gian trung bình giữa hai lần va chạm.

Chú ý rằng $\langle v_{x0} \rangle = 0$. Biểu thức (4.1.4) có thể viết lại như sau

$$\langle v_x \rangle = \mu \mathcal{E}_x, \quad (4.1.5)$$

trong đó μ được gọi là độ linh động của electron

$$\mu = e\tau/2m. \quad (4.1.6)$$

Như vậy

$$j_x = ne\mu \mathcal{E}_x,$$

hay

$$j_x = \sigma \mathcal{E}_x, \quad (4.1.7)$$

với

$$\sigma = ne^2\tau/2m. \quad (4.1.8)$$

Đây là biểu thức của độ dẫn điện của kim loại theo cổ điển.

Theo thống kê cổ điển, vận tốc trung bình của chuyển động nhiệt của khí electron là

$$u = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (4.1.9)$$

Gọi ℓ là độ dài của quãng chạy tự do trung bình của electron. Khi điện trường có cường độ không lớn lắm thì $\langle v_x \rangle \ll u$, lúc đó thời gian τ được xác định bởi $\tau = \ell/u$, từ đó, độ dẫn điện được viết lại như sau

$$\sigma = ne^2 \ell / 2m\mu. \quad (4.1. 10)$$

Biểu thức (4.1.4) được viết dưới dạng tổng quát là

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4.1. 11)$$

Biểu thức (4.1.11) với σ được tính theo (4.1.10) được gọi là định luật Ohm.

Khi điện trường tăng thì định luật Ohm không còn có dạng như (4.1.11) nữa. Thật vậy, khi \mathcal{E}_x tăng thì $\langle v_x \rangle$ tăng. Khi $\langle v_x \rangle \gg u$ thì $\tau = \ell/\langle v_x \rangle$, từ đó

$$\mu = e \ell / 2m \langle v_x \rangle.$$

Thay giá trị này vào (4.1.5) ta được

$$\langle v_x \rangle = (e \ell / 2m \langle v_x \rangle) \mathcal{E}_x,$$

hay

$$\langle v_x \rangle = (e \ell / 2m)^{1/2} \sqrt{\mathcal{E}_x},$$

Từ đó, mật độ dòng điện trở thành

$$j_x = ne \langle v_x \rangle = ne (e \ell / 2m)^{1/2} \sqrt{\mathcal{E}_x}. \quad (4.1. 12)$$

Như vậy trong trường hợp điện trường mạnh thì mật độ dòng điện tỉ lệ với căn bậc hai của cường độ điện trường.

4.1.2 ĐỊNH LUẬT JOULE-LENZ

Động năng của electron ở cuối quãng chạy tự do là: $E_d = \frac{1}{2} m v_x^2$. Theo (4.1.3), ta được

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} \{v_{x0} + (e/m) E_x \tau\}^2 \quad (4.1. 13)$$

Gọi ΔW là năng lượng mà electron mất đi do va chạm với các ion ở nút mạng sau mỗi lần va chạm, thì

$$\begin{aligned} \Delta W &= E_d - E_{d0} = m \frac{1}{2} \{v_{x0} + (e/m) \mathcal{E}_x \tau\}^2 - \frac{1}{2} m (v_{x0})^2 \\ &= e \mathcal{E}_x \tau v_{x0} + (e^2 \tau^2 / 2m) \mathcal{E}_x^2. \end{aligned}$$

Vì $\langle v_{x0} \rangle = 0$, nên năng lượng trung bình mà các electron truyền cho các ion trong một đơn vị thể tích là

$$\Delta W_1 = n \langle \Delta W \rangle = (n \cdot e^2 \tau^2 / 2m) \mathcal{E}_x^2.$$

Như vậy, trong một đơn vị thời gian, trong một đơn vị thể tích kim loại, các ion ở nút mạng nhận được một năng lượng là

$$\Delta W_1 / \tau = (n \cdot e^2 \tau / 2m) \mathcal{E}_x^2.$$

Khi sự trao đổi nhiệt đã đạt đến trạng thái dừng thì năng lượng này đúng bằng nhiệt lượng mà kim loại tỏa ra trong một đơn vị thể tích trong một đơn vị thời gian

$$Q = (n \cdot e^2 \tau / 2m) \mathcal{E}_x^2 = \sigma \mathcal{E}_x^2. \quad (4.1. 14)$$

Biểu thức (4.1.15) chính là nội dung của định luật Joule-Lenz.

4.1.3 ĐỊNH LUẬT WIEDEMANN-FRANZ

Theo lý thuyết cổ điển, hệ số dẫn nhiệt của "khí electron" là

$$\kappa = \frac{1}{2} n u k_B \ell,$$

với n là nồng độ của chất khí, u là vận tốc của chuyển động nhiệt trung bình, ℓ là quãng chạy tự do trung bình. Ta lập tỉ số

$$\kappa / \sigma = (k_B / e^2) n u^2.$$

Vì $u = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$, nên

$$\kappa / \sigma = (8k_B / \pi e) T. \quad (4.1.15a)$$

Từ đó ta có thể viết

$$\kappa / \sigma T = \text{const}. \quad (4.1. 15b)$$

Như vậy, tỉ số giữa độ dẫn nhiệt và độ dẫn điện của electron trong kim loại ở một nhiệt độ đã cho là một hằng số. Đây chính là nội dung của định luật Wiedemann-Franz.

4.1.4 HIỆU ỨNG HALL

Khi vật dẫn có dòng điện chạy qua được đặt trong một từ trường đều có phương thẳng góc với phương của dòng điện thì trong vật dẫn sẽ xuất hiện một suất điện động, gọi là suất điện động Hall. Sứ điện động này có phương thẳng góc với mặt phẳng chứa vector mật độ dòng điện và vector cảm ứng từ. Như vậy có thể định nghĩa hiệu ứng Hall như sau: hiệu ứng Hall là hiện tượng xuất hiện một điện trường ngang khi vật dẫn được đặt trong một từ trường vuông góc với phương của dòng điện.

Trong thực nghiệm khảo sát hiệu ứng Hall, người ta quan tâm đến hai đại lượng:

$$\text{- Từ trở: } \rho(\vec{B}) = \mathcal{E}_x / j_x$$

- Hệ số Hall: $R_H = \mathcal{E}_x / (j_x |\vec{B}|)$

Hệ số Hall được cho bởi biểu thức (xem chương VI)

$$R_H = 1/ne \quad (4.1.16)$$

Vì điện tích electron $e < 0$ nên hằng số Hall đối với kim loại có giá trị âm. Bảng 4.1.1 cho một số giá trị của R_H theo lý thuyết và thực nghiệm

Bảng 4.1.1 Giá trị thực nghiệm và lý thuyết của hằng số Hall của một số kim loại

Kim loại	Hằng số Hall ($10^{11} \text{ m}^3/\text{C}$)	
	Thực nghiệm	Lý thuyết
Li	-17,0	-13,1
Na	-25,0	-24,4
Cu	- 5,5	- 7,4
Ag	- 8,4	-10,4
Au	- 7,2	-10,5
Be	+24,4	- 2,5
Zn	+ 3,3	- 4,6
Cd	+ 6,0	-6,5

Từ bảng trên ta thấy một số kim loại hằng số Hall có giá trị dương theo thực nghiệm, trong lúc theo lý thuyết hằng số này phải có giá trị âm.

4.1.5 THIẾU SÓT CỦA THUYẾT ELECTRON CỔ ĐIỂN

Thuyết electron cổ điển có một số thiếu sót sau:

(i) Theo thuyết electron cổ điển trong lúc chuyển động, electron luôn luôn va chạm với các nút mạng tinh thể, do đó quãng chạy tự do trung bình phải cỡ hàng số mạng. Tuy nhiên thực tế tính toán cho thấy quãng đường này lớn gấp hàng trăm lần hằng số mạng. Lý thuyết cổ điển không thể giải thích được vì sao electron lại ít va chạm với nút mạng

(ii) Theo trên ta thấy độ dẫn điện của kim loại tỉ lệ với $1/\sqrt{T}$, tuy nhiên thực nghiệm lại cho thấy đại lượng này lại tỉ lệ với $1/T$. Lý thuyết cổ điển không giải thích được điều này.

(iii) Lý thuyết electron cổ điển không giải thích được vì sao hằng số Hall trong một số kim loại lại có giá trị dương.

Như vậy, thuyết electron tuy đã giải thích được một số tính chất của kim loại nhưng tỏ ra chưa phải là lý thuyết đúng đắn. Vấn đề là ở chỗ lý thuyết cổ điển đã bỏ qua các hiệu ứng lượng tử khi khảo sát chuyển động của electron trong tinh thể. Thuyết electron

lượng tử sẽ khắc phục các thiếu sót của thuyết electron cổ điển và mang lại những kết quả hoàn toàn phù hợp thực nghiệm

4.2 LÝ THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ ELECTRON TRONG KIM LOẠI

4.2.1 SỰ PHÂN BỐ NĂNG LƯỢNG CỦA ELECTRON TRONG KIM LOẠI

Ta có thể khắc phục được những thiếu sót mà thuyết electron cổ điển mắc phải bằng cách xem electron trong kim loại như là những hạt vi mô tuân theo các quy luật của cơ học lượng tử. Ta đã biết vai trò quyết định của nguyên lý Pauli trong việc giải thích cấu trúc và nội dung của bảng phân loại tuần hoàn Mendeleev. Trong việc giải thích này, người ta thừa nhận rằng trạng thái của electron trong nguyên tử cô lập được đặc trưng bởi bộ 4 số lượng tử (n, ℓ, m, m_s). Khi áp dụng nguyên lý Pauli vào các electron trong kim loại ta cần phải đưa ra một bộ số lượng tử đặc trưng cho chúng như ta đã làm với electron trong nguyên tử cô lập. Muốn vậy ta phải giải phương trình Schrödinger cho electron trong kim loại.

Phương trình Schrödinger cho electron tự do trong kim loại là:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (4.2. 1)$$

Nghiệm của phương trình này là

$$\psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (4.2. 2)$$

Nếu hạt chuyển động trong thể tích hữu hạn V thì hệ số chuẩn hoá C là $V^{-1/2}$. Ta dùng điều kiện biên tuần hoàn Born-Karman.

Xét một thể tích hữu hạn có dạng hình lập phương cạnh L và đòi hỏi hàm sóng phải tuần hoàn theo x, y, z với chu kỳ L :

$$\left. \begin{aligned} \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (4.2. 3)$$

Thay dạng của hàm sóng từ (4.2.2) vào (4.2.3) ta được các thành phần của vector sóng \vec{k}

$$\left. \begin{aligned} k_x &= (2\pi/L)n_x \\ k_y &= (2\pi/L)n_y \\ k_z &= (2\pi/L)n_z \end{aligned} \right\}, \quad (4.2. 4)$$

với

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (i = x, y, z).$$

Điều kiện biên trên dẫn đến vector sóng \vec{k} bị lượng tử hoá

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k}) = \frac{2\pi}{L} \vec{n}. \quad (4.2. 5)$$

Từ đó, năng lượng của electron cũng bị lượng tử hoá

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (4.2. 6a)$$

hay

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 n^2, \quad (4.2. 7b)$$

trong đó $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$

Như vậy năng lượng của electron trong kim loại phụ thuộc vào 3 số nguyên n_x, n_y, n_z . Nếu tính đến số lượng tử spin của electron thì ta có thể dùng bộ 4 số lượng tử (k_x, k_y, k_z, m_s) hay (n_x, n_y, n_z, m_s) để biểu diễn trạng thái electron trong kim loại. Ta lần lượt xét các trạng thái ứng với các giá trị khác nhau của năng lượng (nghĩa là của k^2 hay n^2).

Ở trạng thái cơ bản $E_0 = 0$, thì $n^2 = 0 \rightarrow n(x) = n(y) = n(z) = 0$. Trên trạng thái này có thể có hai electron có spin trái dấu: $m_s = \pm 1/2$. Khi hệ có thêm 1 electron thì electron này phải nằm ở mức năng lượng cao hơn do nguyên lý cấm Pauli. Mức năng lượng E_1 ứng với $n^2 = 1$ có thể bị chiếm theo các cách sau (Bảng 4.2.1).

Bảng 4.2.1

$n(x)$	$n(y)$	$n(z)$	m_s	$n(x)$	$n(y)$	$n(z)$	m_s	$n(x)$	$n(y)$	$n(z)$	m_s
1	0	0	1/2	0	1	0	1/2	0	0	1	1/2
1	0	0	-1/2	0	1	0	-1/2	0	0	1	-1/2
-1	0	0	1/2	0	-1	0	1/2	0	0	-1	1/2
-1	0	0	-1/2	0	-1	0	-1/2	0	0	-1	-1/2

Theo bảng trên ta thấy mức kích thích đầu tiên ứng với 12 trạng thái độc lập và theo nguyên lý Pauli có thể chứa 12 electron. Mức cơ bản và mức kích thích đầu tiên có thể chứa $2 + 12 = 14$ electron, nếu thêm vào hệ một electron nữa thì electron này sẽ nằm ở trạng thái kích thích thứ 2, mức này có thể chứa 24 electron. Ở nhiệt độ 0°K , các electron của kim loại có thể làm đầy các mức năng lượng từ thấp đến cao. Mức năng lượng làm ranh giới giữa các mức bị chiếm đầy và các mức còn trống được gọi là mức Fermi. Năng lượng ứng với nó được gọi là năng lượng Fermi ở nhiệt độ không tuyệt đối, thường được ký hiệu là $E_F(0)$ (Hình 4.2. 1).

4.2.2 HÀM PHÂN BỐ FERMI-DIRAC VÀ MẬT ĐỘ TRẠNG THÁI

4.2.2.1 Hàm phân bố Fermi-Dirac

Vì electron được coi là một hệ hạt lượng tử có spin bán nguyên nên tuân theo thống kê Fermi-Dirac, theo đó mỗi trạng thái được đặc trưng bởi bộ 4 số lượng tử k_x, k_y, k_z, m_s (trạng thái một hạt) chỉ có thể chứa 1 electron. Xác suất để electron chiếm trạng thái có năng lượng E ở nhiệt độ T tuân theo phân bố Fermi-Dirac

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (4.2. 8)$$

trong đó E là năng lượng toàn phần đặc trưng cho trạng thái của hạt, μ chính là năng lượng Fermi ở nhiệt độ T . Việc chứng minh hàm phân bố này được trình bày chi tiết ở giáo trình vật lý thống kê. Ở đây ta sẽ xét một số tính chất cơ bản của hàm phân bố này.

Giả sử $T \rightarrow 0$, khi đó

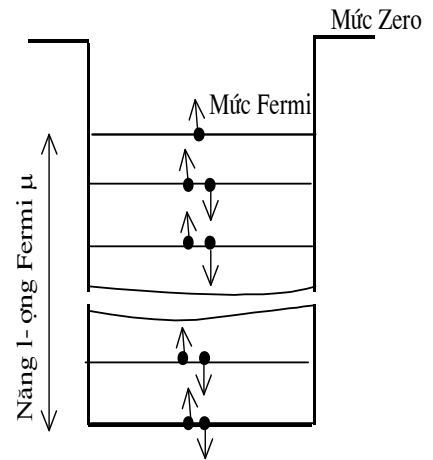
$$f(E, T) = \begin{cases} 1 & \text{khi } E < \mu \\ 0 & \text{khi } E > \mu \end{cases}. \quad (4.2. 9)$$

Khi $E = \mu$ thì hàm f không xác định và bị gián đoạn. Hình 4.2.2 mô tả đồ thị của hàm phân bố f . Từ đồ thị ta thấy rằng khi $T = 0$ tất cả các trạng thái có năng lượng $E < \mu$ đều bị chiếm đầy, trong khi đó tất cả trạng thái có năng lượng $E > \mu$ hoàn toàn trống. Trạng thái có năng lượng $E = \mu$ là trạng thái có xác suất chiếm đầy bằng $1/2$. Từ đó ta có xem năng lượng Fermi là năng lượng cực đại mà electron trong kim loại có được ở nhiệt độ không tuyệt đối.

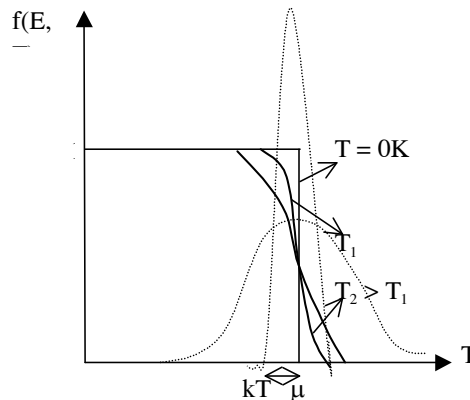
Như vậy có thể nói rằng mức Fermi là mức ranh giới giữa các trạng thái được electron chiếm đầy và các trạng thái còn trống.

Bây giờ ta khảo sát trường hợp khi $T \neq 0$. Lúc này với mọi $T \neq 0$ bất kỳ thì $f = 1/2$ khi

$E = \mu$. Khi $E \ll \mu$ thì $f(E, T) \approx 1$, còn khi $E \gg \mu$ thì hàm phân bố Fermi-Dirac có thể viết dưới dạng



Hình 4.2.1: Sơ đồ biểu diễn sự làm đầy của các electron trong kim loại



Hình 4.2.2: Hàm phân bố Fermi-Dirac và đạo hàm của nó theo năng lượng ở các nhiệt độ khác nhau. Đ-ờng chấm chấm chỉ đồ thị của đạo hàm $\frac{df}{dE}$

$$f(E, T) \approx e^{\mu/k_B T} \cdot e^{-E/k_B T}. \quad (4.2. 10)$$

Hàm $f(E, T)$ sẽ có một cực đại nhọn tại lân cận $E = \mu$ trong khoảng năng lượng cỡ $k_B T$. Thật vậy, đạo hàm của $f(E, T)$ theo năng lượng ta được

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{e^{(E-\mu)/k_B T}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1\right)^2} \frac{1}{k_B T}.$$

Đạo hàm này có cực đại ở $E = \mu$, và giá trị này càng lớn nếu f càng biến thiên đột ngột. Trong phép gần đúng bậc nhất, ta có thể coi đây là một hàm Delta-Dirac

$$-\frac{\partial f}{\partial E} \approx \delta(E - \mu) \quad (4.2. 11)$$

Nếu đặt $E = \mu + \xi k_B T$, với ξ là một đại lượng biến thiên, lúc đó

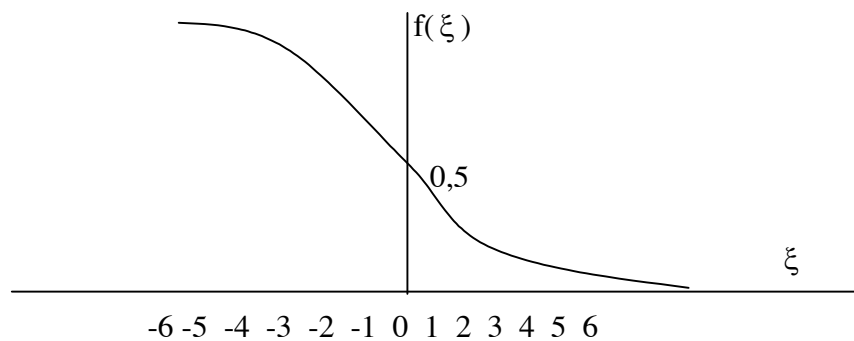
$$f = 1/(e^{\xi} + 1).$$

Bảng 4.2.2 chỉ sự biến thiên của hàm f theo các giá trị của biến ξ

Bảng 4.2.2

ξ	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
f	0,99	0,98	0,95	0,88	0,73	0,50	0,27	0,12	0,05	0,02	0,01

Hình 4.2.3 chỉ đồ thị của hàm $f(\xi)$



4.2.2.2 Mật độ trạng thái

Theo (4.2.7b), năng lượng Fermi được cho bởi hệ thức

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (4.2. 12)$$

trong đó k_F là vectơ sóng ứng với electron ở mức Fermi. Để tìm mật độ trạng thái ta đưa ra một không gian \vec{k} 3 chiều có các trục là k_x, k_y, k_z . Vì $k_i = (2\pi/L)n_i$, $i = x, y, z$, nên không gian \vec{k} bị chia thành từng ô, mỗi ô có thể tích $(2\pi/L)^3$. Mỗi ô này ứng với một trạng thái được xác định bởi 3 số lượng tử (k_x, k_y, k_z). Mỗi trạng thái này có thể chứa 2 electron có spin đối song (trạng thái 2 hạt). Cũng có thể cho rằng mỗi ô trong không gian \vec{k} ứng với 2 trạng thái một hạt (k_x, k_y, k_z, m_s). Ở OK ta có

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_{F0}^2}{2m} = \text{const.} \quad (4.2. 13)$$

Như vậy mặt đẳng năng là một mặt cầu bán kính k_{F0} , gọi là mặt cầu Fermi. Ở nhiệt độ không tuyệt đối tất cả trạng thái trong hình cầu này đều được electron chiếm đầy, ngoài hình cầu các trạng thái hoàn toàn trống. Khi nhiệt độ tăng lên $T > 0$ K thì sẽ có một số electron ở các mức dưới mức Fermi chuyển lên các mức còn trống trên mức Fermi. Nếu xét theo hình cầu Fermi thì điều này ứng với sự chuyển từ các trạng thái trong hình cầu Fermi sang các trạng thái ở ngoài hình cầu Fermi. Để tìm số electron trong một đơn vị thể tích ta dùng công thức

$$n = \int_0^\infty f(E, T) N(E) dE, \quad (4.2. 14)$$

trong đó $N(E)dE$ là số trạng thái trong khoảng năng lượng từ $E \rightarrow E + dE$. $N(E)$ là số trạng thái trong một đơn vị năng lượng và được gọi là mật độ trạng thái. Ta cần tìm $N(E)$.

Nếu xét trong không gian \vec{k} thì mỗi ô thể tích $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$ chứa hai trạng thái một hạt. Vậy mỗi trạng thái một hạt ứng với thể tích $(2\pi)^3/2V$. Khoảng năng lượng từ $E \rightarrow E + dE$ ứng với một lớp cầu giới hạn bởi hai hình cầu đồng tâm bán kính k và $k + dk$. Gọi Z là số trạng thái một hạt trong lớp cầu này. Ta có

$$Z = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dV_k. \quad (4.2. 15)$$

Số trạng thái trong một đơn vị thể tích là

$$z = Z/V = \frac{2}{(2\pi)^3} \int dV_k. \quad (4.2. 16)$$

Đại lượng z trong biểu thức (4.2.16) chính là số trạng thái trong khoảng năng lượng dE . Như vậy

$$N(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int dV_k. \quad (4.2. 17)$$

Tích phân lấy theo thể tích trong không gian \vec{k} giới hạn giữa k và $k + dk$, dV_k chính là thể tích của 1 hình trụ đáy dS , chiều cao dk_n , thẳng góc với dS .

Vậy

$$N(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_S dk_n dS, \quad (4.2. 18)$$

vì $\text{grad}_k E = dE/dk_n$, nên $dk_n = \frac{dE}{dE/dk_n} = \frac{dE}{|\nabla_k E|}$, biểu thức (4.2.18) trở thành

$$N(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_S \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE.$$

$$\text{Vì } |\nabla_k E| = \frac{\hbar^2 k}{m}, \text{ nên } N(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_S \frac{dS}{\hbar^2 k/m}.$$

Vì $\int dS = 4\pi k^2$, nên $N(E) = mk/\pi^2 \hbar^2$. Mà $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, ta tìm được

$$N(E) = \frac{\sqrt{2}\sqrt{m^3}\sqrt{E}}{\pi^2 \hbar^3} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (4.2. 19)$$

Ta dùng biểu thức này để tính năng lượng Fermi.

Trong công thức (4.2.14) nếu chọn cận trên của tích phân là E_F^0 thì hàm phân bố Fermi-Dirac bằng 1.

$$n = \int_0^{E_F(0)} f(E,0) N(E) dE = \int_0^{E_F(0)} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

Tính tích phân này ta được

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (4.2. 20)$$

Ta thử đánh giá giá trị của $E_F(0)$. Mật độ electron trong kim loại thông thường cỡ $n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ thì $E_F(0) = 5 \text{ eV}$.

Ta có thể tính được năng lượng trung bình của electron trong kim loại bằng cách lấy trị trung bình của E

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{E_F(0)} E N(E) dE}{\int_0^{E_F(0)} N(E) dE} = \frac{3}{5} E_F(0) \approx 3 \text{ eV}. \quad (4.2. 21)$$

Về mặt vật lý năng lượng Fermi $E_F(0)$ ứng với vận tốc chuyển động tịnh tiến v_F của các electron ở mức Fermi (vận tốc Fermi)

$$v_F = (2E_F(0)/m)^{1/2}. \quad (4.2. 22)$$

Năng lượng trung bình $\langle E \rangle$ thì ứng với vận tốc hiệu dụng

$$v_{\text{eff}} = (2\langle E \rangle/m)^{1/2}. \quad (4.2. 23)$$

Chuyển động của electron với năng lượng $E_F(0)$ ứng với cổ điển là chuyển động nhiệt ở nhiệt độ T_F và được gọi là nhiệt độ Fermi

$$T_F = E_F(0)/k. \quad (4.2. 24)$$

Phép tính cho thấy, T_F cỡ 10^4 K, v_F cỡ 10^8 cm/s.

Năng lượng Fermi ở nhiệt độ T được tính theo biểu thức

$$E_F = E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (4.2. 25)$$

Ta thấy năng lượng Fermi ở nhiệt độ T phụ thuộc yếu vào nhiệt độ, nên thường ở những nhiệt độ không cao lắm ta thường cho $E_F(0) \approx E_F(T)$ và cùng được gọi chung là năng lượng Fermi.

4.2.2.3 Nhiệt dung riêng của kim loại

Vì trong kim loại có electron dẫn nên nhiệt dung của kim loại gồm 2 phần: phần do dao động mạng và phần do electron. Nhiệt dung do dao động mạng tuân theo các quy luật đã khảo sát ở Chương 2. Ở đây ta sẽ tìm nhiệt dung do phần đóng góp của electron dẫn trong kim loại.

Ta biết rằng các electron trong kim loại phân bố trên các mức có năng lượng từ thấp đến cao, nên khi cung cấp cho kim loại một lượng năng lượng là kT thì chỉ có những electron ở lân cận mức Fermi một khoảng kT mới bị kích thích, nghĩa là nhận được năng lượng và tham gia vào nhiệt dung (chứ không phải toàn bộ electron đều nhận được năng lượng kT như lý thuyết cổ điển).

Ta tìm số electron này. Gọi N là số electron trong kim loại thì trong khoảng $0 \rightarrow E_F(0)$ có $N/2$ mức. Khoảng cách giữa các mức là $\Delta E = E_F(0)/(N/2) = 2E_F(0)/N$. Số mức trong khoảng năng lượng kT là

$$(kT/\Delta E) = \frac{NkT}{2E_F(0)} = \frac{N}{2} \frac{T}{T_F}.$$

Số electron ở trong các mức này là

$$\Delta N = 2NT/2T_F = NT/T_F.$$

Năng lượng tổng cộng mà các electron này nhận được là

$$NT/T_F kT = Nk(T^2/T_F) .$$

Nhiệt dung của các electron này là

$$(C_V)_e = 2NkT/T_F = \gamma T. \quad (4.2.26)$$

Ở nhiệt độ phòng $T_F \approx 10^4$ và $T \approx 10^2$ nên $(C_V)_e \approx 10^{-2} Nk \ll 3Nk$.

Vậy, ở nhiệt độ cao thì

$$(C_V)_{KL} \approx 3Nk. \quad (4.2. 26)$$

Ở nhiệt độ thấp

$$(C_V)_{KL} \approx bT^3 + \gamma T. \quad (4.2. 27)$$

Bây giờ ta tìm nhiệt dung của khí electron một cách định lượng hơn bằng cách dùng hàm phân bố Fermi-Dirac.

Ở nhiệt độ $T > 0$ K, năng lượng của electron là

$$E_T = \int_0^\infty f(E, T) EN(E) dE. \quad (4.2.28)$$

Nhiệt dung riêng đẳng tích của electron là

$$C_{el} = \frac{\partial E_T}{\partial T} = \int_0^\infty \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} EN(E) dE. \quad (4.2.29)$$

Ta tính hệ thức này như sau:

Số electron trong kim loại có thể tích V là một đại lượng không đổi theo nhiệt độ

$$N = \int_0^\infty f(E, T) VN(E) dE. \quad (4.2.30)$$

Nhân 2 vế (4.2.30) cho E_F rồi lấy đạo hàm theo T ta được

$$E_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^\infty \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} \cdot E_F V \cdot N(E) dE = 0. \quad (4.2.31)$$

Trừ hai biểu thức (4.2.29) và (4.2.31) vế theo vế ta được

$$C_{el} = \int_0^\infty \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} (E - E_F) VN(E) dE. \quad (4.2.32)$$

Đạo hàm của hàm f theo T bằng

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \cdot \frac{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}{(e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1)^2}.$$

Đặt $x = (E - E_F)/k_B T$, biểu thức (4.2.32) trở thành

$$C_{el} = VN(E_F)(k_B T) \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (4.2.33)$$

trong đó $N(E_F)$ là mật độ trạng thái ứng với các electron. Từ (4.2.19) ta có

$$N(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E_F^{3/2}}{E_F}.$$

Xem $E_F(T) \approx E_F(0)$ và thay biểu thức của $E_F(0)$ từ (4.2.20), ta được

$$N(E_F) = \frac{3n}{2E_F}. \quad (4.2.34)$$

Cận dưới tích phân trong (4.2.33) có thể lấy bằng $-\infty$, và tích phân ấy trở thành

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \pi^2 / 3.$$

Từ đó (4.2.33) trở thành

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 n V k_B \frac{T}{T_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (4.2.35)$$

Như vậy, nhiệt dung của electron dẫn tỉ lệ bậc nhất với nhiệt độ khi nhiệt độ thấp.

4.3 PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC BOLTZMANN VÀ ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA KIM LOẠI

4.3.1 PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC BOLTZMANN

Các hiện tượng vật lý gây ra do sự dịch chuyển của các phần tử mang điện dưới tác dụng của trường ngoài và nội trường bên trong tinh thể thì được gọi là các hiện tượng chuyển. Các hiện tượng này cũng có thể được gây ra do sự chênh lệch nhiệt độ giữa các phần khác nhau trong tinh thể. Có thể kể ra một số hiện tượng chuyển như: sự dẫn điện và sự dẫn nhiệt, các hiện tượng Galvanic từ, nhiệt từ, nhiệt điện, các hiệu ứng quang điện và quang từ. Để mô tả các hiện tượng động học trong tinh thể ta cần phải nghiên cứu sự chuyển động của các hạt mang điện dưới tác dụng của trường ngoài. Để có được một biểu thức chính xác của các đại lượng mô tả các hiện tượng động học ta phải xét vai trò của các hạt mang điện ở các trạng thái khác nhau. Phương pháp lý thuyết để mô tả các hiện tượng động học là phương pháp phương trình động học Boltzmann. Phương pháp này mô tả sự biến đổi trạng thái của hạt do tác dụng của nhiều yếu tố khác nhau. Ta giới hạn khảo sát trường hợp trường ngoài bé, lúc đó nồng độ của electron không thay đổi mà chỉ có hàm phân bố thay đổi dưới tác dụng của trường ngoài.

Hàm phân bố trạng thái electron trong tinh thể phụ thuộc vào toạ độ \vec{r} , xung lượng \vec{k} và thời gian t . Nếu tinh thể được đặt trong trường ngoài thì hàm phân bố trạng thái sẽ thay đổi theo thời gian như sau

$$\frac{d}{dt}f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\nabla_{\vec{r}} f \cdot \vec{v}) + \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\vec{k}} f \cdot \vec{F}), \quad (4.3.1)$$

trong đó $\vec{v} = \frac{d}{dt} \vec{r}$ và $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$.

Khi đã đạt được trạng thái ổn định thì hàm phân bố không đổi theo thời gian: $\frac{d}{dt} f = 0$,

nên
$$-\frac{\partial f}{\partial t} = (\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f). \quad (4.3.2)$$

Phương trình (4.3.2) chỉ sự thay đổi hàm phân bố theo thời gian tại mỗi điểm trong không gian pha (\vec{r}, \vec{k}) do chuyển động của hạt trong không gian thông thường và không gian vector sóng. Lực \vec{F} được xác định bởi trường ngoài và các yếu tố gây nên sự phá huỷ tính lý tưởng của trường mạng như các khuyết tật, các nguyên tử và ion tạp chất, các dao động nhiệt của mạng tinh thể. Ta coi lực \vec{F} gồm hai thành phần: một thành phần do trường ngoài ký hiệu là \vec{F}_e (ngoại lực), một thành phần do sự sai hỏng tính tuần hoàn của mạng ký hiệu là \vec{F}_i (nội lực). Hai thành phần lực này có tác dụng ngược nhau. Ngoại lực làm cho các hạt mang điện chuyển động có hướng, trong lúc nội lực làm thay đổi vận tốc và chuẩn xung lượng của hạt do sự va chạm của chúng với các tâm tạp chất, các khuyết tật hoặc với dao động mạng.

Như vậy, phương trình (4.3.2) có thể viết lại như sau

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = (\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_i \cdot \nabla_{\vec{k}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_e \cdot \nabla_{\vec{k}} f). \quad (4.3.3)$$

Ta ký hiệu sự thay đổi hàm phân bố do tác dụng của trường ngoài là $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_e$. Ta có

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_e = (\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_e \cdot \nabla_{\vec{k}} f). \quad (4.3.4)$$

Số hạng này được gọi là thành phần trường của phương trình động học Boltzmann. Sự thay đổi hàm phân bố do tác dụng của các va chạm được ký hiệu là $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$. Ta có

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_i \cdot \nabla_{\vec{k}} f). \quad (4.3.4)$$

Thành phần này được gọi là tích phân va chạm (tán xạ). Như vậy sự thay đổi của hàm phân bố theo thời gian gồm hai số hạng:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_e + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c. \quad (4.3.5)$$

Số hạng va chạm được tính theo phương pháp thống kê như sau:

Giả sử rằng do va chạm, hạt chuyển từ trạng thái (\vec{r}, \vec{k}) sang trạng thái (\vec{r}', \vec{k}') . Gọi xác suất chuyển trạng thái của hạt trong một đơn vị thời gian là $w(\vec{k}, \vec{k}')$. Ta xét hai phần tử thể tích dV_k và $dV_{k'}$ bao quanh hai điểm \vec{k} và \vec{k}' . Như đã biết số trạng thái một hạt trong mỗi phần tử thể tích ấy là $dV_k/(4\pi^3)$ và $dV_{k'}/(4\pi^3)$. Số trạng thái bị chiếm là $f(\vec{r}, \vec{k})dV_k/(4\pi^3)$ và $f(\vec{r}, \vec{k}')dV_{k'}/(4\pi^3)$, còn số trạng thái còn trống là $[1 - f(\vec{r}, \vec{k})dV_k/(4\pi^3)]$ và $[1 - f(\vec{r}, \vec{k}')dV_{k'}/(4\pi^3)]$. Do va chạm, electron chuyển từ dV_k sang $dV_{k'}$ và ngược lại. Số dịch chuyển được xác định bởi xác suất $w(\vec{k}, \vec{k}')$. Do sự chuyển hạt từ dV_k sang $dV_{k'}$ (chuyển thuận) và từ $dV_{k'}$ sang dV_k (chuyển nghịch), số trạng thái bị chiếm trong khoảng thời gian dt thay đổi một lượng

$$\begin{aligned} & -dt \left\{ w(\vec{k}, \vec{k}') \frac{dV_k}{4\pi^3} f(\vec{r}, \vec{k}) [1 - f(\vec{r}, \vec{k}')] \frac{dV_{k'}}{4\pi^3} \right\} + \\ & + dt \left\{ w(\vec{k}', \vec{k}) \frac{dV_{k'}}{4\pi^3} f(\vec{r}, \vec{k}') [1 - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{dV_k}{4\pi^3} \right\}. \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Số hạng đầu chỉ sự giảm mật độ hạt trong phần tử thể tích dV_k do sự chuyển hạt sang $dV_{k'}$, số hạng thứ hai chỉ sự giảm của mật độ hạt trong phần tử thể tích $dV_{k'}$ do sự chuyển hạt sang phần tử thể tích dV_k .

Sự thay đổi số trạng thái bị chiếm trong thời gian dt trong toàn bộ miền biến thiên của \vec{k}' là

$$dt \frac{dV_k}{4\pi^3} \int_{V_k} \left\{ w(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}') [1 - f(\vec{r}, \vec{k})] - w(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{r}, \vec{k}) [1 - f(\vec{r}, \vec{k}')] \right\} \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}. \quad (4.3.7)$$

Mặt khác số các trạng thái bị chiếm tại mỗi thời điểm bằng $f(\vec{r}, \vec{k})dV_k/4\pi^3$ và sự thay đổi của nó trong thời gian dt do va chạm có thể viết dưới dạng

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c dt \frac{dV_k}{4\pi^3}. \quad (4.3.8)$$

So sánh (4.3.7) và (4.3.8) ta được

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c &= -\frac{1}{\hbar} (\vec{F}_i, \nabla_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k})) = \\ &= \int_{V_k} \left\{ w(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}') [1 - f(\vec{r}, \vec{k})] - w(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{r}, \vec{k}) [1 - f(\vec{r}, \vec{k}')] \right\} \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}, \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \int_{V_k} \left[w(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}') - w(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{r}, \vec{k}) \right] - \left[w(\vec{k}', \vec{k}) - w(\vec{k}, \vec{k}') \right] f(\vec{r}, \vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}') \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}. \quad (4.3.9)$$

Trong trường hợp xác suất chuyển thuận và nghịch bằng nhau

$$w(\vec{k}, \vec{k}') = w(\vec{k}', \vec{k})$$

thì biểu thức (4.3.9) trở thành đơn giản hơn

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \int_{V_k} w(\vec{k}', \vec{k}) [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}. \quad (4.3.10)$$

Cuối cùng (4.3.5) trở thành

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = -(\vec{v}, \nabla_{\vec{r}} f) - \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_e, \nabla_{\vec{k}} f) + \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}. \quad (4.3.11)$$

Phương trình (4.3.11) được gọi là phương trình động học Boltzmann.

Ở trạng thái dừng $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, và phương trình động học có dạng

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_e = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c,$$

hay

$$(\vec{v}, \nabla_{\vec{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_e, \nabla_{\vec{k}} f) = \int_{V_k} w(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] \frac{dV_{k'}}{4\pi^3}. \quad (4.3.12)$$

4.3.2 PHƯƠNG PHÁP GẦN ĐÚNG THỜI GIAN HỒI PHỤC

Để giải phương trình động học trong trường hợp tổng quát ta áp dụng một phương pháp gọi là phương pháp gần đúng thời gian hồi phục. Giả sử tại một thời điểm nào đó trường ngoài bị ngắt đi thì thành phần trường trong phương trình động học bằng không. Lúc đó, phương trình động học trở thành

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (4.3.13)$$

Tại thời điểm ngắt trường hệ hạt ở trạng thái dừng không cân bằng. Sau khi trường bị ngắt thì quá trình va chạm sẽ đưa hệ trở về trạng thái cân bằng đặc trưng bởi hàm phân

bổ $f_0(\vec{r}, \vec{k})$. Nói cách khác sự va chạm làm phục hồi trạng thái cân bằng bị phá huỷ bởi trường ngoài. Tốc độ của sự hồi phục tỉ lệ với độ lệch $[f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})]$ khỏi cân bằng

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})}, \quad (4.3.14)$$

trong đó f_0 là hàm phân bố ở trạng thái cân bằng, f là hàm phân bố ở trạng thái không cân bằng, $1/\tau(\vec{k})$ là hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào \vec{k} và \vec{r} nhưng sau này ta chỉ xét sự phụ thuộc của t vào \vec{k} .

Đại lượng $t(\vec{k})$ được gọi là thời gian hồi phục. Hàm phân bố f có thể viết dưới dạng khai triển sau:

$$f(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(\vec{r}, \vec{k}) + f_1(\vec{r}, \vec{k}) + \dots, \quad (4.3.15)$$

trong đó f_0 là hàm phân bố cân bằng (khi chưa có trường ngoài), f_1 độ lệch của hàm phân bố ra khỏi cân bằng khi có trường ngoài. Từ (4.3.14) và (4.3.15) ta được

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{f_1}{\tau}. \quad (4.3.16)$$

Mặt khác hàm phân bố f cũng có thể viết dưới dạng khai triển khác như sau

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \alpha \frac{\partial f}{\partial E} + \dots \quad (4.3.17)$$

Ở đây để đơn giản ta không xét sự phụ thuộc của f theo \vec{r} . So sánh khai triển này với khai triển ở (4.3.15), ta được

$$\alpha \frac{\partial f}{\partial E} = f_1(\vec{k}). \quad (4.3.18)$$

Thành phần $f_1(\vec{k})$ có thể viết như sau:

$$f_1(\vec{k}) = -C(E) \lambda(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (4.3.19)$$

trong đó $C(E)$ và $\lambda(\vec{k})$ là những hàm cần xác định.

Phương trình động học bây giờ có dạng:

$$(\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\vec{F}_e \cdot \nabla_{\vec{k}} f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f_1}{\tau} = \frac{C(E) \lambda(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (4.3.20)$$

Vì ta đã xét trường hợp hàm phân bố f không phụ thuộc \vec{r} nên trong (4.3.20), ta có $(\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f) = 0$. Giả sử trường ngoài bé thì $f_1 \ll f_0$ thì với độ chính xác đến số hạng bậc 1 ta có

$$\nabla_{\vec{k}} f \approx \nabla_{\vec{k}} f_o = \frac{\partial f_o}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_o}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}},$$

mà $E = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m^*,$

nên (4.3.20) trở thành

$$\frac{1}{\hbar} \left(\vec{F}_e \cdot \frac{\partial f_o}{\partial E} \cdot \frac{\hbar^2 \vec{k}}{m^*} \right) = \frac{C(E) \lambda(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \frac{\partial f_o}{\partial E},$$

hay $\frac{e\hbar}{m^*} \vec{\epsilon} \cdot \vec{k} \frac{\partial f_o}{\partial E} = \frac{C(E) \lambda(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \frac{\partial f_o}{\partial E}.$

Từ đây, ta suy ra

$$\lambda(\vec{k}) = \vec{k} \quad \text{và} \quad C(E) = (e\hbar/m^*) \tau \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$$

Như vậy, hàm phân bố bây giờ có dạng

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) - (e\hbar/m^*) \tau \vec{k} \cdot \vec{\epsilon} \vec{k} \frac{\partial f_o}{\partial E}.$$

Bây giờ ta tìm biểu thức của độ dẫn điện của vật rắn nói chung và kim loại nói riêng. Mật độ dòng điện được tính theo công thức

$$\vec{j} = en\vec{v} = e \int \vec{v} f(\vec{k}) N(E) dE, \quad (4.3.22)$$

trong đó ta đã áp dụng công thức của mật độ trạng thái (4.2.14).

Vì $\vec{v} = \hbar \vec{k} / m^*$ và $N(E) dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_k dV_k$, với dV_k là yếu tố thể tích trong không gian \vec{k} , nên, biểu thức (4.3.22) trở thành

$$\vec{j} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_k \frac{\hbar}{m^*} \vec{k} \cdot f(\vec{k}) dV_k. \quad (4.3.23)$$

Thay (4.3.21) vào (4.3.23), ta được

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \frac{\hbar}{m^*} \int_k \vec{k} [f_o(\vec{k}) - \frac{e\hbar}{m^*} \tau(\vec{k}) \vec{\epsilon} \cdot \vec{k} \frac{\partial f_o}{\partial E}] dV_k. \quad (4.3.24)$$

Vì khi chưa có trường: $\int_k \vec{k} f_o(\vec{k}) dV_k = 0$. Để ý rằng

$$\frac{\partial f_o}{\partial E} = \frac{\partial f_o}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial E} \quad \text{và} \quad \frac{\partial k}{\partial E} = \frac{m^*}{\hbar^2 k}$$

biểu thức (4.3.24) trở thành

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \frac{\tau_k}{k} \vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{\varepsilon}) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dV_k. \quad (4.3.25)$$

Nếu viết các thành phần của \vec{j} theo 3 trục của toạ độ Descartes, ta được

$$j_x = \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \frac{\tau_k}{k} k_x (k_x \varepsilon_x + k_y \varepsilon_y + k_z \varepsilon_z) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dV_k,$$

$$j_y = \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \frac{\tau_k}{k} k_y (k_x \varepsilon_x + k_y \varepsilon_y + k_z \varepsilon_z) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dV_k,$$

$$j_z = \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \frac{\tau_k}{k} k_z (k_x \varepsilon_x + k_y \varepsilon_y + k_z \varepsilon_z) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dV_k.$$

Hay

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{xx} \varepsilon_x + \sigma_{xy} \varepsilon_y + \sigma_{xz} \varepsilon_z \\ j_y &= \sigma_{yx} \varepsilon_x + \sigma_{yy} \varepsilon_y + \sigma_{yz} \varepsilon_z \\ j_z &= \sigma_{zx} \varepsilon_x + \sigma_{zy} \varepsilon_y + \sigma_{zz} \varepsilon_z, \end{aligned} \quad (4.3.26)$$

trong đó ta đã đặt

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \frac{\tau_k}{k} (k_\alpha k_\beta) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dV_k \quad (4.3.27)$$

là tenxơ độ dẫn điện của tinh thể chất rắn. α, β lấy các giá trị x, y, z.

Trong trường hợp kim loại, mặt Fermi là mặt cầu nên chỉ có các thành phần của σ ở trên đường chéo chính khác không, các thành phần còn lại đều bằng không:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma.$$

Bây giờ ta tìm biểu thức của σ

Dùng hệ toạ độ cầu: $dV_k = k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi$, $k_x = k \sin \theta \cos \phi$ thì

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma &= \frac{e^2}{4\pi^3 m^*} \int \tau_k \frac{k^2}{k} \sin^2 \theta \cos^2 \phi \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) k^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 m^*} \int \tau_k k^3 \left(-\frac{\partial f_o}{\partial k}\right) dk \int \sin^3 \theta d\theta \int \cos^2 \phi d\phi. \end{aligned}$$

Vì

$$\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = 4/3 ; \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \pi ;$$

$$\int_0^\infty \tau_k k^3 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial k} \right) dk = \int_0^\infty \tau_k k^3 \delta(k - k_F) dk = \tau(k_F) k_F^3$$

Biểu thức của độ dẫn điện trở thành

$$\sigma = \frac{e^2 \tau(k_F)}{4\pi^3 m^*} \frac{4\pi}{3} k_F^3.$$

Vì $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

nên
$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m^*}. \quad (4.3.28)$$

Từ (4.3.28) ta thấy rằng, theo lý thuyết lượng tử chỉ những electron nằm ở trên mặt Fermi hoặc lân cận mức Fermi mới có thể chuyển lên các trạng thái cao hơn để trở thành electron tự do và tham gia vào quá trình dẫn điện khi có tác dụng của điện trường ngoài. Ta thấy biểu thức (4.3.28) có dạng giống như (4.1.8) trong trường hợp cổ điển. Tuy nhiên trong biểu thức cổ điển τ được xác định bởi vận tốc chuyển động nhiệt: $\tau = l/u$, trong đó l là quãng đường tự do trung bình giữa hai lần va chạm, u là vận tốc chuyển động nhiệt $u = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ nên $\sigma_{\text{cổ điển}} \propto 1/\sqrt{T}$. Trong lúc đó, theo lý thuyết lượng tử τ_F ở công thức (4.3.28) là thời gian đặc trưng cho quá trình tán xạ của các electron ở lân cận mức Fermi. Tính toán lý thuyết cho thấy $\tau_F \propto T_D/T^\gamma$. Trong đó T_D là nhiệt độ Debye, γ là số nguyên.

Ở nhiệt độ cao: $T \gg T_D$ thì $\gamma = 1$, nên $\sigma \sim 1/T$

Ở nhiệt độ thấp: $T \ll T_D$ thì $\gamma = 5$, nên $\sigma \sim 1/T^5$.

Các kết quả do lý thuyết lượng tử mang lại hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm.

BÀI TẬP CHƯƠNG IV

1. Nồng độ electron tự do trong kim loại Natri ở OK là $2,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Xác định nhiệt độ Fermi và vận tốc của electron ở mức Fermi.
2. Tỷ số độ dẫn điện của Bạc và Đồng ở cùng nhiệt độ là 6,12/5,76. Tính tỷ số độ linh động của electron trong 2 kim loại này, cho biết mỗi nguyên tử chỉ cho một electron tự do.
3. Giả sử $E = \mu_0 + \delta$, chứng minh rằng với bất kỳ δ , ta có $f(\delta) = 1 - f(-\delta)$, trong đó $f(\delta)$ chỉ hàm phân bố Fermi-Dirac khi $E = \mu_0 + \delta$, tương tự đối với $f(-\delta)$.
4. Tìm xác suất để ở nhiệt độ phòng ($kT = 0,025 \text{ eV}$) electron chiếm các trạng thái ở cách mức Fermi một khoảng 0,1 eV về phía trên và phía dưới.

5. Chứng minh rằng $\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = -1$, với f là hàm phân bố Fermi-Dirac.
6. Chứng tỏ rằng đối với mạng vuông hai chiều đơn giản, động năng của các electron tự do ở góc vùng Brillouin thứ nhất lớn hơn hai lần ở giữa các mặt bên của vùng.

SỰ DẪN ĐIỆN CỦA BÁN DẪN

5.1 CÁC ĐẶC TRƯNG TỔNG QUÁT CỦA BÁN DẪN

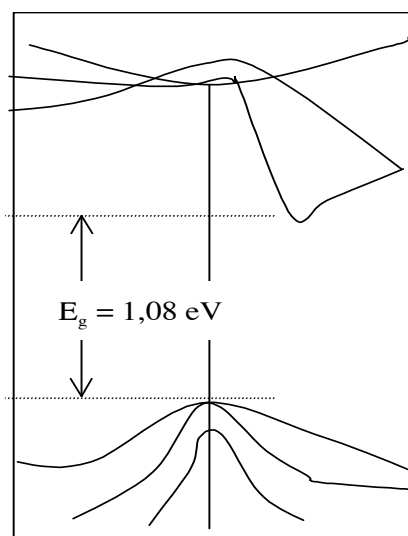
Như đã khảo sát ở chương III, theo quan điểm của lý thuyết vùng năng lượng thì ở 0K chất bán dẫn có vùng hoá trị hoàn toàn bị chiếm đầy và vùng dẫn hoàn toàn trống. Bề rộng của vùng cấm có giá trị không lớn lắm và phụ thuộc vào cấu tạo của từng loại bán dẫn. Khi bán dẫn ở nhiệt độ $T > 0K$ thì các electron ở các mức trên của vùng hoá trị có thể nhận được năng lượng $kT > E_g$, nên có thể nhảy lên vùng dẫn và trở thành electron tự do và sẵn sàng tham gia vào việc dẫn điện. Số electron tạo nên do cơ chế này phụ thuộc rất mạnh vào bề rộng vùng cấm. Ngoài ra, có thể nói rằng đối với bán dẫn điều quan trọng nhất là sự phụ thuộc rất nhạy của các tính chất điện vào điều kiện ngoài: điện trường, từ trường, ánh sáng, nhiệt độ...

Xét về mặt giá trị của độ dẫn thì bán dẫn có giá trị của điện trở suất trung gian giữa kim loại và điện môi. Điện trở suất của kim loại ở trong khoảng 10^{-8} đến $10^{-6} \Omega m$. Điện trở suất của bán dẫn nằm trong khoảng 10^{-4} đến $10^{10} \Omega m$ (chẳng hạn Ge có điện trở suất trong khoảng $5 \cdot 10^{-6}$ đến $0,047 \Omega m$, CdS có điện trở suất từ 10^{-5} đến $10^{10} \Omega m$). Các vật liệu có điện trở suất lớn hơn $10^8 \Omega m$ được gọi là điện môi (ví dụ: mica có điện trở suất từ $10^{11} - 10^{14} \Omega m$, thuỷ tinh có điện trở suất từ $10^6 - 10^{13} \Omega m$). Khác với kim loại mà độ dẫn điện phụ thuộc vào nghịch đảo của nhiệt độ, chất bán dẫn có độ dẫn phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm mũ $\sigma \sim \exp(-\alpha/k_B T)$, trong đó α là một hằng số. Tuy nhiên trong một miền nào đó của nhiệt độ, điện trở của bán dẫn có thể tăng khi nhiệt độ tăng. Ta chỉ giới hạn trong việc khảo sát bán dẫn rắn^(*) có cấu trúc tinh thể. Cho đến nay người ta đã tìm ra hàng loạt bán dẫn tinh thể nguyên chất và hợp chất. Những thông số đặc trưng của chúng nằm trong một khoảng rất rộng, phù hợp với các mục đích kỹ thuật khác nhau. Ngoài ra bằng cách pha thêm tạp chất hoặc thay đổi các điều kiện vật lý ta có thể thu được các bán dẫn hoàn toàn mới.

Các bán dẫn nguyên chất thông thường là Silicium (Si), Germanium (Ge), thiếc xám (Se- α), Tellure (Te), Selenium (Se)... Ge và Si là hai bán dẫn thông dụng nhất. Chúng có cấu trúc tinh thể loại kim cương. Bề rộng vùng cấm của Si là 1,08 eV, Ge là 0,66 eV. Hình 5.1.1 chỉ cấu trúc vùng năng lượng của hai bán dẫn này. Bán dẫn hợp chất được cấu tạo từ một số nguyên tố khác nhau. Loại bán dẫn này có tính năng vô cùng rộng rãi và đã đáp ứng được những yêu cầu của khoa học công nghệ hiện đại. Đặc biệt thông dụng nhất là các hợp chất của nhóm III & V (bán dẫn $A^{III}B^V$), nhóm II & VI (bán dẫn $A^{II}B^{VI}$). Những hợp chất này có bề rộng vùng cấm nằm trong một khoảng rất rộng, độ linh động của các hạt mang điện có thể có giá trị rất lớn, nhờ đó có thể chế tạo của linh kiện bán dẫn mới đáp ứng cho nền kỹ thuật hiện nay. Bán dẫn hợp chất $A^{III}B^V$ có cấu

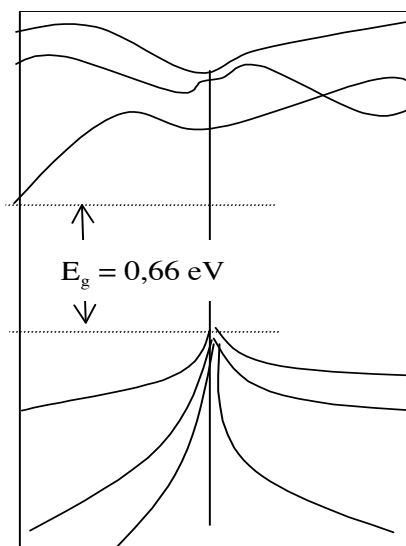
^(*) Gần đây thực nghiệm và lý thuyết đã chứng minh được rằng một số chất lỏng và chất rắn vô định hình cũng có tính chất bán dẫn điện (Vũ Đình Cự, Vật lý chất rắn, NXB "Khoa học & Kỹ thuật", Hà Nội, 1997, t. 316)

trúc tinh thể lập phương kiểu kim cương nhưng với hai loại nguyên tử, có liên kết đồng hoá trị (Hình 5.1.2)



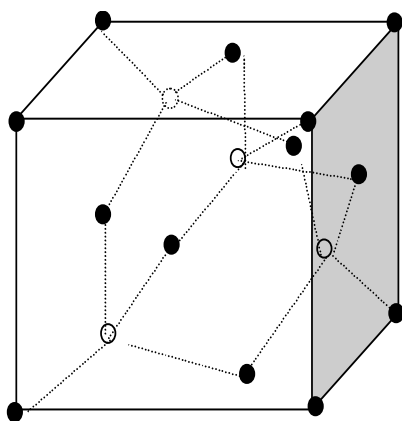
[111] \vec{k} (0,0,0) [100]

Hình 5.1.1a: Cấu trúc vùng của Si

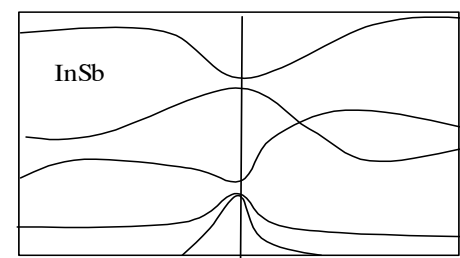
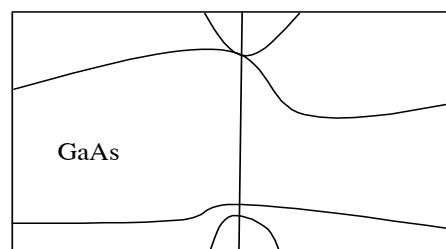


[114] \vec{k} (0,0,0) [100]

Hình 5.1.1b: Cấu trúc tinh thể của Ge



Hình 5.1.2 a: Cấu trúc tinh thể của bán dẫn hợp chất $A^{III}B^V$ (○ : A; ●: B)



Hình 5.1.2 b: Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn InSb và GaAs

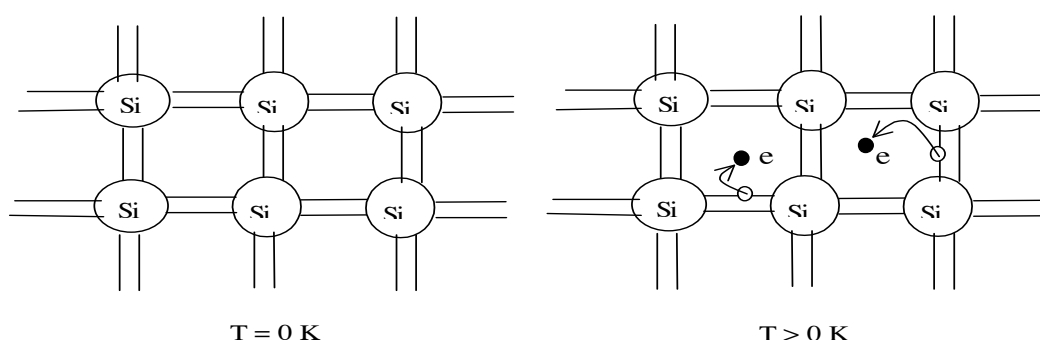
5.2 BÁN DẪN THUẦN

5.2.1 CẤU TẠO CỦA BÁN DẪN THUẦN

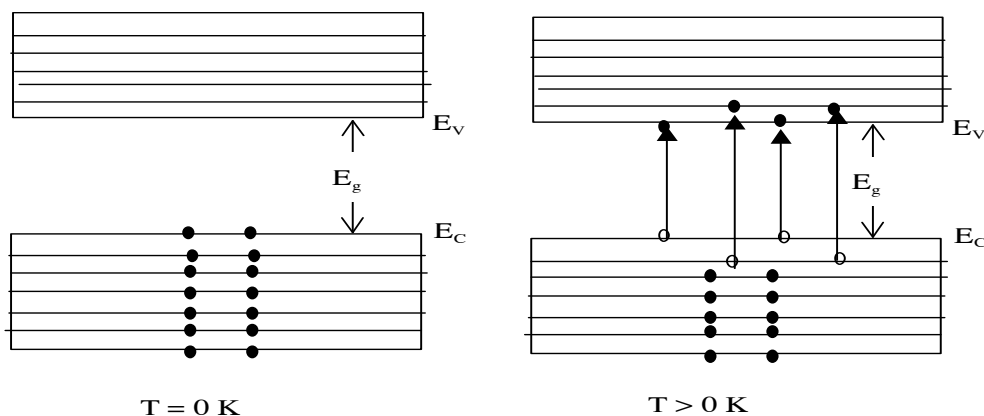
Các chất bán dẫn không chứa tạp chất và có một số lượng không đáng kể các khuyết tật hoặc sai hỏng về mặt tinh thể thì gọi là bán dẫn thuần. Bán dẫn thuần bao gồm các đơn

chất như Ge, Si, Se, Te, ... và các hợp chất như GaAs (gallium arsenide), InAs (indium arsenide), InSb (indium antimonide), SiC (silicon carbide).... Ta lấy chất bán dẫn Silic làm ví dụ. Si thuộc phân nhóm IV của bảng phân loại tuần hoàn. Mỗi nguyên tử Si có cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ và như vậy có 4 electron ở ngoài cùng. Liên kết giữa các nguyên tử Si trong mạng tinh thể (có cấu trúc kim cương) là liên kết cộng hoá trị. Các nguyên tử lân cận nhau góp chung 4 electron để tạo nên liên kết bền vững. Khi nhiệt độ của tinh thể đủ nhỏ sao cho các electron hoá trị không thể tách ra khỏi liên kết để trở thành electron tự do thì tinh thể là một chất cách điện. Về mặt vùng năng lượng, điều này ứng với vùng hoá trị hoàn toàn bị chiếm đầy, vùng dẫn hoàn toàn còn trống. Khi nhiệt độ của tinh thể tăng lên sao cho có 1 số electron trong các liên kết nhận đủ năng lượng và đủ sức để thắng năng lượng liên kết chúng trong nguyên tử, chúng sẽ tách ra khỏi liên kết và trở thành electron tự do có thể dịch chuyển trong toàn bộ mạng tinh thể.

Về mặt cấu trúc vùng điều này ứng với sự chuyển electron từ vùng hoá trị lên vùng dẫn. Ở vùng dẫn bây giờ có một số electron tự do, còn ở vùng hoá trị có các lỗ trống. Do các hạt mang điện tự do nên khi tinh thể sẽ xuất hiện dòng điện khi được đặt trong một điện trường. Nếu nhiệt độ tăng thì số liên kết bị phá vỡ càng tăng dẫn đến nồng độ hạt mang điện tăng lên, do đó điện dẫn suất của bán dẫn tăng theo nhiệt độ. Hình 5.2.1 chỉ cấu tạo của bán dẫn Si về mặt liên kết hoá học cũng về cấu trúc vùng.



Hình 5.2.1 a: Mô hình liên kết hoá trị của bán dẫn thuần Si



Hình 5.2.1b: Sự tạo nên electron tự do trong bán dẫn thuần theo lý thuyết vùng năng lượng

Nếu bề rộng vùng cấm càng nhỏ và nhiệt độ càng cao thì số electron từ vùng hóa trị chuyển lên vùng dẫn càng nhiều, do đó độ dẫn của bán dẫn tăng lên. Ví dụ, bán dẫn thuần Ge có $E_g = 0.66 \text{ eV}$, nồng độ electron dẫn ở nhiệt độ phòng cỡ 10^{19} m^{-3} và điện trở suất cỡ $0,48 \text{ W.m}$. Trong khi đó với cùng một điều kiện thì kim cương ($E_g = 5,2 \text{ eV}$) có nồng độ electron dẫn cỡ 10^4 m^{-3} và điện trở suất cỡ 10^8 W.m . Khi nhiệt độ tăng lên đến 600K thì nồng độ electron dẫn ở kim cương tăng lên nhiều bậc độ lớn do đó điện trở suất trở nên thấp hơn nhiều so với khi ở nhiệt độ phòng. Về độ dẫn điện của bán dẫn thuần, cần lưu ý hai điểm sau:

(i) Độ dẫn của bán dẫn thuần là độ dẫn kích thích. Sự dẫn điện chỉ xảy ra khi có các yếu tố bên ngoài như nhiệt độ, ánh sáng...

(ii) Sự phân chia vật rắn thành bán dẫn và điện môi rất tương đối và phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Kim cương là điện môi ở nhiệt độ phòng nhưng lại là bán dẫn ở nhiệt độ cao hơn.

5.2.2 KHÁI NIỆM LỖ TRỐNG

Ở nhiệt độ $T > 0\text{K}$, electron nhận được 1 năng lượng $k_B T$ và bắt đầu dịch chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn nếu $k_B T > E_g$ và trở thành electron tự do. Ở trong vùng hóa trị, việc electron chuyển lên vùng dẫn sẽ để lại một chỗ trống ở vùng hóa trị. Lỗ hổng này được gọi là lỗ trống (hole). Ta khảo sát chi tiết khái niệm này:

Khi các mức năng lượng ở vùng hóa trị hoàn toàn bị electron chiếm đầy thì tổng vận tốc của các electron ở vùng hóa trị $\sum_i \vec{v}_i = 0$. Bây giờ ta giả sử có 1 electron (gọi là electron thứ k) chuyển khỏi vùng hóa trị và để lại đó một lỗ trống (hình 5.2.2). Lúc đó

$$\sum_{i \neq k} \vec{v}_i + \vec{v}_k = 0,$$

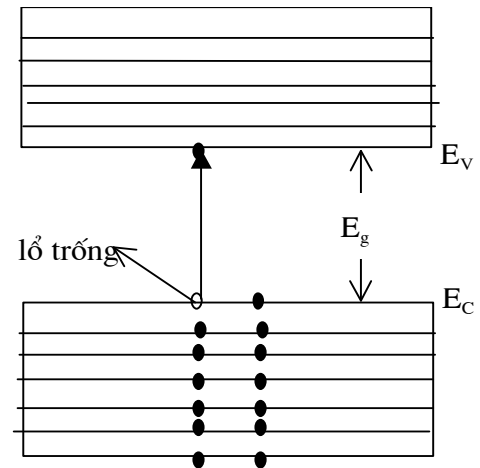
hay

$$\sum_{i \neq k} \vec{v}_i = -\vec{v}_k.$$

Dòng điện do các electron còn lại trong vùng hóa trị gây ra là

$$(-e) \sum_{i \neq k} \vec{v}_i = -e(-\vec{v}_k) = e \vec{v}_k.$$

Dòng điện này tương đương với dòng điện do hạt mang điện có điện tích $+e$ gây ra. Vậy lỗ trống ở vùng hóa trị tương đương với một hạt mang điện có điện tích $+e$. Sau này ta ký hiệu lỗ trống là (h). Lỗ trống có khối lượng hiệu dụng dương trong lúc electron có khối lượng hiệu dụng âm (xét ở đỉnh vùng hóa trị).



Hình 5. 2.2: Sơ đồ minh họa việc tạo thành lỗ trống

5.2.3 ĐỘ DẪN ĐIỆN THUẦN

5.2.3.1 Cơ chế dẫn điện

Trong bán dẫn thuần các electron và lỗ trống đều tham gia vào quá trình dẫn điện và có vai trò như nhau. Ta xét dòng điện theo một phương x bất kỳ (cùng phương với phương của điện trường ngoài)

Mật độ dòng điện trong bán dẫn thuần là

$$\mathbf{j}_x = n_e e \mathbf{v}_{ex} + n_h e \mathbf{v}_{hx} \quad (5.2.1)$$

trong đó $e_h = -e > 0$.

Thay $v_{ex} = \mu_e E_x$ và $v_{hx} = \mu_h E_x$ vào (5.2.1) ta được

$$\mathbf{j}_x = \sigma \mathbf{E}_x \quad (5.2.2)$$

với

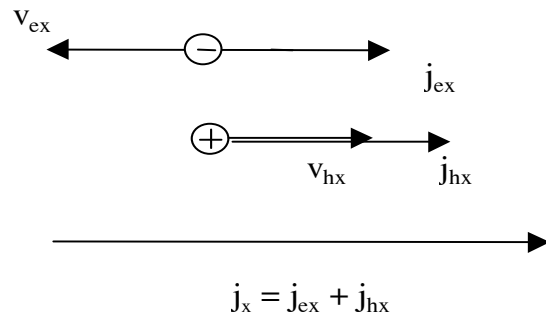
$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h \cdot e_h \cdot \mu_h \quad (5.2.3)$$

trong đó μ_e và μ_h lần lượt là độ linh động của electron và lỗ trống.

Biểu thức (5.2.3) có thể viết lại như sau

$$\sigma = e_h (n_e \mu_e + n_h \mu_h). \quad (5.2.4)$$

Như vậy độ dẫn của bán dẫn gồm 2 thành phần: thành phần do electron và thành phần do lỗ trống. Cơ chế dẫn điện của bán dẫn thuần được minh họa ở hình 5.2.3.



5.2.3.2 Nồng độ hạt mang điện

Ta đã biết nồng độ electron trong kim loại được tính theo công thức

$$n = \int f(E) N(E) dE,$$

trong đó $f(E)$ là hàm phân bố Fermi-Dirac, $N(E)$ là mật độ trạng thái

Hình 5.2.3 Minh họa cơ chế dẫn điện của bán dẫn thuần

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (5.2.5)$$

Để tính nồng độ electron ở vùng dẫn và nồng độ lỗ trống ở vùng hóa trị ta áp dụng công thức (5.2.5) nhưng phải thay m bằng khối lượng hiệu dụng m_e của electron hoặc m_h của lỗ trống. Khi tính đến gốc năng lượng đối với vùng hóa trị và vùng dẫn ở bán dẫn, ta được biểu thức tính mật độ trạng thái của electron và lỗ trống như sau:

$$N_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} = 4\pi \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

$$N_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} = 4\pi \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (5.2.6)$$

Nồng độ electron và lỗ trống được tính theo biểu thức sau

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} N_e(E) f_e(E) dE \quad \text{và} \quad n_h = \int_{-\infty}^{E_v} N_h(E) f_h(E) dE. \quad (5.2.7)$$

Hàm $f_h(E)$ được tìm từ điều kiện

$$f_h(E) = 1 - f_e(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/k_B T} + 1}. \quad (5.2.8)$$

Ở nhiệt độ thông thường, với vùng dẫn $E - \mu \gg k_B T$, với vùng hoá trị $\mu - E \gg k_B T$. Lúc đó hàm phân bố Fermi-Dirac cho electron và lỗ trống trở thành hàm phân bố Boltzmann

$$f_e(E) \approx \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right) \quad \text{và} \quad f_h(E) \approx \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right). \quad (5.2.9)$$

Bán dẫn có hàm phân bố các hạt mang như (5.2.9) được gọi là bán dẫn không suy biến. ý nghĩa vật lý của điều này là trong bán dẫn không suy biến, nồng độ electron ở vùng dẫn và nồng độ lỗ trống ở vùng hóa trị thường rất nhỏ so với nồng độ electron trong kim loại.

Ta tính nồng độ electron và lỗ trống của bán dẫn không suy biến.

Thay (5.2.9) vào (5.2.6) ta được

$$n_e = 4\pi \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE,$$

$$n_h = 4\pi \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/k_B T} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE. \quad (5.2.10)$$

Ta tính 2 tích phân trên

$$\text{Đặt} \quad I_1 = \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad \text{và} \quad I_2 = \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} e^{E/k_B T} dE.$$

Ta dùng phương pháp đổi biến số. Đặt $\varepsilon = E - E_c$; $d\varepsilon = dE$, ta được

$$I_1 = \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-(\varepsilon + E_c)/k_B T} d\varepsilon = e^{-E_c/k_B T} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon.$$

Dùng hàm Gamma

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{z-1} dx ,$$

với $\Gamma(1) = 1 ; \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} ; \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2 \dots$

Ta tính được

$$n_e = N_C e^{(\mu - E_C)/k_B T} , \quad (5.2.11)$$

trong đó ta đã đặt

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.2.12)$$

là số hiệu dụng các trạng thái ở vùng dẫn.

Tương tự ta tính được nồng độ lỗ trống

$$n_h = N_V e^{(E_V - \mu)/k_B T} , \quad (5.2.13)$$

trong đó

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.2.14)$$

là số hiệu dụng các trạng thái ở vùng hóa trị.

Từ (5.2.11) và (5.2.13), ta lập tích $n_e n_h$ thì

$$\begin{aligned} n_e n_h &= N_C N_V e^{-(E_C - E_V)/k_B T} \\ &= 4 \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} , \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

trong đó $E_g = E_C - E_V$.

Hệ thức (5.2.15) cho thấy ở một nhiệt độ nhất định tích số của nồng độ electron và lỗ trống là một hằng số đối với một bán dẫn đã cho. Hệ thức này được gọi là định luật tác dụng khối (law of mass action).

5.2.3.3 Vị trí của mức Fermi trong bán dẫn thuần và độ dẫn thuần

Đối với bán dẫn thuần (intrinsic semiconductor) thì nồng độ electron ở vùng dẫn và nồng độ lỗ trống ở vùng hóa trị bằng nhau. Ta đặt $n_e = n_h = n_i$. Lúc đó từ (5.2.11) và (5.2.13), ta được

$$2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_C)/k_B T} = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_V - \mu)/k_B T} ,$$

hay

$$m_e^{3/2} e^{(\mu - E_c)/k_B T} = m_h^{3/2} e^{(E_v - \mu)/k_B T}.$$

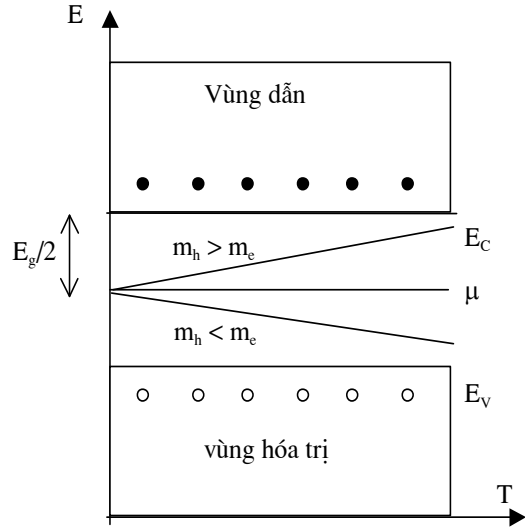
Lấy ln 2 vế, ta được biểu thức của năng lượng Fermi μ

$$\mu = \frac{E_c + E_v}{2} + (3/4)k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (5.2.16)$$

Như vậy, vị trí của mức Fermi phụ thuộc vào nhiệt độ và tỉ số khối lượng hiệu dụng của electron và lỗ trống.

Ở nhiệt độ không tuyệt đối $T = 0K$ thì $\mu = (E_c + E_v)/2$. Nghĩa là mức Fermi nằm ở giữa vùng cấm. Khi nhiệt độ tăng thì mức Fermi sẽ thay đổi. Nó sẽ dịch lên phía vùng dẫn nếu $m_h > m_e$ hoặc dịch về phía vùng hoá trị nếu $m_h < m_e$ (Hình 5.2.4). Tuy nhiên trong nhiều trường hợp sự dịch chuyển này rất bé nên ta có thể coi như mức Fermi nằm ở giữa vùng dẫn.

Từ (5.2.15), Cho $n_e = n_h = n_i$ ta tìm được nồng độ electron và lỗ trống trong bán dẫn thuần



Hình 5.2.3: Vị trí mức Fermi trong bán dẫn thuần không suy biến

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi\sqrt{m_e m_h} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T}. \quad (5.2.17)$$

Độ dẫn điện của bán dẫn thuần là

$$\sigma_i = n_i e_h (|\mu_e| + \mu_h).$$

Thay n_i từ (5.2.17), ta được biểu thức của độ dẫn điện thuần

$$\sigma_i = \sigma_0 \cdot e^{-E_g/2k_B T}, \quad (5.2.18)$$

trong đó

$$\sigma_0 = e_h \cdot n_0 (|\mu_e| + \mu_h),$$

với

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi\sqrt{m_e m_h} k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Một cách tổng quát, độ linh động của các hạt mang điện được xác định bởi tán xạ của chúng với phonon

$$\mu_e = \frac{CT^{-3/2}}{m_e^{5/2}} \quad \text{và} \quad \mu_h = \frac{CT^{-3/2}}{m_h^{5/2}}, \quad (5.2.19)$$

trong đó C là một hằng số có liên quan đến tính đàn hồi của mạng tinh thể.

Như vậy σ_0 coi như không phụ thuộc nhiệt độ. Từ đó ta có thể xem độ dẫn điện thuần phụ thuộc vào nhiệt độ và bề rộng của vùng cấm theo hàm e mũ. Độ dẫn thuần tăng khi nhiệt độ tăng hoặc bề rộng của vùng cấm giảm.

Biểu thức (5.2.18) cho ta xác định được bề rộng của vùng cấm của một bán dẫn khi xác định được độ dẫn điện ở một nhiệt độ đã cho. Thật vậy, lấy logarith neper 2 vế của (5.2.18), ta được

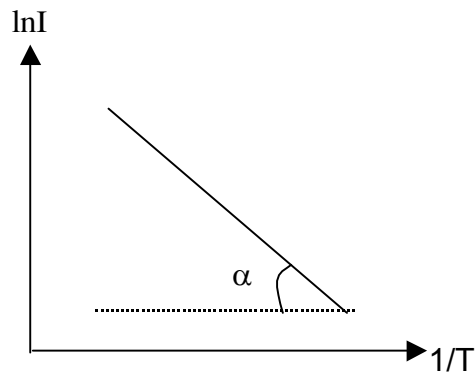
$$\ln \sigma_i = \ln \sigma_0 - E_g/2k_B T.$$

Đồ thị của $\ln \sigma_i$ theo $1/T$ là một đường thẳng có độ dốc là α , với $\tan \alpha = E_g/2k_B$ (Hình 5.2.4).

Từ đó, bề rộng của vùng cấm là

$$E_g = 2k_B \cdot \tan \alpha.$$

Trong thực nghiệm, người ta đo cường độ dòng điện qua mẫu bán dẫn khi đặt trong điện trường ngoài, lập đồ thị của $\ln I$ theo $(1/T)$ rồi đo góc α , sau đó xác định được E_g .



Hình 5.2.4: Đồ thị của hàm $\ln I = f(1/T)$

5.3 BÁN DẪN TẠP CHẤT

Chất bán dẫn trong thực tế không hoàn toàn tinh khiết mà luôn luôn chứa các nguyên tử tạp chất. Các nguyên tử tạp chất ở trong bán dẫn tạp chất (impurity semiconductor) gây ra các mức năng lượng riêng được gọi là mức tạp chất. Các mức này có thể có thể ở trong vùng cho phép hoặc vùng cấm. Ta sẽ khảo sát hai loại mức tạp chất là mức cho (donor) và mức nhận (acceptor).

5.3.1 BÁN DẪN TẠP CHẤT LOẠI n- MỨC TẠP CHẤT DONOR

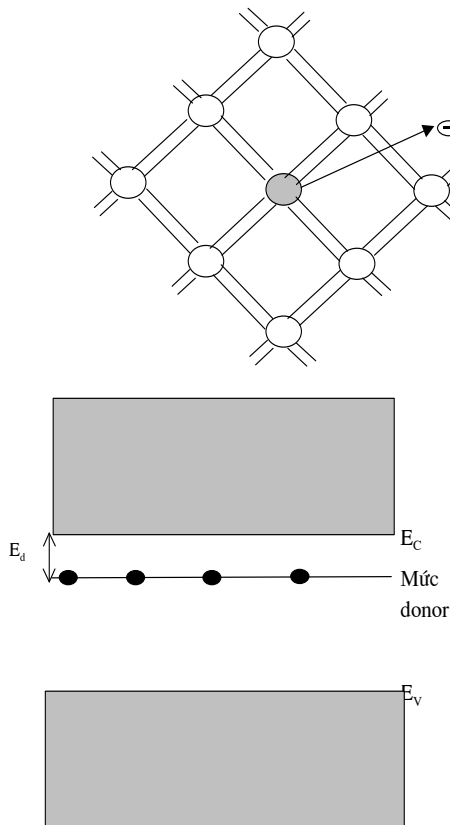
Giả sử trong tinh thể bán dẫn Ge (nhóm IV) có tạp chất thuộc các nguyên tố của nhóm V, chẳng hạn như As. Nguyên tử As sẽ góp chung 4 electron với các nguyên tử Ge ở lân cận để tạo thành cơ cấu bề vững. Electron thứ 5 của As không tham gia vào liên kết nên liên kết yếu với nguyên tử mẹ và có thể trở thành electron tự do nếu nó nhận được năng lượng đủ để thắng lực liên kết giữa nó với nguyên tử As. Mức năng lượng của electron thứ 5 của nguyên tử As nằm ở vùng cấm cách đáy vùng dẫn một đoạn E_d , trong đó E_d là năng lượng cần để tách electron thứ 5 ra khỏi nguyên tử As để trở thành electron tự do. Nguyên tử tạp chất có khả năng cung cấp electron tự do được gọi là tạp

chất donor. Hình 5.3.1 chỉ cấu tạo của bán dẫn tạp chất loại n về mặt liên kết hoá học và về cấu trúc vùng năng lượng. Việc tạo thành electron tự do từ nguyên tử tạp chất cho không kèm theo sự tạo thành lỗ trống như ở bán dẫn thuần mà chỉ làm cho nguyên tử tạp chất cho trở thành ion dương. Ở nhiệt độ $T > 0K$ sao cho $k_B T > E_g$ thì trong bán dẫn loại n có hai sự chuyển:

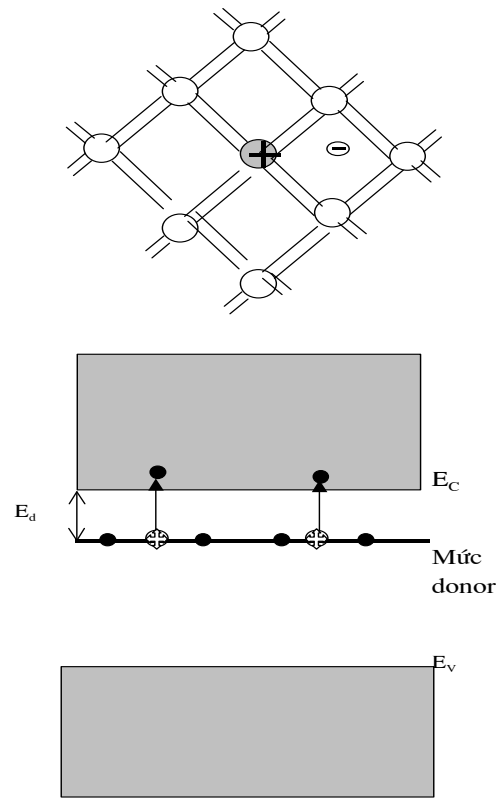
- Sự chuyển electron từ mức donor lên vùng dẫn (sự chuyển mức tạp chất- vùng),
- Sự chuyển electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn (sự chuyển liên vùng).

Như vậy trong bán dẫn tạp chất cho có hai loại hạt mang:

- Hạt mang đa số là các electron, tạo thành do cả hai sự chuyển trên,
- Hạt mang thiểu số là lỗ trống, tạo thành do sự chuyển liên vùng.



Hình 5.3.1 a: Cấu trúc của bán dẫn tạp chất loại n ở 0K



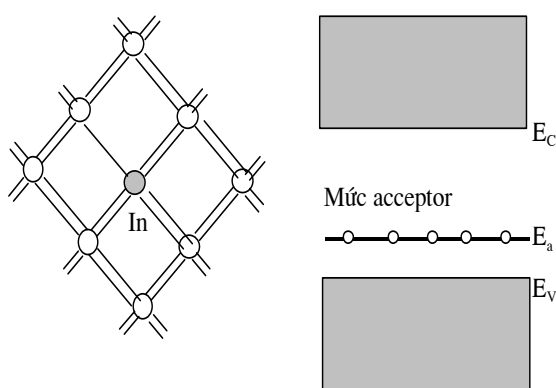
Hình 5.3.1 b: Cấu trúc của bán dẫn tạp chất loại n ở $T > 0K$

5.3.2 BÁN DẪN TẠP CHẤT LOẠI p- MỨC TẠP CHẤT ACCEPTOR

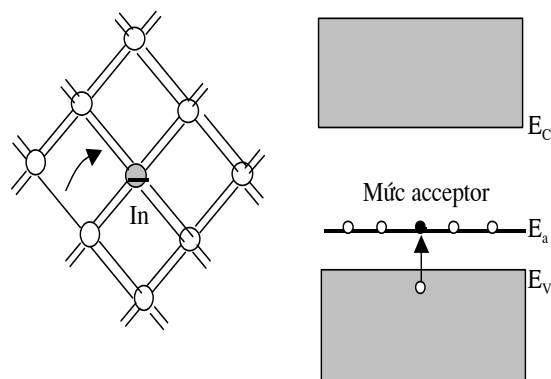
Bây giờ ta giả sử trong tinh thể bán dẫn Ge (nhóm IV) có tạp chất thuộc các nguyên tố của nhóm III, chẳng hạn như In. Nguyên tử In chỉ có 3 electron ở vòng ngoài cùng nên khi tạo nên liên kết với các nguyên tử Ge ở lân cận thì còn thiếu một electron để tạo

thành cơ cấu bẻ vưng (quy tắc bát bộ điện tử). Ở nhiệt độ $T > 0K$ một electron ở các liên kết Ge-Ge lân cận có thể dễ dàng đến chiếm chỗ liên kết còn thiếu đó. Liên kết vừa bị mất electron sẽ tạo thành một lỗ trống. Đồng thời các electron khác có thể tách khỏi liên kết Ge-Ge để lấp vào lỗ trống vừa mới tạo thành và như vậy một lỗ trống mới được hình thành. Quá trình cứ tiếp tục xảy ra như vậy và ta có sự hình thành liên tiếp các lỗ trống trong bán dẫn loại p. Lỗ trống lúc này đóng vai trò một hạt mang điện dương có thể dịch chuyển tự do trong mạng tinh thể và tham gia vào quá trình dẫn điện khi có điện trường ngoài. Mức năng lượng của ứng với các lỗ trống do nguyên tử In tạo nên nằm ở vùng cấm cách đỉnh vùng hoá trị một đoạn E_a , trong đó E_a là năng lượng cần để 1 electron ở liên kết Ge-Ge đến lấp vào liên kết còn trống ở nguyên tử In. Nguyên tử In do nhận thêm electron nên trở thành ion âm và được gọi là nguyên tử acceptor (nguyên tử nhận). Sự tạo thành lỗ trống từ nguyên tử acceptor không kèm theo sự tạo thành electron tự do. Hình 5.3.2 chỉ cấu tạo của bán dẫn tạp chất loại n về mặt liên kết hoá học và về cấu trúc vùng năng lượng.

Lập luận tương tự như bán dẫn loại n, ta thấy trong bán dẫn loại p hạt mang đa số là lỗ trống, hạt mang thiểu số là electron.



Hình 5.3.2 a: Cấu trúc của bán dẫn loại p ở $T = 0K$



Hình 5.3.2 b: Cấu trúc của bán dẫn loại p ở $T > 0K$

5.3.3 VỊ TRÍ MỨC FERMI VÀ ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA BÁN DẪN TẠP CHẤT

Để tìm biểu thức của độ dẫn điện ta cần tìm nồng độ các hạt mang điện, nghĩa là ta cần phải biết biểu thức của năng lượng Fermi cho từng loại bán dẫn. Trước hết ta xét trường hợp tổng quát khi bán dẫn có cả 2 loại tạp chất. Tạp chất donor có nồng độ là N_d , tạp chất acceptor có nồng độ là N_a . Ở nhiệt độ $T > 0K$ do sự ion hoá nhiệt nên có các sự chuyển trong bán dẫn, do đó tạo nên các electron và lỗ trống tự do và các nguyên tử donor trở thành ion dương, các nguyên tử acceptor trở thành ion âm. Do điều kiện cân bằng điện nên số điện tích âm tạo ra do electron tự do và ion acceptor về độ lớn phải bằng số ion dương tạo ra do lỗ trống tự do và ion donor.

$$(n_e + N_a^{(-)})e + (n_h + N_d^{(+)})e_h = 0. \quad (5.3. 1)$$

Vì $e = -e_h$ nên

$$(n_e + N_a^{(-)}) - (n_h + N_d^{(+)}) = 0, \quad (5.3.2)$$

trong đó nồng độ electron ở vùng dẫn và nồng độ lỗ trống ở vùng hóa trị được tính theo công thức (5.2.11) và (5.2.13). Nồng độ ion donor và acceptor tính theo công thức

$$\begin{aligned} N_d^{(+)} &= \frac{N_d}{1 + 2e^{(\mu - E_d)/k_B T}}, \\ N_a^{(-)} &= \frac{N_a}{1 + 2e^{-(\mu - E_a)/k_B T}}. \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

Thay vào phương trình (5.3.2) ta được

$$N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} + \frac{N_a}{2e^{(E_a - \mu)/k_B T} + 1} = N_v e^{-(\mu - E_v)/k_B T} + \frac{N_d}{2e^{-(E_d - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (5.3.4)$$

5.3.3.1 Độ dẫn điện của bán dẫn loại n

Đối với bán dẫn loại n thì $N_a = 0$, phương trình (5.3.4) trở thành

$$N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} = N_v e^{(E_v - \mu)/k_B T} + \frac{N_d}{2e^{(\mu - E_d)/k_B T} + 1}. \quad (5.3.5)$$

Ý nghĩa của phương trình này là ở chỗ số electron ở vùng dẫn bằng số electron chuyển từ vùng dẫn và mức donor lên. Hai sự chuyển này không tương đương mà phụ thuộc một cách khác nhau vào nhiệt độ, năng lượng ion hoá mức donor và bề rộng vùng cấm. Ta xét phương trình (5.3.5) ở từng vùng nhiệt độ.

(a) Khi bán dẫn ở nhiệt độ thấp sao cho chỉ có sự chuyển electron từ mức donor lên vùng dẫn và chưa có sự chuyển liên vùng. Lúc đó trong bán dẫn chưa có lỗ trống nên số hạng thứ nhất ở vế phải của phương trình (5.3.5) bằng 0. Ta có

$$N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} = \frac{N_d}{2e^{(\mu - E_d)/k_B T} + 1},$$

hay

$$N_c e^{\mu/k_B T} \cdot e^{-E_c/k_B T} \cdot [2e^{(\mu/k_B T) \cdot e^{-E_d/k_B T}} + 1] = N_d.$$

Phương trình này có thể biến đổi về dạng

$$\left(e^{\mu/k_B T}\right)^2 + \frac{1}{2} e^{E_d/k_B T} \cdot e^{\mu/k_B T} - \frac{N_d}{2N_c} e^{(E_c + E_d)/k_B T} = 0 \quad (5.3.6)$$

Nếu chọn gốc năng lượng tại đáy vùng dẫn thì $E_c = 0$ và $E_d = -|E_d|$. Lúc đó phương trình (5.3.6) trở thành

$$\left(e^{\mu/k_B T}\right)^2 + \frac{1}{2} e^{-|E_d|/k_B T} \cdot e^{\mu/k_B T} - \frac{N_d}{2N_c} e^{-|E_d|/k_B T} = 0. \quad (5.3.7)$$

Nghiệm của phương trình (5.3.7) có dạng

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{1}{4} e^{-|E_d|/k_B T} \left[-1 \pm \sqrt{1 + \frac{8N_d}{N_c} e^{|E_d|/k_B T}} \right]. \quad (5.3.8)$$

Khi $T \rightarrow 0$, thì $\frac{8N_d}{N_c} e^{|E_d|/k_B T} \gg 1$, nghiệm (5.3.8) trở thành

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{1}{4} e^{-|E_d|/k_B T} \sqrt{\frac{8N_d}{N_c}} e^{|E_d|/2k_B T} = \sqrt{\frac{N_d}{2N_c}} e^{-|E_d|/2k_B T}.$$

Từ biểu thức này ta tìm được hệ thức để xác định vị trí mức Fermi

$$\mu = -\frac{1}{2} |E_d| + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_d}{2N_c}. \quad (5.3.9)$$

Khi $T = 0$ thì

$$\mu = -\frac{1}{2} |E_d|. \quad (5.3.10)$$

Như vậy khi $T \rightarrow 0$ thì mức Fermi nằm giữa mức donor và đáy vùng dẫn.

Nồng độ electron ở vùng dẫn trong trường hợp này theo (5.2.11) là

$$n_e = N_c \cdot e^{(\mu - E_c)/k_B T} = \sqrt{N_d} \left(\frac{2\pi k_B T m_e}{h^2} \right)^{3/4} e^{-|E_d|/2k_B T}. \quad (5.3.11)$$

Độ dẫn điện trong trường hợp này chỉ do các electron từ mức tạp chất:

$$\sigma_n = e \mu_e n_e.$$

Nồng độ electron n_e được tính từ (5.2.11) có tính đến hệ thức (5.3.9) của mức Fermi

$$\begin{aligned} \sigma_n &= e \mu_e \sqrt{N_d} \left(\frac{2\pi k_B T m_e}{h^2} \right)^{3/4} e^{-|E_d|/2k_B T} \\ &= \sigma_{on} \cdot e^{-|E_d|/2k_B T}, \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

trong đó

$$\sigma_{on} = e \mu_e \sqrt{N_d} \left(\frac{2\pi k_B T m_e}{h^2} \right)^{3/4} \propto T^{3/4}.$$

Như vậy, độ dẫn của bán dẫn loại n tăng khi nhiệt độ tăng.

(b) Khi nhiệt độ càng tăng lên thì càng có nhiều nguyên tử chất donor bị ion hoá. Ở nhiệt độ $T = T_s$ sao cho $(8N_d/N_c) e^{|E_d|/k_B T} \ll 1$ hay $8N_d \ll N_c$ thì số hạng trong căn bậc hai của (5.3.8) có thể khai triển gần đúng. Lúc đó biểu thức (5.3.8) trở thành

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{1}{4} e^{-|E_d|/k_B T} \left\{ -1 + 1 + \frac{4N_d}{N_c} e^{|E_d|/k_B T} \right\} = \frac{N_d}{N_c}.$$

Từ đó

$$\mu = k_B T \ln(N_d/N_c), \quad (5.3.13)$$

$$n_e = N_c e^{\mu/k_B T} = N_d.$$

Như vậy, khi $T = T_S$ nồng độ electron không phụ thuộc vào nhiệt độ và bằng nồng độ tạp chất donor điều này ứng với trường hợp mọi nguyên tử tạp chất đều bị ion hoá. Lúc này ta nói tạp chất đã bị cạn kiệt, và nhiệt độ T_S được gọi là nhiệt độ bão hòa (nhiệt độ ứng với sự cạn kiệt của tạp chất). Vì nồng độ electron lúc này là một hằng số nên độ dẫn chỉ phụ thuộc vào độ linh động.

Từ (5.3.12) ta có 2 trường hợp:

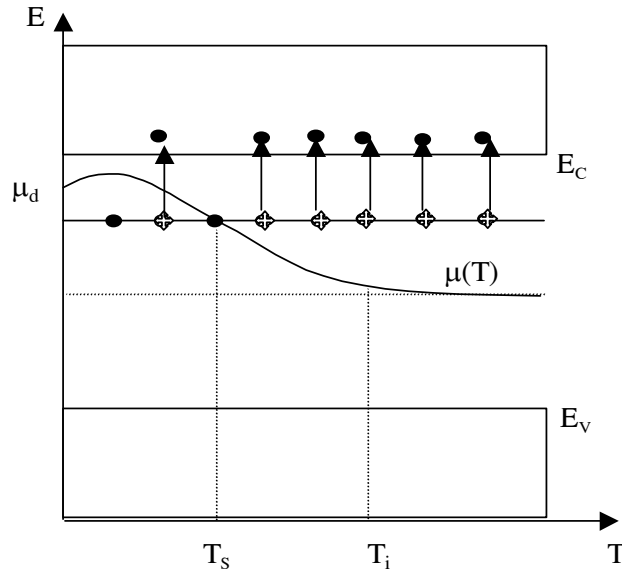
(i) Nếu $N_d > N_c$ thì $\mu > 0$, điều này có nghĩa là mức Fermi nằm ở trên mức E_C , tức là ở trong vùng dẫn. Trường hợp này bán dẫn đang xét giống như kim loại. Như vậy khi nồng độ tạp chất lớn và ở nhiệt độ đủ cao thì tính dẫn của bán dẫn loại n giống như kim loại. Bán dẫn trong trường hợp này được gọi là bán dẫn suy biến.

(ii) Nếu $N_d < N_c$ thì $\mu < 0$, mức Fermi nằm ở dưới đáy vùng dẫn. Khi nhiệt độ thay đổi thì mức Fermi càng hạ xuống về phía giữa vùng cấm.

Độ dẫn điện trong trường hợp này phụ thuộc vào nhiệt độ thông qua độ linh động μ_e của electron. Nếu N_d nhỏ thì μ_e được xác định do tán xạ electron-phonon $\mu_e \sim T^{-3/2}$. Ngược lại nếu N_d lớn thì μ_e được xác định do tán xạ của electron và tâm tạp chất $\mu_e \sim T^{+3/2}$. Nhiệt độ bão hòa T_S có thể xác định bởi (5.3.12) bằng cách cho $\mu = |E_d|$:

$$T_S = |E_d|/k_B \ln(N_c/N_d). \quad (5.3.14)$$

Đối với bán dẫn có $E_d = 0,01 \text{ eV}$, $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, thì $T_S \approx 10\text{K}$.



Hình 5.3.3 Sự phụ thuộc của vị trí mức Fermi trong bán dẫn tạp chất loại n

(c) Khi nhiệt độ tiếp tục tăng $T > T_s$ thì bắt đầu có sự chuyển liên vùng, lúc này nồng độ electron trong vùng dẫn là $n_e = N_d + n_h$. Khi nhiệt độ càng tăng thì n_h càng tăng, đến một nhiệt độ T_i nào đó thì $n_h \gg N_d$, lúc đó $n_e \approx n_h$. Như vậy nồng độ electron ở vùng dẫn bằng nồng độ lỗ trống ở vùng hóa trị, bán dẫn tạp chất trở thành bán dẫn thuần. Mức Fermi lúc này hạ xuống ở giữa vùng cấm (hình 5.3.3). Độ dẫn điện trong trường hợp này chính là độ dẫn thuần (5.2.18). Nhiệt độ T_i được gọi là nhiệt độ thuần.

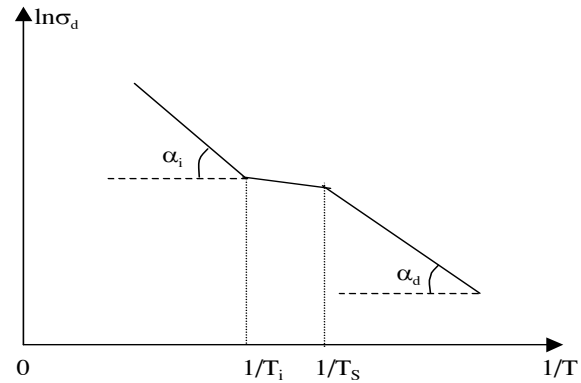
Hình 5.3.4 chỉ đồ thị của sự phụ thuộc của $\ln\sigma_d$ theo $1/T$.

5.3.3.2 Độ dẫn điện của bán dẫn loại p.

Trong trường hợp bán dẫn loại p thì số hạng $N_d^{(+)}$ trong phương trình (5.3.2) bằng không, lúc đó phương trình (5.3.4) trở thành

$$N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} + \frac{N_a}{2e^{(E_a - \mu)/k_B T}} \quad (5.3.11)$$

$$= N_v e^{-(\mu - E_v)/k_B T},$$



Hình 5.3.4: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện của bán dẫn loại n vào nhiệt độ

Hoàn toàn tương tự như trường hợp bán dẫn loại n, ta có thể xác định được vị trí mức Fermi và độ dẫn của bán dẫn loại p. Hình 5.3.5 chỉ sự phụ thuộc của vị trí mức Fermi vào nhiệt độ trong bán dẫn loại p.

BÀI TẬP CHƯƠNG V

1. Chứng minh công thức (5.2.13).
2. Tìm nồng độ và độ dẫn của bán dẫn tạp chất loại n khi nhiệt độ thấp.
3. Trong mẫu bán dẫn Ge chứa 10^{23} m^{-3} nguyên tử Sn. Cho rằng ở nhiệt độ phòng toàn bộ nguyên tử đều bị ion hoá. Xác định nồng độ của electron và lỗ trống. Cho rằng nồng độ electron được xác định chỉ bởi các tâm tạp chất. Từ đó tính điện trở suất của mẫu Ge ở nhiệt độ phòng. Cho độ linh động của electron và lỗ trống lần lượt là 0,38 và 0,18 (đơn vị của độ linh động là m^2/Vs).
4. Nồng độ acceptor trong bán dẫn loại p là 10^{18} m^{-3} . Mức năng lượng của acceptor là 0,5 eV kể từ bờ trên của vùng hoá trị. Tính độ dẫn của bán dẫn ở nhiệt độ phòng và ở nhiệt độ của oxy lỏng (90K). Cho độ linh động của lỗ trống trong vùng hoá trị là $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bỏ qua độ dẫn riêng của bán dẫn.

Trong chương này chúng ta sẽ xét một số hiện tượng tiêu biểu xảy ra trong kim loại và bán dẫn. Đó là hiệu ứng Hall, hiệu ứng quang dẫn và hiện tượng tiếp xúc.

6.1 HIỆU ỨNG HALL

Khi vật dẫn có dòng điện chạy qua được đặt trong một từ trường đều có phương thẳng góc với phương của dòng điện thì trong vật dẫn sẽ xuất hiện một suất điện động, gọi là suất điện động Hall. Sức điện động này có phương thẳng góc với mặt phẳng chứa vector mật độ dòng điện và vector cảm ứng từ. Như vậy có thể định nghĩa hiệu ứng Hall như sau:

Hiệu ứng Hall là hiện tượng xuất hiện một điện trường ngang khi vật dẫn được đặt trong một từ trường vuông góc với phương của dòng điện.

Ta lần lượt xét hiệu ứng Hall trong kim loại và bán dẫn

6.1.1 HIỆU ỨNG HALL TRONG KIM LOẠI

Xét một bản kim loại có tiết diện ngang ($a \times b$), dài c , với c rất lớn so với a và b . Giả sử dòng điện chạy qua bản và từ trường tác dụng vào bản có phương như hình 6.1.1

$$\vec{B} : (0,0,B) \quad \text{và} \quad \vec{E} : (E_x,0,0),$$

Lực Lorentz tác dụng lên electron chuyển động là

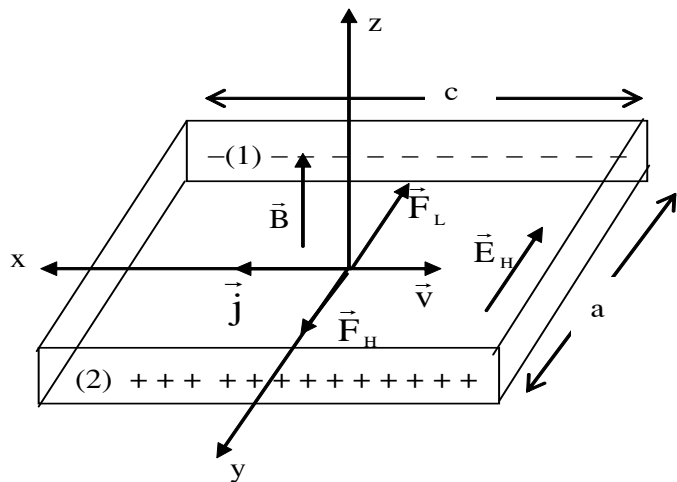
$$\vec{F}_L = e \vec{v} \times \vec{B}. \quad (6.1.1)$$

Vì \vec{v} thẳng góc với \vec{B} nên lực Lorentz có độ lớn

$$F_L = evB. \quad (6.1.2)$$

Phương của \vec{F}_L thẳng góc mặt phẳng (xOz) và hướng theo chiều âm của trục Oy .

Do tác dụng của lực \vec{F}_L nên electron bị lệch khỏi phương chuyển động ban đầu và hướng về phía một mặt bên của bản (mặt 1). Do vậy, mặt (1) được tích điện âm, mặt (2) được tích điện dương, giữa hai mặt này xuất hiện một điện trường hướng từ mặt (2)



Hình 6.1.1 Sơ đồ minh họa hiệu ứng Hall trong kim loại

sang mặt (1). Điện trường này được gọi là điện trường Hall \vec{E}_H và nằm trong mặt phẳng xOy.

$$\vec{E}_H : (0, -E_y, 0).$$

Điện trường Hall tác dụng lên electron một lực $\vec{F}_H = e\vec{E}_H$, lực này hướng ngược chiều với lực Lorentz \vec{F}_L nên có khuynh hướng làm cho electron chuyển động theo phương cũ.

Thực nghiệm cho thấy điện trường Hall phụ thuộc vào cường độ từ trường B, mật độ dòng điện j và vào tính chất của vật dẫn

$$E_H = R_H j B, \quad (6.1.3)$$

trong đó R_H là một hệ số tỉ lệ và được gọi là hằng số Hall.

Hằng số Hall R_H được xác định như sau:

Khi kim loại đạt trạng thái cân bằng thì lực Lorentz cân bằng với lực điện trường. Hay

$$evB = eE_H. \rightarrow vB = E_H.$$

Vận tốc chuyển động của electron được xác định từ hệ thức $v = j/(ne)$. Từ đó

$$E_H = jB/ne. \quad (6.1.4)$$

So sánh (6.1.3) và (6.1.4) ta được

$$R_H = 1/ne. \quad (6.1.5)$$

Vì điện tích electron $e < 0$ nên hằng số Hall đối với kim loại có giá trị âm. Từ bảng (4.1.1) ở chương IV, ta thấy một số kim loại hằng số Hall có giá trị dương theo thực nghiệm, trong lúc theo lý thuyết hằng số này phải có giá trị âm. Lý thuyết electron cổ điển không giải thích được điều mâu thuẫn này. Chỉ có thuyết electron lượng tử mới giải thích được điều này.

6.1.2 HIỆU ỨNG HALL TRONG BÁN DẪN

Ta xét bán dẫn có cả hai loại hạt mang. Mật độ dòng điện là

$$\vec{j} = e.n_e \vec{v}_e + e_h.n_h \vec{v}_h.$$

Vì \vec{j} chỉ nằm trong mặt phẳng xOy nên ta viết thành phần của nó theo 2 trục x, y

$$\begin{aligned} j_x &= n_e e v_{ex} + n_h e_h v_{hx}, \\ j_y &= n_e e v_{ey} + n_h e_h v_{hy}. \end{aligned} \quad (6.1.7)$$

Ta có

$$\vec{v}_e = \mu_e (\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}),$$

nên

$$\begin{aligned} v_{ex} &= \mu_e (E_x + v_{ey} \cdot B), \\ v_{ey} &= \mu_e (E_y - v_{ex} \cdot B). \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

Thay biểu thức đầu ở (6.1.8) vào biểu thức sau, ta được

$$\begin{aligned} v_{ey} &= \mu_e [E_y - \mu_e (E_x + v_{ey} \cdot B) B], \\ &= \mu_e E_y - \mu_e^2 E_x \cdot B - (\mu_e \cdot B)^2 v_{ey}. \end{aligned}$$

Coi từ trường là nhỏ, ta có thể bỏ qua số hạng lũy thừa bậc hai của B, từ đó

$$v_{ey} = \mu_e E_y - \mu_e^2 E_x B. \quad (6.1.9a)$$

Tương tự đối với lỗ trống

$$v_{hy} = \mu_h E_y - \mu_h^2 E_x B. \quad (6.1.9b)$$

Từ (6.1.7) mật độ dòng j_y có thể viết lại như sau

$$\begin{aligned} j_y &= n_e e v_{ey} + n_h e_h v_{eh} = n_e e (\mu_e E_y - \mu_e^2 B \cdot E_x) + n_h e_h (\mu_h E_y - \mu_h^2 B \cdot E_x) \\ &= (e n_e \mu_e + e_h n_h \mu_h) E_y - (e n_e \mu_e^2 + e_h n_h \mu_h^2) B E_x. \end{aligned}$$

Ở trạng thái cân bằng thì $j_y=0$, nên

$$\frac{E_y}{E_x} = \frac{(e n_e \mu_e^2 + e_h n_h \mu_h^2) B}{(e n_e \mu_e + e_h n_h \mu_h)}. \quad (6.1.10)$$

Vì

$$E_H = R_H j_x B = R_H \sigma E_x B,$$

nên

$$R_H = \frac{E_H}{E_x} \cdot \frac{1}{\sigma \cdot B}. \quad (6.1.11)$$

Vì

$$E_H = E_y \text{ và } \sigma = e_h (n_e |\mu_e| + n_h \mu_h), \text{ với } e = -e_h$$

nên (6.1.10) và (6.1.11) cho ta

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e_h (n_e |\mu_e| + n_h \mu_h)^2}. \quad (6.1.12)$$

Đây là biểu thức của hằng số Hall cho bán dẫn có hai loại hạt mang.

Đối với bán dẫn loại n (và kim loại) thì $n_h = 0$ và (6.1.12) trở thành

$$R_H^n = \frac{1}{n_e \cdot e} < 0. \quad (6.1.13)$$

Đối với bán dẫn loại p thì $n_e = 0$ và (6.1.12) trở thành

$$R_H^p = \frac{1}{n_h e_h} > 0. \quad (6.1.14)$$

Trong trường hợp tổng quát, dấu của R_H phụ thuộc vào dấu của tử số của biểu thức (6.1.12).

Nếu $n_h \mu_h^2 > n_e \mu_e^2$ thì $R_H > 0$,
 $n_h \mu_h^2 < n_e \mu_e^2$ thì $R_H < 0$.

Điều này giải thích được dấu dương của hằng số Hall một số chất đã nêu ở bảng 6.1.1.

Vì ở bán dẫn, nồng độ hạt mang phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ nên hằng số Hall cũng phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Trong cùng một bán dẫn có thể có trường hợp hằng số Hall có giá trị dương ở miền nhiệt độ này mà có giá trị âm ở miền nhiệt độ khác điều đó phụ thuộc vào quan hệ giữa hai số hạng $n_h \mu_h^2$ và $n_e \mu_e^2$ khi nhiệt độ thay đổi.

Ở nhiệt độ $T > T_i$ khi mà tính dẫn thuần chiếm ưu thế thì $n_e \approx n_h$, lúc đó

$$R_H = \frac{\mu_h^2 - \mu_e^2}{n_e \cdot e_h (|\mu_e| + \mu_h)^2}. \quad (6.1.15)$$

Trong trường hợp bán dẫn thuần khi $\mu_e = \mu_h$ thì hằng số Hall bằng không.

6.1.3 ỨNG DỤNG CỦA HIỆU ỨNG HALL

Từ các hệ thức (6.1.13), (6.1.14) ta thấy rằng nếu biết được dấu của hằng số Hall thì có thể xác định được dấu của điện tích hạt mang điện, nghĩa là xác định được loại bán dẫn. Mặt khác từ (6.1.13) ta có thể viết

$$R_H = \mu / n_e \cdot e \quad \mu = \mu / \sigma \rightarrow \mu = R_H \sigma.$$

Điều này cho ta xác định được độ linh động của hạt mang điện khi biết được hằng số Hall.

6.2 LỚP CHUYỂN TIẾP P-N

6.2.1 SỰ TẠO RA LỚP CHUYỂN TIẾP P-N

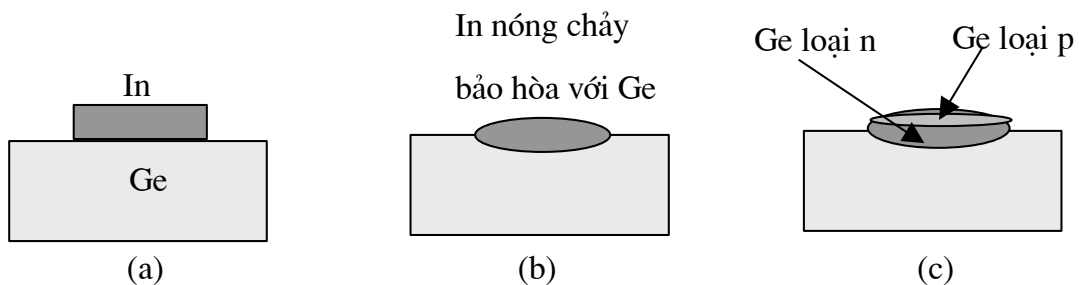
Rõ ràng là không thể tạo ra lớp chuyển tiếp bằng cách đặt hai bán dẫn khác loại tiếp xúc với nhau theo phương pháp cơ học. Với sự tiến bộ của kỹ thuật chế tạo các linh kiện bán dẫn hiện nay thì lớp chuyển tiếp p-n được tạo ra trong quá trình nuôi tinh thể. Sau đây chúng ta sẽ xét một vài phương pháp tạo ra lớp chuyển tiếp p-n.

Phương pháp hợp kim hoá: Đặt một mảnh chất In trên một miếng bán dẫn Ge loại n. Sau đó đặt chúng trong lò nung đến nhiệt độ 500–600 °C trong môi trường khí Hydro hoặc Argon (hình 6.2.1a). Khi In nóng chảy, các nguyên tử In sẽ khuếch tán vào trong Ge (hình 6.2.1b). Sau khi In nóng chảy và bảo hòa với Ge, ta làm nguội tấm Ge. Lúc này lớp Ge có pha In sẽ có tính dẫn loại p. Vì vậy ta có một lớp tiếp xúc p-n tại biên giới của mẫu Ge loại n chưa bị In khuếch tán và lớp Ge pha In có tính dẫn loại p (hình 6.2.1c). Lớp In còn dư trên bề mặt của mẫu Ge được dùng như một contact ohmic.

Phương pháp khuếch tán: Có thể tạo ra lớp chuyển tiếp bằng cách khuếch tán tạp chất acceptor vào trong bán dẫn loại n hoặc tạp chất donor vào bán dẫn loại p. Quá trình khuếch tán có thể tiến hành ở pha hơi, lỏng hoặc rắn. Sự xuyên sâu của chất khuếch tán và độ sâu của lớp chuyển tiếp được xác định bởi nhiệt độ và thời gian của quá trình khuếch tán.

Phương pháp epitaxy: Đây là phương pháp được dùng phổ biến nhất hiện nay. Lớp chuyển tiếp p-n được tạo ra bằng cách cho lắng đọng hóa học một lớp màng mỏng chất bán dẫn loại p lên bề mặt một mẫu bán dẫn loại n.

Phương pháp cấy ion: Phương pháp này được ứng dụng trong những năm gần đây. Trong phương pháp này các ion tạp chất có loại xác định được bắn tới bề mặt bán dẫn. Vì các ion có năng lượng cao (50- 300 keV) nên chúng xuyên sâu vào trong mẫu chất bán dẫn và tạo nên các miền có tính dẫn khác nhau.



Hình 6.2.1: Sự chế tạo lớp chuyển tiếp p-n bằng phương pháp hợp kim hóa

6.2.2 TRẠNG THÁI CÂN BẰNG CỦA LỚP CHUYỂN TIẾP

Trong miền bán dẫn loại n có hai loại hạt mang:

- Hạt mang cơ bản là electron, nồng độ là n_e .
- Hạt mang không cơ bản là lỗ trống, nồng độ n_h^0 .

Trong miền bán dẫn loại p có:

- Hạt mang cơ bản là lỗ trống, nồng độ n_h .
- Hạt mang không cơ bản là electron, nồng độ là n_e^0 .

Nồng độ hạt mang cơ bản cỡ 10^{16} cm^{-3} . Nồng độ hạt mang không cơ bản cỡ 10^{10} cm^{-3} .

Vì có sự chênh lệch nồng độ giữa hạt mang điện cơ bản và không cơ bản (nồng độ electron ở miền bán dẫn loại n lớn hơn nồng độ electron ở miền bán dẫn loại p cỡ 1 triệu lần và nồng độ lỗ trống ở miền bán dẫn loại p lớn hơn nồng độ lỗ trống ở miền bán dẫn loại n cũng cỡ 1 triệu lần) nên có sự khuếch tán các hạt mang từ miền n sang miền p qua lớp tiếp xúc: electron từ miền n sang miền p và lỗ trống từ miền p sang miền n. Do sự dịch chuyển này mà miền n (lân cận lớp tiếp xúc) sẽ tích điện dương và ở miền p (lân cận lớp tiếp xúc) sẽ tích điện âm. Như vậy trong khối bán dẫn ở lân cận mặt phân cách hình thành nên một lớp điện tích không gian tích điện trái dấu, gọi là lớp điện kép. Từ

đó mà xuất hiện một điện trường hướng từ miền n sang miền p, gọi là điện trường tiếp xúc \vec{E}_C . Điện trường tiếp xúc sẽ ngăn cản sự dịch chuyển các hạt cơ bản nên sự dịch chuyển này ngừng lại khi bán dẫn đạt trạng thái cân bằng. Về mặt cấu trúc vùng trong quá trình dịch chuyển của các hạt mang thì các mức Fermi sẽ thay đổi vị trí. Mức μ_n của bán dẫn loại n hạ xuống còn mức μ_p của bán dẫn p được nâng lên.

Ở trạng thái cân bằng thì 2 mức này sẽ ngang nhau. Hình 6.2.2 chỉ sơ đồ năng lượng của lớp chuyển tiếp. Ở trong phạm vi lớp chuyển tiếp các mức năng lượng bị uốn cong, ở xa lớp chuyển tiếp nơi không có điện trường tiếp xúc, các mức năng lượng là các đường thẳng nằm ngang. Giữa các mức năng lượng tương ứng ở hai phía của lớp chuyển tiếp có sự chênh lệch năng lượng ΔE . Như vậy năng lượng của hạt mang điện ở hai phía có một sự chênh lệch ΔE ứng với sự chênh lệch điện thế $\Delta\phi_0$. Lúc này ta nói giữa hai phần của bán dẫn có một hàng rào thế cao $\Delta\phi_0$. Vì trước khi tiếp xúc mức Fermi tương ứng ở hai bán dẫn là μ_n và μ_p nên

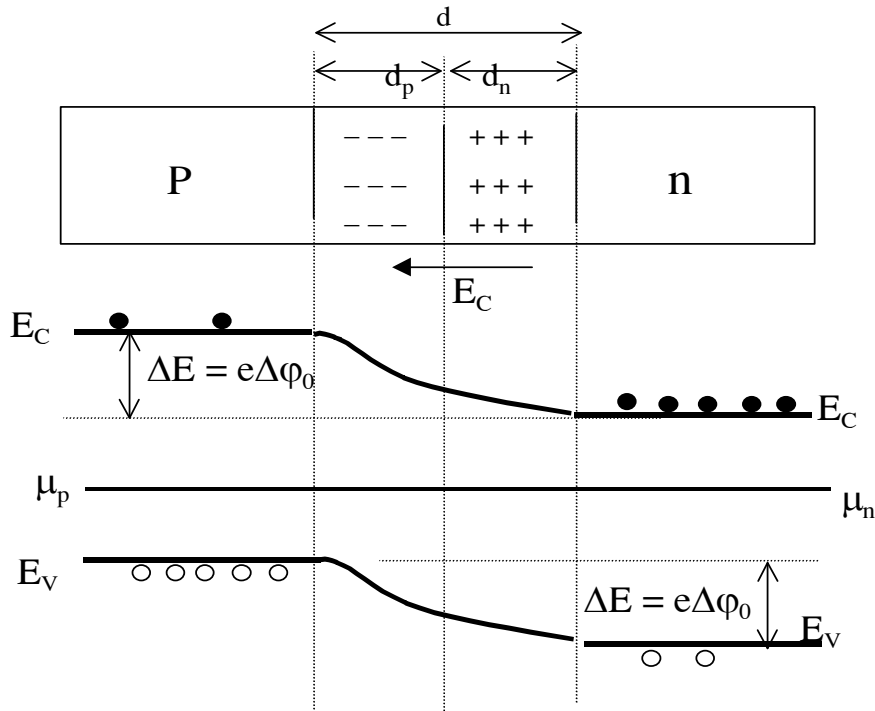
$$\Delta\phi_0 = \mu_n - \mu_p.$$

Phép tính cho thấy

$$\Delta\phi_0 = (e/2 \epsilon_0 \epsilon) (N_d \cdot d_n^2 + N_a \cdot d_p^2). \quad (6.2. 1)$$

Ta gọi d_n và d_p lần lượt là bề dày của lớp điện tích không gian ở miền n và miền p thì bề dày toàn phần của lớp điện kép là

$$d = d_n + d_p. \quad (6.2. 2)$$



Hình 6.2.2: Trạng thái cân bằng của lớp chuyển tiếp

Chiều dày d_n và d_p được tìm theo lập luận sau

Mật độ điện tích không gian ở miền p là

$$r_p = -eN_a. \quad (6.2. 3a)$$

Mật độ điện tích không gian ở miền n là

$$r_n = +eN_d. \quad (6.2. 3b)$$

Trong (6.2.3) N_a và N_d lần lượt là nồng độ nguyên tử tạp chất cho và tạp chất nhận. Tổng đại số điện tích trong một hình trụ chiều cao $d = d_n + d_p$ đáy có diện tích bằng đơn vị là $-eN_a d_p + eN_d d_n$. Ở trạng thái cân bằng thì tổng điện tích này bằng không

$$-eN_a d_p + eN_d d_n = 0. \quad (6.2. 4)$$

Từ đó ta được

$$N_a d_p = N_d d_n. \quad (6.2. 5)$$

Từ (6.2.5) và (6.2.2) ta tìm được biểu thức liên hệ giữa d_n và d_p .

$$d_p = \frac{N_d}{N_a} d_n. \quad (6.2. 6)$$

Như vậy khi $N_d > N_a$ thì $d_p > d_n$ và ngược lại. Còn khi $N_d = N_a$ thì $d_p = d_n$.

Độ dài của lớp điện tích không gian tìm được từ (6.2.1), (6.2.2) và (6.2.5)

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o \varepsilon \Delta \varphi_o}{e} \frac{N_d + N_a}{N_d \cdot N_a}}. \quad (6.2. 7)$$

Bây giờ ta xét tác dụng của điện trường tiếp xúc \vec{E}_C .

Điện trường tiếp xúc \vec{E}_C ngăn cản chuyển động của các hạt mang cơ bản và thúc đẩy chuyển động của các hạt mang không cơ bản. Khi \vec{E}_C có giá trị xác định thì dòng hạt mang cơ bản và không cơ bản cân bằng nhau do đó mật độ dòng qua lớp chuyển tiếp bằng 0.

6.2.3 TÁC DỤNG CHÍNH LƯU CỦA LỚP CHUYỂN TIẾP

Trước hết ta xác định biểu thức của mật độ dòng điện của các loại hạt mang qua lớp chuyển tiếp. Gọi:

- + j_{np} là mật độ dòng của electron từ miền n sang miền p (hạt mang cơ bản)
- + $j_{pn}^{(0)}$ là mật độ dòng của electron từ miền p sang miền n (hạt mang không cơ bản)
- + $j_{h, pn}$ là mật độ dòng của lỗ trống từ miền p sang miền n (hạt mang cơ bản)
- + $j_{(0)h, np}$ là mật độ dòng của lỗ trống từ miền n sang miền p (hạt mang không cơ bản)

Mật độ dòng của các hạt mang không cơ bản được xác định như sau

$$j_{pn}^{(0)} = en_{ep}^{(0)} v_e, \quad (6.2. 8)$$

trong đó $n_{ep}^{(0)}$ là nồng độ electron ở miền bán dẫn loại p; v_e là vận tốc khuếch tán trung bình của electron từ miền p sang miền n. Ta có

$$v_e = L_e / \tau_e, \quad (6.2. 9)$$

trong đó L_e được gọi là độ dài khuếch tán, nghĩa là độ dài trung bình mà electron khuếch tán từ biên tiếp xúc vào sâu trong bán dẫn trong khoảng thời gian τ_e .

Vậy

$$j_{pn}^{(0)} = \frac{n_{ep}^{(0)} |e| L_e}{\tau_e}. \quad (6.2. 10)$$

Tương tự, dòng lỗ trống từ miền n sang miền p là

$$j_{h,np}^{(0)} = \frac{n_{hn}^{(0)} e_h L_h}{\tau_h}. \quad (6.2. 11)$$

Bây giờ ta xét hiện tượng xảy ra khi lớp chuyển tiếp được mắc vào một thế hiệu ngoài. Ta xét hai trường hợp sau

6.2.3.1 Dòng thuận

Khi hiệu điện thế ngoài V có cực dương nối với miền p, cực âm nối với miền n, thì ta nói thế hiệu ngoài được mắc theo chiều thuận. Điện trường do thế hiệu ngoài gây ra (điện trường ngoài) ngược chiều với điện trường tiếp xúc. Vì vậy điện trường ngoài \vec{E} có tác dụng thúc đẩy dòng hạt mang cơ bản, trong lúc dòng hạt mang không cơ bản không ảnh hưởng bởi điện trường ngoài. Vì mật năng lượng ta thấy, hàng rào thế đối với hạt mang cơ bản giảm từ $\Delta\phi_0 \rightarrow \Delta\phi_0 - V$ (hình 6.2.3). Vì xác suất vượt rào thế tuân theo thống kê Boltzmann ($w \sim e^{-U/k_B T}$) nên khi hàng rào thế giảm một lượng eV thì mật độ dòng tăng một lượng $e^{eV/k_B T}$ lần so với giá trị cân bằng. Do đó mật độ dòng của electron từ miền n sang miền p là

$$j_{np} = j_{pn}^{(0)} e^{eV/k_B T}. \quad (6.2. 12)$$

Tương tự dòng lỗ trống từ miền p sang miền n là

$$j_{h,pn} = j_{h,np}^{(0)} e^{eV/k_B T}. \quad (6.2. 13)$$

Dòng toàn phần qua lớp chuyển tiếp khi có hiệu thế thuận được gọi là dòng thuận và có dạng

$$j_f = j_{np} + j_{h,pn} - (j_{pn}^{(0)} + j_{h,np}^{(0)}) = (j_{pn}^{(0)} + j_{h,np}^{(0)})(e^{eV/k_B T} - 1)$$

$$= \left(\frac{n_{ep}^{(0)} |e| L_e}{\tau_e} + \frac{n_{hn}^{(0)} e_h L_h}{\tau_h} \right) (e^{eV/k_B T} - 1),$$

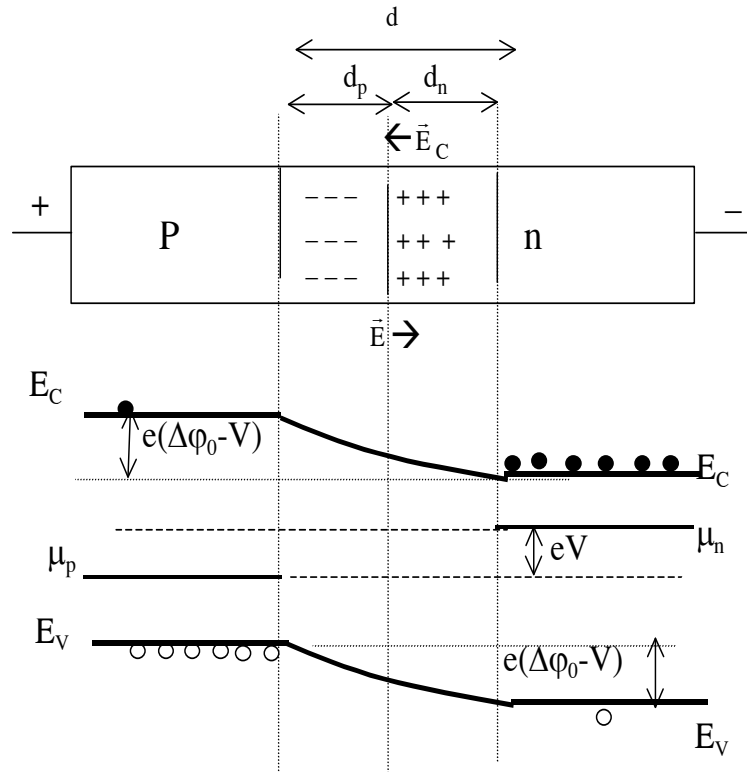
hay

$$j_f = j_s (e^{eV/k_B T} - 1), \quad (6.2.14)$$

với

$$j_s = \frac{n_{ep}^{(0)} |e| L_e}{\tau_e} + \frac{n_{hn}^{(0)} e_h L_h}{\tau_h} \quad (6.2.15)$$

là dòng của các hạt mang không cơ bản. Dòng này có giá trị rất bé so với dòng của hạt mang cơ bản.



Hình 6.2.3: Trạng thái của lớp chuyển tiếp khi có hiệu thế thuận

6.2.3.2 Dòng ngược

Bây giờ cực dương của hiệu thế ngoài nối với miền n và cực âm nối với miền p (hiệu điện thế ngược). Trong trường hợp này điện trường ngoài cùng chiều với điện trường tiếp xúc \vec{E}_C , vì vậy dòng hạt mang cơ bản sẽ bị ngăn cản, trong lúc đó dòng hạt mang không cơ bản vẫn không bị ảnh hưởng.

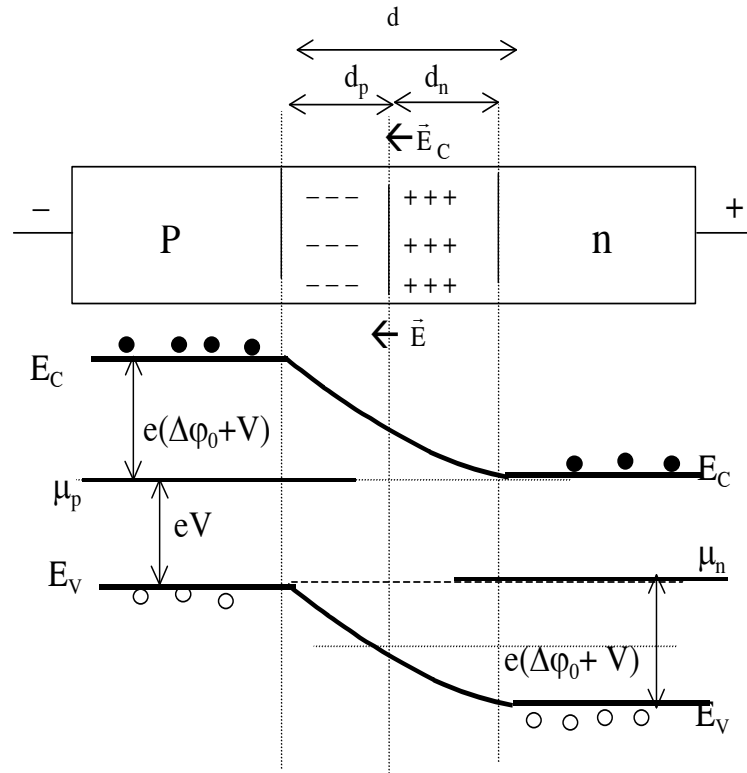
Lý luận như trường hợp dòng thuận ta thấy trong trường hợp này mật độ dòng của dòng hạt mang cơ bản giảm đi một lượng $\exp(eV/k_B T)$ lần so với giá trị cân bằng. Về mặt

năng lượng ta thấy hàng rào thế đối với hạt mang cơ bản tăng từ $\Delta\phi_0 \rightarrow \Delta\phi_0 + V$ (hình 6.2.4). Mật độ dòng của hạt mang điện có dạng

$$j_{np} = j_{pn}^{(0)} e^{-eV/k_B T} \quad \text{và} \quad j_{h,pn} = j_{h,pn}^{(0)} e^{-eV/k_B T}. \quad (6.2.16)$$

Như vậy dòng toàn phần qua lớp chuyển tiếp là

$$j_r = j_s (e^{-eV/k_B T} - 1). \quad (6.2.17)$$



Hình 6.2.4: Trạng thái của lớp chuyển tiếp khi có hiệu thế ng-ợc

6.2.3.3 Đặc trưng Volt- Ampère của lớp chuyển tiếp

Trong trường hợp tổng quát, dòng điện qua lớp chuyển tiếp khi có thế hiệu ngoài là

$$j = j_s (e^{\pm eV/k_B T} - 1), \quad (6.2.18)$$

trong đó dấu (+) chỉ dòng thuận, dấu (−) chỉ dòng ngược.

Khi hiệu thế ngoài tăng ($V \rightarrow \infty$) thì

$$j_r \rightarrow -j_s$$

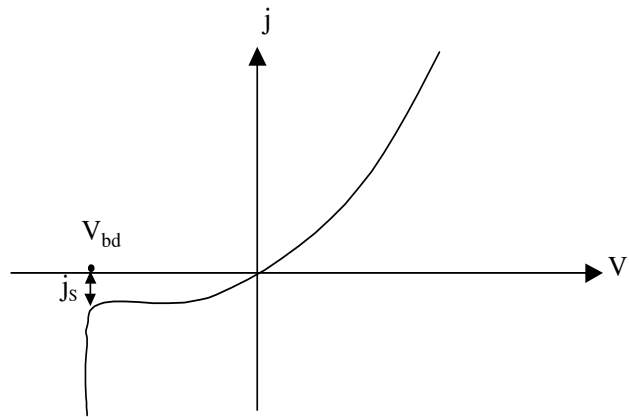
$$\text{và} \quad j_f \rightarrow j_s e^{eV/k_B T}. \quad (6.2.19)$$

Đồ thị của dòng qua lớp chuyển tiếp theo hiệu thế ngoài (đặc trưng volt-ampère) được cho ở hình 6.2.5. Từ đồ thị ta thấy khi $V < 0$ thì $j = -j_s$. Khi V tăng theo chiều dương

thì dòng điện qua lớp chuyển tiếp tăng theo hàm mũ. Hiện tượng dòng điện qua lớp chuyển tiếp chỉ theo một chiều nhất định được gọi là hiện tượng chỉnh lưu. Cần chú ý là khi hiệu điện thế ngoài V tăng theo chiều âm đến một giá trị nào đó thì dòng j lại tăng rất đột ngột. Hiệu điện thế ở đó j có bước nhảy đột ngột được gọi là hiệu thế đánh thủng V_{bd} . Lúc đó lớp chuyển tiếp sẽ bị hỏng và không còn tác dụng chỉnh lưu nữa. Tỉ số dòng thuận và dòng ngược ứng với cùng một thế hiệu ngoài được gọi là hệ số chỉnh lưu

$$\eta = \frac{j_f}{j_r} = \frac{e^{eV/k_B T} - 1}{e^{-eV/k_B T} - 1}. \quad (6.2. 20)$$

Hệ số chỉnh lưu phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng thì nồng độ hạt mang không cơ bản tăng lên và do đó mật độ dòng hạt không cơ bản tăng. Ở nhiệt độ đủ cao $T > T_i$, dòng hạt này trở nên đáng kể và bằng dòng hạt mang cơ bản, bán dẫn tạp chất trở thành bán dẫn thuần. Trong trường hợp này lớp chuyển tiếp mất tác dụng chỉnh lưu. Mỗi loại lớp chuyển tiếp thường hoạt động dưới một nhiệt độ giới hạn T_{gh} nào đó. Ví dụ: Lớp chuyển tiếp làm bằng Ge thì $T_{gh} = 75^\circ C$; lớp chuyển tiếp làm bằng Si thì $T_{gh} = 150^\circ C$.



Hình 6.2.5: Đặc tr-ng Volt-Ampère của lớp chuyển tiếp p-n.

6.3 HIỆU ỨNG QUANG DẪN

Trong phần này ta sẽ khảo sát sự thay đổi độ dẫn điện của bán dẫn khi chịu tác dụng của ánh sáng.

6.3.1 HẠT MANG CÂN BẰNG VÀ KHÔNG CÂN BẰNG

Ta đã biết rằng trong bán dẫn sự sinh hạt mang xảy ra do nhiệt khi bán dẫn có nhiệt độ $T > 0K$. Lúc đó xảy ra các sự chuyển electron và lỗ trống. Sự chuyển liên vùng làm sinh ra các electron và lỗ trống ở vùng dẫn và vùng hóa trị với số lượng bằng nhau. Sự chuyển giữa mức donor và vùng dẫn chỉ sinh ra electron cho vùng dẫn. Sự chuyển giữa mức acceptor và vùng hóa trị sinh ra lỗ trống cho vùng hóa trị. Đồng thời với quá trình sinh thì cũng có quá trình tái hợp trong đó một electron gặp một lỗ trống và kết quả là một cặp hạt mang bị biến mất. Khi bán dẫn ở một nhiệt độ nhất định, một trạng thái cân bằng được thiết lập giữa quá trình sinh hạt mang và quá trình tái hợp. Lúc đó các hạt mang trong bán dẫn được gọi là hạt mang cân bằng.

Ngoài sự sinh hạt mang do nhiệt, các hạt mang còn được kích thích do các nguyên nhân khác như: chiếu ánh sáng vào bán dẫn, chiếu chùm ion vào bán dẫn, bơm hạt mang vào

bán dẫn...Các hạt mang sinh ra do các nguyên nhân này được gọi là hạt mang không cân bằng. Tổng số hạt mang ở vùng dẫn và vùng hoá trị là

$$n_e = n_{e0} + \Delta n_e; \quad n_h = n_{h0} + \Delta n_h, \quad (6.3.1)$$

trong đó n_{e0} và n_{h0} nồng độ hạt mang cân bằng, Δn_e và Δn_h là nồng độ hạt mang không cân bằng tại thời điểm t , khi bán dẫn ở một nhiệt độ nhất định. Mỗi một hạt mang không cân bằng có một thời gian sống nào đó trước khi bị tái hợp. Vì vậy ta đưa ra thời gian sống trung bình cho electron τ_e và thời gian sống trung bình cho lỗ trống τ_h . Quá trình sinh hạt mang được đặc trưng bởi tốc độ sinh g , đó chính là số hạt mang sinh ra trong một đơn vị thể tích bán dẫn trong thời gian 1 giây. Quá trình tái hợp được đặc trưng bởi tốc độ tái hợp R , đó chính là số hạt mang bị tái hợp trong 1 đơn vị thể tích trong 1 giây. Tốc độ tái hợp đối với electron và lỗ trống là

$$\begin{aligned} R_n &= -\frac{dn_e}{dt} = -\frac{d(\Delta n_e)}{dt}, \\ R_h &= -\frac{dn_h}{dt} = -\frac{d(\Delta n_h)}{dt}. \end{aligned} \quad (6.3.2a)$$

Dấu trừ ở (6.3.1) chứng tỏ sự tái hợp làm giảm số hạt mang.

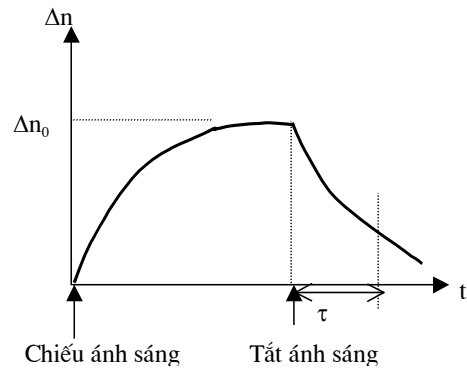
Giả sử ánh sáng gây ra trong bán dẫn các hạt mang không cân bằng với nồng độ electron và lỗ trống bằng nhau. Tại thời điểm chúng có nồng độ Δn_{e0} và Δn_{h0} , nguồn ánh sáng bị ngắt thì nồng độ hạt mang sẽ giảm dần do sự tái hợp. Vì các hạt mang không cân bằng có thời gian sống trung bình là τ_n và τ_h nên tốc độ tái hợp của chúng là

$$\begin{aligned} R_n &= -\frac{d(\Delta n_e)}{dt} = \frac{\Delta n_e}{\tau_e}, \\ R_h &= -\frac{d(\Delta n_h)}{dt} = \frac{\Delta n_h}{\tau_h}. \end{aligned} \quad (6.3.1b)$$

Từ 2 phương trình (6.3.2b) ta được

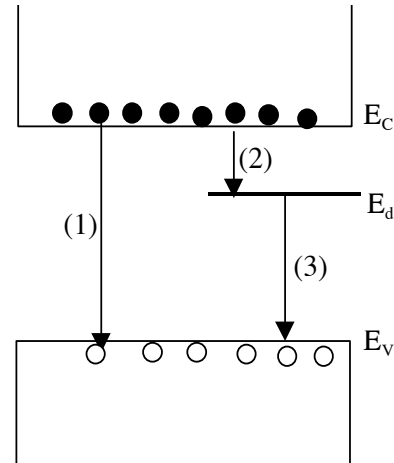
$$\begin{aligned} \Delta n_e &= \Delta n_{e0} e^{-t/\tau_e}, \\ \Delta n_h &= \Delta n_{h0} e^{-t/\tau_h}. \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

Như vậy khi $t = \tau$ thì $\Delta n = \Delta n/e$. Điều này có nghĩa là τ chính là thời gian để nồng độ hạt mang giảm đi e lần sau khi ngừng tác dụng của ánh sáng. Hình (6.3.1) diễn tả sự phụ thuộc của nồng độ hạt mang không cân bằng khi có ánh sáng và khi ngừng tác dụng của ánh sáng.



Hình 6.3.1: Đồ thị phụ thuộc nồng độ hạt mang không cân bằng vào thời gian khi có và không có ánh sáng

Sự tái hợp hạt mang có thể xảy ra theo các cơ chế khác nhau: electron có thể từ vùng dẫn trở về vùng hóa trị một cách trực tiếp hoặc có thể từ vùng dẫn trở về vùng hóa trị một cách gián tiếp thông qua các mức tạp chất (hình 6.3.2). Trong cả hai loại tái hợp bán dẫn giải phóng một lượng năng lượng bằng bề rộng của vùng cấm E_g . Năng lượng có thể được giải phóng dưới dạng lượng tử ánh sáng (photon), hoặc dưới dạng nhiệt (phonon). Lý thuyết và thực nghiệm cho thấy tái hợp trực tiếp xảy ra chủ yếu trong bán dẫn có bề rộng vùng cấm hẹp ở nhiệt độ khá cao (từ nhiệt độ phòng trở lên. Ở bán dẫn có bề rộng vùng cấm lớn thì tái hợp diễn ra theo cơ chế gián tiếp là chủ yếu.



Hình 6.3.2: Sự tái hợp các hạt mang trong bán dẫn: (1) – tái hợp trực tiếp; (2) + (3) – tái hợp gián tiếp qua mức tạp chất

6.3.2 HIỆU ỨNG QUANG DẪN

Ta đã biết ở nhiệt độ $T > 0K$ thì trong bán dẫn có tồn tại các hạt mang cân bằng. Các hạt mang này gây ra độ dẫn của bán dẫn, ta gọi là độ dẫn do nhiệt hay độ dẫn tối. Khi bán dẫn được chiếu sáng thì ngoài các hạt mang cân bằng trong bán dẫn còn có các hạt mang không cân bằng do sự chuyển hạt mang dưới tác dụng của năng lượng ánh sáng. Hiện tượng giải phóng electron do tác dụng của ánh sáng được gọi là hiệu ứng quang điện trong. Lúc đó độ dẫn của bán dẫn tăng lên. Phần độ dẫn tăng thêm do ánh sáng được gọi là quang dẫn. Giả sử khi được chiếu sáng nồng độ hạt mang không cân bằng trong bán dẫn là Δn_e và Δn_h . Lúc đó, biểu thức của quang dẫn là

$$\Delta \sigma = \sigma_{ph} = e\mu_e \Delta n_e + e_h\mu_h \Delta n_h. \quad (6.3.3)$$

Như vậy để có hiện tượng quang dẫn xảy ra thì năng lượng của ánh sáng phải thỏa mãn các điều kiện nào đó. Đối với bán dẫn thuần điều kiện đó là $h\nu \geq E_g$. Trong lúc đối với bán dẫn tạp chất thì $h\nu \geq E_{im}$, trong đó E_{im} là năng lượng ion hóa tạp chất.

Ta giới hạn ở việc xét quang dẫn trong bán dẫn thuần. Trong trường hợp này ta có $\Delta n_e = \Delta n_h$, vì vậy (6.3.4) trở thành

$$\sigma_{ph} = e_h(|\mu_e| + \mu_h) \Delta n_e. \quad (6.3.4)$$

Để xác định σ_{ph} ta cần tìm Δn_e

Số electron sinh ra ở vùng dẫn trong khoảng thời gian dt được xác định bởi biểu thức

$$dN_1 = (g_T + g_{ph})dt, \quad (6.3.5)$$

trong đó g_T là số electron sinh ra trong một đơn vị thời gian do tác dụng của nhiệt; g_{ph} là số electron sinh ra trong một đơn vị thời gian do tác dụng của ánh sáng.

Số cặp electron và lỗ trống mất đi do quá trình tái hợp là

$$dN_2 = \alpha n_e n_h dt, \quad (6.3. 6)$$

trong đó α được gọi là hệ số tái hợp; n_e ; n_h là nồng độ electron và lỗ trống toàn phần (bằng tổng của hạt mang sinh ra do nhiệt và do ánh sáng)

$$n_e = n_{e,T} + \Delta n_e,$$

$$n_h = n_{h,T} + \Delta n_h .$$

Ở trạng thái dừng thì quá trình sinh cân bằng với quá trình tái hợp, nghĩa là $dN_1 = dN_2$.
Hay

$$g_T + g_{ph} = \alpha n_e n_h = \alpha n_e^2. \quad (6.3. 7)$$

Từ (6.3.8) ta được

$$n_e = \left(\frac{1}{\alpha} (g_T + g_{ph}) \right)^{1/2}. \quad (6.3. 8)$$

Trong trường hợp chưa có ánh sáng thì (6.3.9) trở thành

$$n_{e,T} = \sqrt{\frac{1}{\alpha} g_T} .$$

Nồng độ hạt mang không cân bằng là

$$\Delta n_e = n_e - n_{e,T} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} (\sqrt{g_T + g_{ph}} - \sqrt{g_T}) . \quad (6.3. 9)$$

Ta xét hai trường hợp của chế độ chiếu sáng

(a) Chiếu sáng yếu: Lúc đó sự sinh hạt mang do ánh sáng rất nhỏ so với sự sinh hạt mang do nhiệt $g_{ph} \ll g_T$. Dùng phép tính gần đúng:

$$\sqrt{g_T + g_{ph}} - \sqrt{g_T} = \sqrt{g_T} \left(\sqrt{1 + \frac{g_{ph}}{g_T}} - 1 \right) = \sqrt{g_T} \left(1 + \frac{g_{ph}}{2g_T} - 1 \right) = \frac{1}{2} \frac{g_{ph}}{\sqrt{g_T}} .$$

Từ đó (6.3.10) trở thành

$$\Delta n_e = \frac{g_{ph}}{2\sqrt{\alpha g_T}} . \quad (6.3. 10)$$

Ta biết tốc độ sinh hạt g_{ph} phụ thuộc vào cường độ ánh sáng theo hệ thức

$$g_{ph} = kJ , \quad \text{với } k \text{ là hệ số tỉ lệ}$$

Vì vậy, quang dẫn có biểu thức

$$\sigma_{ph} = \left(\frac{1}{2} k e_h (|\mu_e| + \mu_h) \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot g_T}} \right) J = \beta J, \quad (6.3.11)$$

với b là số hạng ở trong ngoặc (). Vì vậy ta có thể kết luận rằng khi chiếu sáng yếu thì dòng quang dẫn tỉ lệ bậc nhất vào cường độ sáng.

(b) Trường hợp chiếu sáng mạnh thì $g_{ph} \gg g_T$. Lúc đó biểu thức của Δn_e trở thành

$$\Delta n_e = \sqrt{g_{ph} / \alpha}.$$

Dòng quang dẫn trong trường hợp này là

$$\sigma_{ph} = e_h (\mu_h + |\mu_e|) \sqrt{\frac{k}{\alpha}} J. \quad (6.3.12)$$

Vậy khi chiếu sáng mạnh thì dòng quang dẫn tỉ lệ với căn bậc hai của cường độ sáng

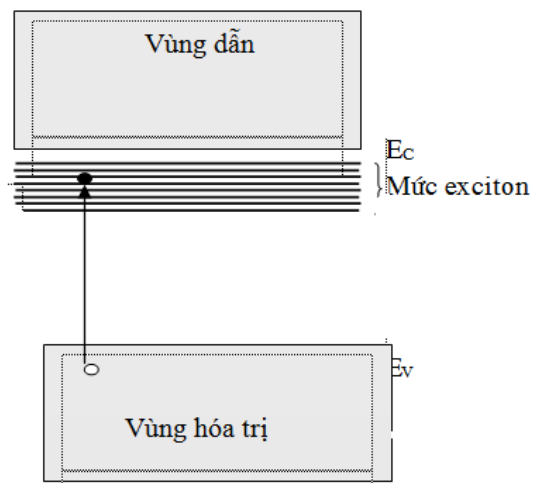
Cần lưu ý rằng trong một số trường hợp độ dẫn của bán dẫn khi được chiếu sáng lại nhỏ hơn so với trường hợp khi chưa chiếu sáng. Trong trường hợp này ta có hiện tượng quang dẫn âm ($\sigma_{ph} < 0$), nghĩa là ánh sáng làm giảm độ dẫn của bán dẫn. Điều này có thể giải thích như sau: electron và lỗ trống do ánh sáng sinh ra ở gần bề mặt chiếu sáng khuếch tán vào sâu trong bán dẫn, và do đó khả năng tái hợp các hạt mang tăng lên. Điều này làm giảm nồng độ hạt mang, do đó độ dẫn của bán dẫn giảm.

Trong hiện tượng quang dẫn nhiệt độ đóng vai trò rất quan trọng. Khi nhiệt độ giảm thì nồng độ hạt mang điện được kích thích do nhiệt giảm, điều này sẽ làm giảm sự tái hợp của các hạt mang không cân bằng. Vì vậy độ lớn của dòng quang dẫn tăng lên, đồng thời tỉ số giữa dòng tối và dòng sáng cũng được nâng lên.

6.3.3 EXCITON

Ta đã biết trong hiện tượng quang dẫn, do tác dụng của ánh sáng electron từ vùng hóa trị chuyển lên vùng dẫn và trở thành electron tự do. Tuy nhiên, đôi khi xảy ra trường hợp electron bị kích thích tuy tách khỏi liên kết với nguyên tử mẹ do tác dụng của ánh sáng nhưng vẫn chưa trở thành electron tự do mà còn liên kết yếu với nguyên tử mẹ. Kết quả là có sự tạo thành một hệ electron-lỗ trống gọi là exciton (theo cách gọi của Ya. I. Frenkel). Exciton có thể xem

tương tự như một nguyên tử Hydro ở trạng thái kích thích. Chúng đều là một hệ gồm 1 electron chuyển động xung quanh một điện tích dương và có phổ năng lượng rời. Hình 6.3.3 chỉ các sơ đồ vùng năng lượng



Hình 6.3.3: Trạng thái exciton trong bán dẫn

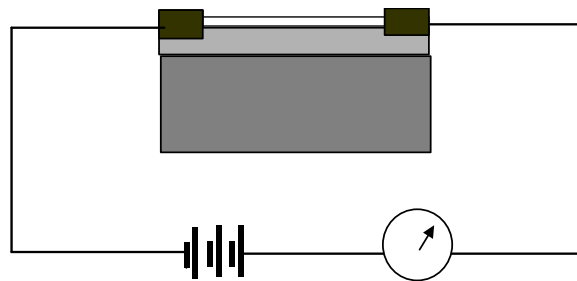
của bán dẫn khi có sự tạo thành exciton. Các mức năng lượng của exciton nằm trong vùng cấm, ngay sát dưới đáy vùng dẫn. Vì exciton là một hệ trung hòa điện nên sự xuất hiện của chúng không làm tăng thêm các hạt mang trong bán dẫn, vì vậy không kèm theo hiện tượng quang dẫn.

Theo quan điểm hiện nay thì sự tạo thành exciton trong một vài trường hợp có thể gây ra quang dẫn. Exciton sinh ra khi chuyển động lang thang trong tinh thể sẽ va chạm với phonon, các tâm tạp chất hoặc các sai hỏng khác của mạng tinh thể và do đó electron và lỗ trống trong exciton sẽ tái hợp lại hoặc phân tách thành 1 cặp hạt mang tự do. Trong trường hợp đầu, năng lượng kích thích được truyền cho mạng tinh thể hoặc được bức xạ dưới dạng lượng tử ánh sáng (sự phát huỳnh quang). Trong trường hợp sau, do có sự tạo thành hạt mang nên xảy ra hiện tượng quang điện.

6.3.4 ỨNG DỤNG CỦA HIỆN TƯỢNG QUANG DẪN

6.3.4.1 Quang trở

Hiệu ứng quang dẫn được ứng dụng để tạo ra các quang trở. Một quang trở gồm một màng mỏng bán dẫn được làm lắng đọng (deposit) trên một đế cách điện. Màng mỏng bán dẫn được bảo vệ bằng một lớp mỏng chất hữu cơ. Dòng điện qua bán dẫn được đưa ra mạch ngoài bằng các điện cực (hình 6.3.4). Quang trở thường được làm từ bán dẫn cadmium sulfide (CdS), đó là một chất nhạy quang nên dòng quang dẫn có thể cao hơn dòng tối $10^5 - 10^6$ lần. Ngoài ra người ta còn dùng chất sulfide chì (PbS) là chất rất nhạy với ánh sáng hồng ngoại xa. Việc dùng quang trở có nhiều tiện lợi hơn so với tế bào quang điện vì chúng có độ nhạy cao.



- Điện cực kim loại
- Lớp áo bảo vệ
- Màng mỏng chất bán dẫn
- Đế cách điện

Hình 6.3.4: Sơ đồ biểu diễn cấu tạo của một quang trở

6.3.4.2 Chụp ảnh điện tử

Hiệu ứng quang trong được ứng dụng trong kỹ thuật chụp ảnh được gọi là phép chụp ảnh điện tử (electrophotography). Kỹ thuật này được mô tả như sau: Một màng mỏng chất nhạy quang (ZnO) được làm lắng đọng trên bề mặt một tờ giấy.

Trước khi chụp ảnh, màng chất

bán dẫn được làm cho tích điện âm. Khi ảnh cần chụp được chiếu lên tờ giấy thì các điện tích bề mặt ở các phần được chiếu sáng sẽ thoát ra khỏi màng bán dẫn và do đó sẽ để lại hình ảnh tích điện của vật trên giấy sau khi chụp. Để rửa ảnh người ta phun lên tờ giấy một loại sơn khô đặc biệt (gọi là toner). Các phân tử của toner được lắng đọng trên phần tích điện âm của giấy làm cho ảnh được rửa. Để cố định hình ảnh trên giấy sau khi

rửa, người ta nung tờ giấy đến nhiệt độ sao cho các phân tử toner nóng chảy và bám chặt vào giấy ảnh.

6.3.4.3 Máy đếm bán dẫn

Ngoài ánh sáng hiệu ứng quang điện trong còn có thể xảy ra bằng cách chiếu lên bán dẫn các chùm hạt electron, ion, hạt α ... Các hạt như thế khi đi vào bán dẫn sẽ gây ra sự sinh các hạt mang không cân bằng và làm tăng độ dẫn của bán dẫn. Vì số hạt mang sinh ra tỉ lệ với số hạt đi vào bán dẫn nên số hạt đến bán dẫn có thể được xác định bằng cách đo sự thay đổi dòng điện qua bán dẫn khi được chiếu xạ. Đây là nguyên tắc để chế tạo máy đếm hạt bằng bán dẫn. Để tăng cường độ nhạy của máy đếm, dòng điện qua bán dẫn thường được khuếch đại nhờ các dụng cụ điện tử chuyên dụng (ví dụ như lock-in amplifier). Máy đếm bán dẫn hiện nay được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu hạt nhân, trong khoa học không gian, trong y học...

6.4 SỰ PHÁT QUANG

6.4.1 KHÁI NIỆM VỀ SỰ PHÁT QUANG

Ta đã biết mọi vật được nung nóng (ở nhiệt độ $T > 0K$) đều phát bức xạ nhiệt mà thành phần phổ của nó phụ thuộc vào nhiệt độ của vật. Tuy nhiên, sự phát bức xạ do nhiệt không phải là quá trình duy nhất. Các vật có thể phát xạ ánh sáng do các kích thích khác như ánh sáng nhìn thấy hoặc ánh sáng tử ngoại, tia X, tia γ , electron hoặc các hạt khác. Vật cũng có thể bức xạ khi được đặt trong điện trường... Ánh sáng phát ra có thể ở trong miền khả kiến của phổ mặt dầu nhiệt độ của vật khá thấp. Sự phát xạ ánh sáng trong trường hợp này được gọi là sự phát quang. Nếu sự phát quang gây ra bởi ánh sáng thì được gọi là sự quang phát quang. Sự phát quang có các tính chất sau:

(i) Khác với sự phát bức xạ nhiệt là quá trình cân bằng, sự phát quang là quá trình bức xạ không cân bằng. Nếu một vật phát quang được đặt trong một hốc (cavity) có thành phản xạ tuyệt đối thì bức xạ phản xạ sẽ bị vật hấp thụ và bị chuyển thành năng lượng của dao động nhiệt của các nguyên tử của vật. Vì vậy sự phát quang sẽ tắt dần và toàn bộ năng lượng của chất phát quang sẽ chuyển thành nhiệt.

(ii) Sự phát ánh sáng trong quá trình phát quang còn tiếp tục ít nhất khoảng 10^{-10} s sau khi ngừng kích thích. Thời gian phát quang đối với các chất khác nhau thì rất khác nhau. Sự phát quang có thời gian xảy ra dưới 10^{-6} s thì được gọi là huỳnh quang, trong lúc sự phát lân quang có thời gian xảy ra lớn hơn 10^{-5} s - 10^{-6} s.

6.4.2 CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA SỰ PHÁT QUANG

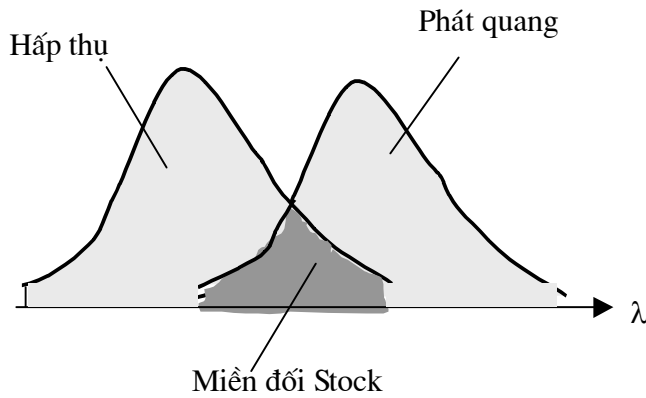
6.4.2.1 Định luật Stokes

Năm 1852 Stokes^(*) lần đầu tiên phát biểu về sự phát quang như sau:

^(*)Stokes, Sir George Gabriel (1819-1903), Nhà toán học và vật lý học người Anh, giáo sư đại học Cambridge chuyên nghiên cứu về toán lý, đặc biệt là về chuyển động sóng, về chuyển động của vật rắn trong lưu chất, về sự phát huỳnh quang và về khúc xạ ánh sáng.

Bước sóng của ánh sáng mà vật phát ra trong hiện tượng quang phát quang thì lớn hơn bước sóng do vật hấp thụ.

Hình 6.4.1 chỉ phổ của bức xạ phát quang và bức xạ kích thích. Ta thấy phần phổ của bức xạ phát quang nằm về phía sóng dài so với bức xạ kích thích. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp hai phổ này có phần chồng lên nhau. Người ta gọi phần phổ phát quang có bước sóng nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng kích thích được gọi là phần đối Stokes, phần còn lại là phần Stokes. Tuy định luật Stokes không được thỏa mãn trong phần đối Stokes, nhưng trong thực nghiệm người ta vẫn quan sát được phần đó. Vì vậy định luật Stokes đã được chính xác hoá như sau:



Hình 6.4.1: Minh họa định luật Stokes

Toàn bộ phổ phát quang và cực đại của nó bao giờ cũng dịch chuyển về phía sóng dài so với toàn bộ phổ hấp thụ và cực đại của nó.

Ở nhiệt độ thấp cường độ của bức xạ Stokes lớn hơn cường độ của bức xạ đối Stokes nhiều. Khi nhiệt độ tăng thì cường độ của bức xạ Stokes giảm và cường độ của bức xạ đối Stokes tăng lên nhưng vẫn nhỏ hơn cường độ của bức xạ Stokes.

6.4.2.2 Hiệu suất phát quang

Hiệu suất phát quang được định nghĩa là tỉ số của năng lượng bức xạ toàn phần của vật trong quá trình phát quang với năng lượng hấp thụ của vật. Trong một miền bước sóng nào đó, hiệu suất phát quang η tăng tỉ lệ với bước sóng nhưng rồi giảm nhanh đến zero khi bước sóng tăng (Định luật Vavilov).

Đối với một số chất hiệu suất này có thể lên tới 80% (Hình 6.4.2).

6.4.3 CƠ CHẾ CỦA SỰ PHÁT QUANG

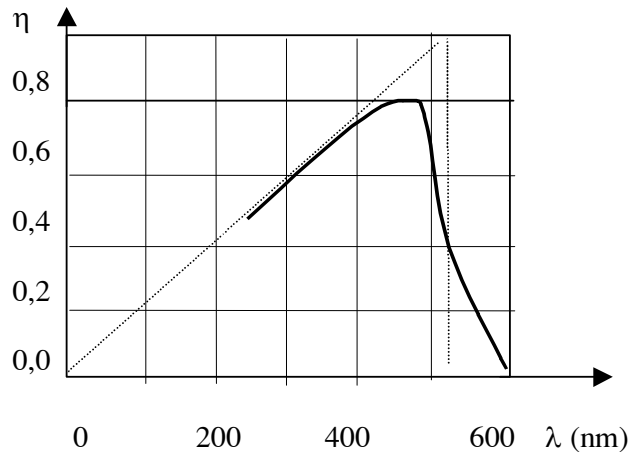
Ta khảo sát hiện tượng phát huỳnh quang như hình 6.4.3. Mức tạp chất A ở giữa vùng dẫn và vùng hóa trị. Khi các nguyên tử của tạp chất (chất kích hoạt) hấp thụ một photon $h\nu$ thì một electron ở mức A sẽ được chuyển lên vùng dẫn

Electron này trở thành tự do và đi lang thang trong mạng tinh thể cho đến khi gặp một ion tạp chất và tái hợp với nó. Điều này không thể xảy ra trong tinh thể hoàn thiện mà chỉ xảy ra trong tinh thể có các khuyết tật, thường là các tinh thể có chứa tạp chất. Các tạp chất được gọi là chất kích hoạt.

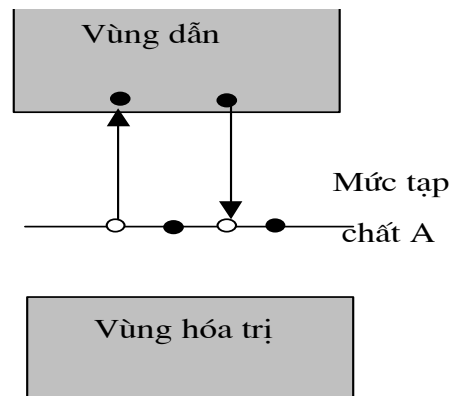
Sự tái hợp này làm phát ra một lượng tử của ánh sáng huỳnh quang. Thời gian xảy ra sự phát huỳnh quang được xác định bởi thời gian sống của chất kích hoạt bị kích thích, thường không quá 10^{-9} s. Vì vậy sự phát huỳnh quang thường chấm dứt ngay sau khi ngừng kích thích tinh thể.

Cơ chế của sự phát lân quang được giải thích như ở hình 6.4.4. Trong trường hợp, này chất phát quang không chỉ chứa chất kích hoạt A mà còn chứa các bẫy electron L ở gần dưới đáy vùng dẫn. Các bẫy này thường được tạo bởi các nguyên tử tạp chất, các vacancy, vv... Khi bị kích thích electron từ mức kích hoạt A được chuyển lên vùng dẫn và trở thành electron tự do. Trong quá trình chuyển động trong tinh thể, electron dễ dàng bị bắt bởi các bẫy do đó khả năng tái hợp với các ion chất kích hoạt giảm. Để giải phóng electron khỏi bẫy phải cần có một năng lượng E_L .

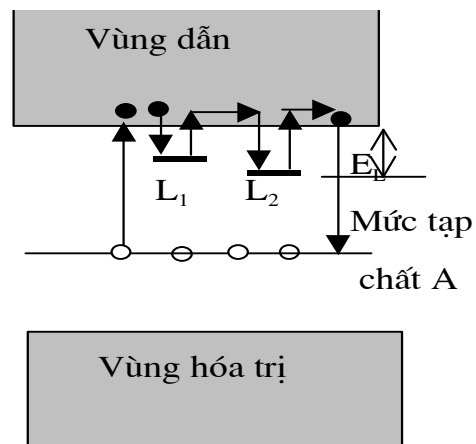
Năng lượng này được lấy từ dao động của mạng tinh thể. Thời gian mà electron bị nhốt trong bẫy tỉ lệ với E_L theo hàm e mũ ($\tau \sim \exp(E_L/k_B T)$). Nếu E_L lớn thì τ sẽ khá lớn. Khi electron được giải phóng khỏi bẫy nó lại lang thang trong mạng tinh thể cho đến khi nó bị bắt bởi một bẫy khác hoặc tái hợp với ion chất kích hoạt và một lượng tử của ánh sáng phát quang được phát ra. Thời gian của sự phát quang trong trường hợp này tỉ lệ với thời gian electron bị giam trong các bẫy. Vì vậy thời gian này lớn hơn so với sự phát huỳnh quang (không có bẫy).



Hình 6.4.2: Minh họa định luật Vavilov



Hình 6.4.3: Minh họa cơ chế phát huỳnh quang



Hình 6.44 : Minh họa cơ chế phát lân quang

TÀI LIỆU THAM KHẢO



- [1]. Epifanov, G. I. *Solid State Physics*, Tranlated from the Russian by Mark Samokhvalov, “Mir”, Moscow, 1979.
- [2]. Kittel, Ch. *Mở đầu Vật lý chất rắn*, bản dịch của Đặng Mộng Lân, Trần Hữu Phát, “Khoa học và kỹ thuật”, Hà nội, 1984.
- [3]. Kittel, Ch. *Sơ yếu Vật lý chất rắn*, bản dịch của Đặng Mộng Lân, “Khoa học và kỹ thuật”, Hà nội, 1975
- [4]. Lê Đình *Vật lý chất rắn*, “Trường Đại học sư phạm Huế”, Huế, 1988.
- [5]. Nguyễn Thế Khôi, Nguyễn Hữu Minh *Vật lý chất rắn*, “Giáo dục”, Hà nội, 1992.
- [6]. Singh, J. *Phyics of Semiconductors and Their Heterostructures*, “McGraw-Hill, Inc.”, New York, 1993.



BẢNG CHỈ MỤC



Bán dẫn hợp chất, 90	Định luật Joule-Lenz, 70
Bán dẫn không suy biến, 95	Độ dài khuếch tán, 113
Bán dẫn loại n, 99, 103, 108, 110	Độ dẫn điện thuần, 97, 98
Bán dẫn loại p, 100, 104, 108, 110, 113	Độ dẫn điện, 69, 70, 71, 72, 81, 86, 87, 88, 89
Bán dẫn nguyên chất, 90	Độ linh động,
Bán dẫn Silic, 92	Độ linh động, 68, 69, 8980, 94, 97, 103, 104
Bán dẫn suy biến, 103	Đối xứng nghịch đảo, 19
Bán dẫn tạp chất, 98, 99, 100	Điện môi, 90, 93
Bán dẫn thuần, 91, 93, 94, 99, 104	điện trường Hall, 107
Bán dẫn, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104	Điện trường tiếp xúc, 111
Cấy ion, 110	Điều kiện biên tuần hoàn Born-Karman, 28
Chất cách điện, 92	Định luật Dulong-Petit, 37
Chỉ số Miller, 16	Định luật Joule-Lenz, 68, 71
Chụp ảnh điện tử, 121	Định luật Ohm, 68, 70
Chuẩn xung lượng, 63	Định luật Stokes, 123
Dao động mạng, 25, 79, 82	Định luật tác dụng khối lượng, 96
Debye, 39	Định luật Widemann-Franz, 68, 71
Drude, 68	Einstein, 37
Dòng ngược, 114	Exciton, 120, 121
Dòng sáng, 120	Hình cầu Ewald, 22
Dòng tối, 120	Hàm Bloch, 52, 63
Dòng thuận, 113	Hàm Debye, 41
Độ dẫn điện, 68	Hàm Delta-Dirac, 49
Đối xứng quay, 18	Hàm Einstein, 39
Đối xứng tịnh tiến, 18	Hàm Gamma, 95
Điện trở suất, 90	
Điện trường tiếp xúc, 111, 112	

-
- Hàm phân bố Boltzmann, 95
 Hàm phân bố Fermi-Dirac, 75, 94, 95
 Hàm phân bố tần số, 41
 Hàm phân bố trạng thái, 82
 Hạt mang đa số, 100
 Hạt mang cơ bản, 110
 Hạt mang cân bằng, 116, 117, 118
 Hạt mang không cân bằng, 110, 117, 118, 119, 120, 122
 Hạt mang thiểu số, 100
 Hiệu ứng Hall, 71, 72, 106, 107
 Hiệu ứng quang dẫn, 118
 Hiệu suất phát quang, 123
 Hiệu thế đánh thủng, 116
 Hợp kim hoá, 109
 Hệ đơn tà, 19
 Hệ lập phương, 19
 Hệ lục giác, 19
 Hệ số tái hợp, 119
 Hệ tam giác, 19
 Hệ tam tà, 19
 Hệ thức tán sắc, 42
 Hệ tứ giác, 19
 Hệ trục thoi, 19
 Huỳnh quang, 121, 122
 Khối lượng hiệu dụng, 65, 93, 94, 97
 Khuếch tán, 110
 Kim cương, 93
 Lân quang, 122
 Lỗ trống, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 104, 108, 110, 112, 113, 116, 117, 119, 120, 121
 Liên kết cộng hoá trị, 10, 92
 Liên kết hydro, 12
 Liên kết Van Der Waals, 11
 Lớp điện kép, 110, 111
 Lớp chuyển tiếp, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116
 Lệch mạng, 13
 Lực chuẩn đàn hồi, 26
 Máy đếm, 122
 Mạng đảo, 15
 Mạng 1 chiều, 7
 Mạng 2 chiều, 8
 Mạng 3 chiều, 8
 Mạng Bravais, 20
 Mạng lập phương đơn giản, 9
 Mạng lập phương diện tâm, 9
 Mạng lập phương khối tâm, 9
 Mạng tinh thể, 7
 Mật độ năng, 67
 Mật Fermi, 87, 88
 Mật độ điện tích, 112
 Mật độ trạng thái, 75, 77, 81
 Mức donor, 99, 101, 102
 Mức Fermi, 74, 75, 77, 79, 88, 89, 96, 97, 100, 102, 103, 104
 Năng lượng Fermi, 74, 75, 76, 78, 79, 97, 100
 Nồng độ electron, 95

- Nồng độ lỗ trống, 96
 Nhánh âm, 30
 Nhánh quang, 30
 Nhiệt độ bảo hoà, 103
 Nhiệt độ Debye, 41, 88
 Nhiệt độ Fermi, 79, 89
 Nhiệt độ thuần, 104
 Nhiệt dung riêng, 37, 79, 80
 Nút khuyết, 13
 Phonon, 36
 Phổ năng lượng, 66
 Phép gần đúng đoạn nhiệt, 46
 Phép gần đúng một electron, 46
 Phương trình động học Boltzmann, 81, 83, 84
 Phương trình Laue, 22
 Quá trình sinh hạt, 116
 Quá trình tái hợp, 116
 Quang dẫn âm, 120
 Quang dẫn, 106, 116, 118, 120, 121
 Quang trở, 121
 Sai hỏng điểm, 13
 Sai hỏng tĩnh, 12
 Sóng âm, 40
 Số hiệu dụng các trạng thái, 96
 Sinh hạt, 116, 117, 119
 Sommerfeld, 68
 Sự cạn kiệt của tạp chất, 103
 Sự nhiễu xạ tia X, 21
 Sự phát quang, 122
 Suất điện động Hall, 106
 Tác dụng chỉnh lưu, 112, 116
 Tái hợp, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 124
 Tán xạ của electron và tâm tạp chất, 103
 Tán xạ electron-phonon, 103
 Tạp chất donor, 98, 103
 Tốc độ sinh, 117
 Tốc độ tái hợp, 117
 Thời gian gian hồi phục, 85
 Tinh thể ion, 10
 Tinh thể khí hiếm, 11
 Tinh thể kim loại, 11
 Tinh thể phân tử, 11
 Toán tử nhiễu loạn, 57
 Tọa độ chuẩn tắc, 34
 Tọa độ chuẩn, 33
 Trường tự hợp, 47
 Tích phân trao đổi, 59
 Vector cơ sở, 7, 48
 Vận tốc Fermi, 79
 Vùng Brillouin, 23, 28, 57
 Vùng cấm, 45 90, 93, 97, 98, 100, 101, 103, 104
 Vùng cho phép, 51
 Vùng dẫn, 62, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 103, 104
 Vùng hoá trị, 90, 92, 93, 95, 97, 100, 104
 Vùng năng lượng, 45, 90, 92, 99, 100