

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

**Cơ sở**

**Vật lý Chất rắn**

*GS.TS. Lê Khắc Bình*

**2006**

# NỘI DUNG MÔN HỌC

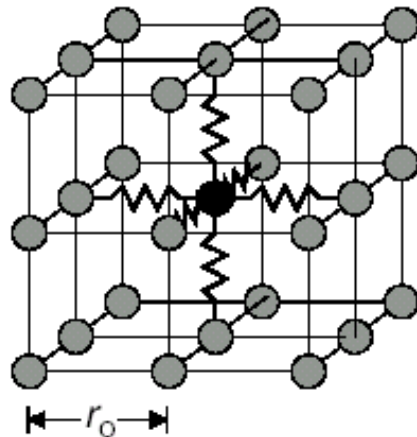
1. tinh thể chất rắn.
2. liên kết trong tinh thể chất rắn.
3. dao động của mạng tinh thể.
4. tính chất nhiệt của chất rắn.
5. khí electron tự do trong kim loại.
6. năng lượng của electron trong tinh thể chất rắn.
7. các chất bán dẫn điện.
8. tính chất từ của chất rắn.
9. siêu dẫn.

# Tính chất vật lý của chất rắn

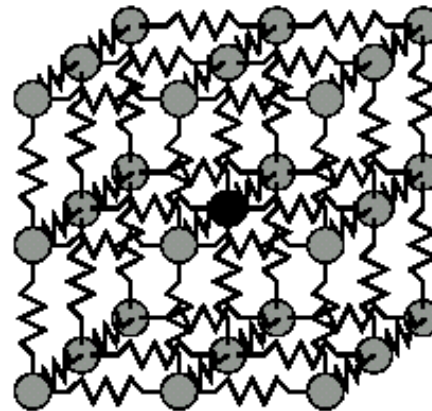
2 cách tiếp cận :

1. Xây dựng mô hình đơn giản và dựa vào các định luật cơ bản đã biết để suy ra tính chất.

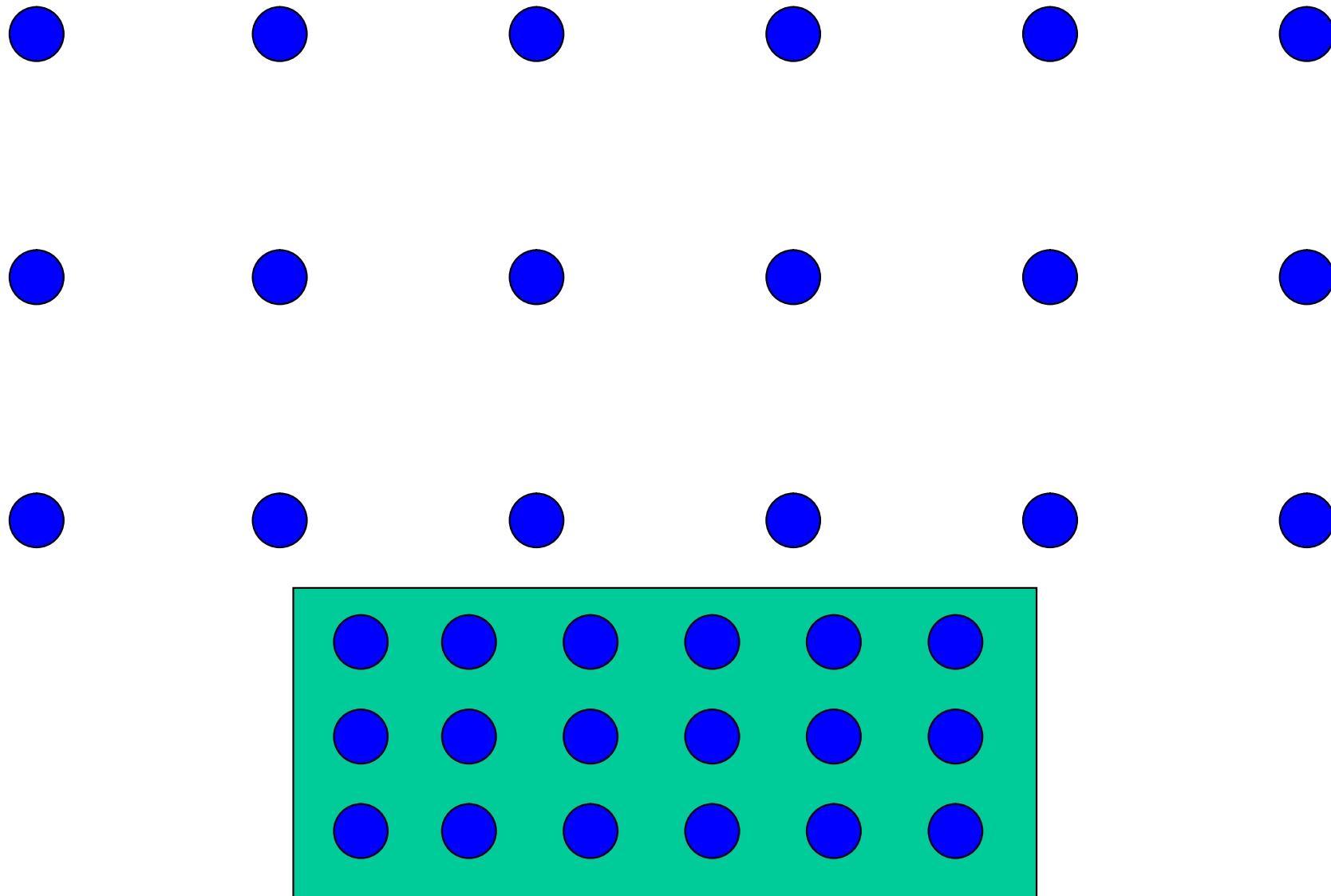
(a)



(b)



2. Xuất phát từ tính chất đã biết của các nguyên tử riêng lẻ và xét xem các tính chất đó thay đổi như thế nào khi đưa các nguyên tử lại gần nhau để tạo thành chất rắn.



# **SÁCH THAM KHẢO**

1. Christman J. R., *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Son , 1988
2. Kittel Charles , *Introduction to Solid State Physics*, Seventh Edition, John Wiley & Son Inc., 1996



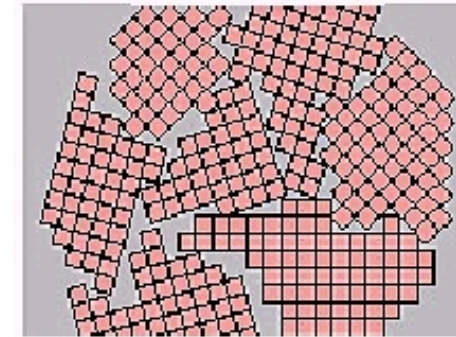
*Bài 1*

**TINH THỂ CHẮT RẮN**

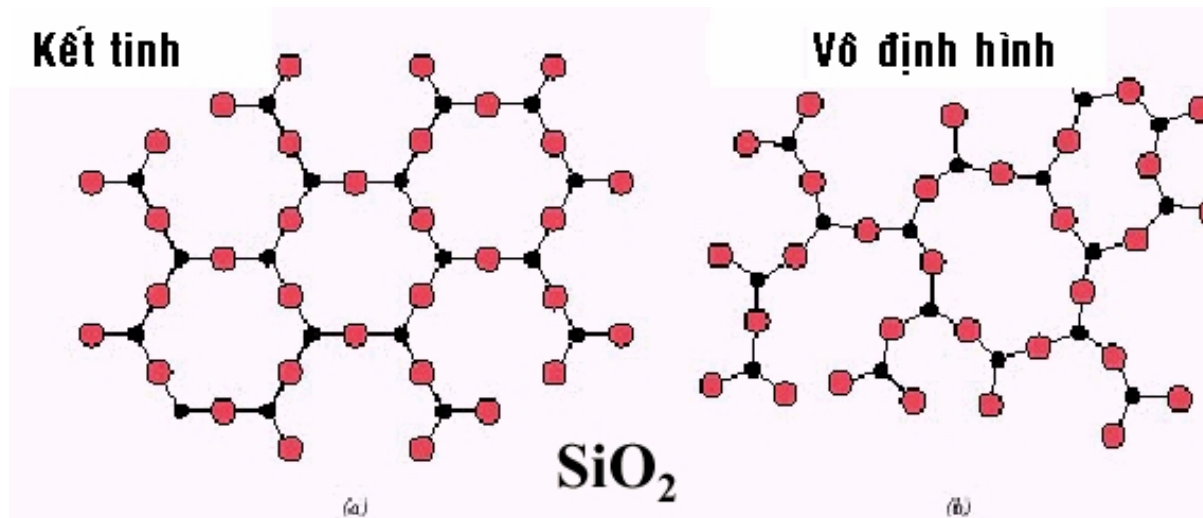
- 1) *Mạng tinh thể.*
- 2) *Cấu trúc tinh thể của một số tinh thể đơn giản.*
- 3) *Phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.*

**Vật liệu kết tinh:** các nguyên tử sắp xếp tuần hoàn trong không gian

- \* **Đơn tinh thể:** các nguyên tử sắp xếp tuần hoàn trong toàn không gian của vật liệu
- \* **Đa tinh thể:** gồm nhiều tinh thể nhỏ hoặc **hạt**
- \* **Vật liệu vô định hình:** các nguyên tử sắp xếp không tuần hoàn trong không gian



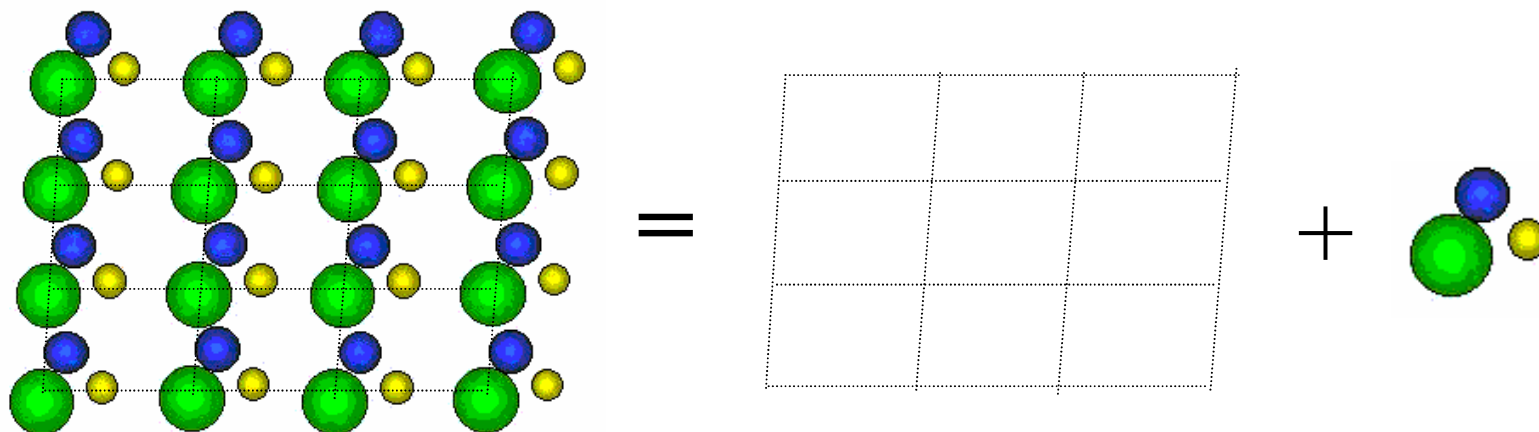
Đa tinh thể





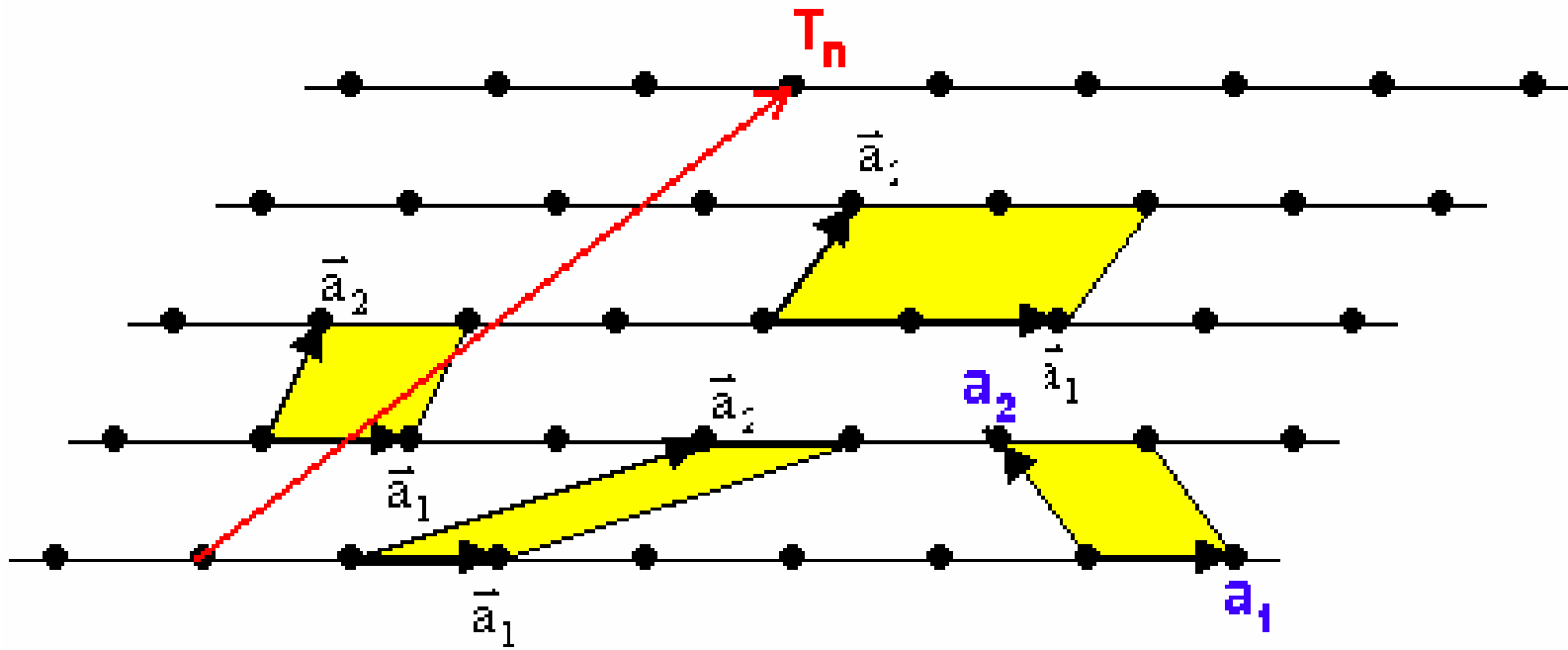
# I. Cấu trúc tinh thể

Tinh thể là sự sắp xếp tuần hoàn trong không gian của các nguyên tử hoặc phân tử



**Cấu trúc tinh thể = mạng tinh thể + cơ sở**

## II. Mạng tinh thể



$\vec{a}_1$   $\vec{a}_2$   $\vec{a}_3$  - vectơ tịnh tiến cơ sở  
có thể chọn tùy ý

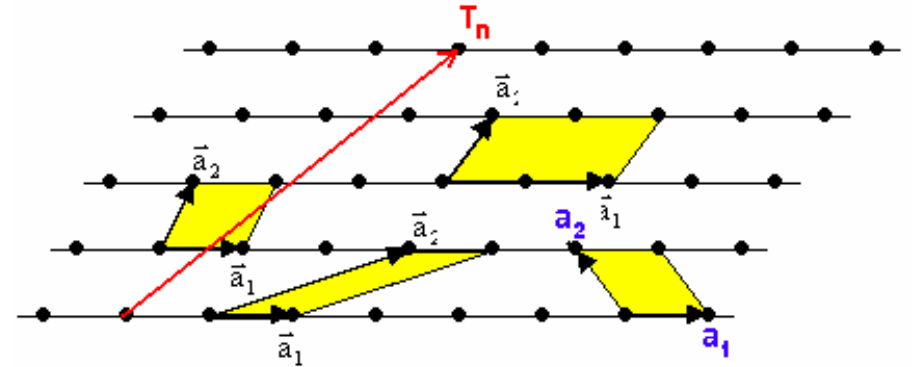
CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

# 1) Mô tả Mạng tinh thể

Cách 1 :

$$\vec{T}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

vectơ tịnh tiến của mạng tinh thể



Tùy cách chọn  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

$n_1, n_2$  và  $n_3$  có thể là số nguyên hoặc số phân

❖ Tất cả  $n_1, n_2$  và  $n_3$  đều là số nguyên :

các vectơ  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  - vectơ tịnh tiến nguyên tố

❖ Chỉ một trong các số  $n_1, n_2$  và  $n_3$  không phải số nguyên :

các vectơ  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  - vectơ tịnh tiến đơn vị

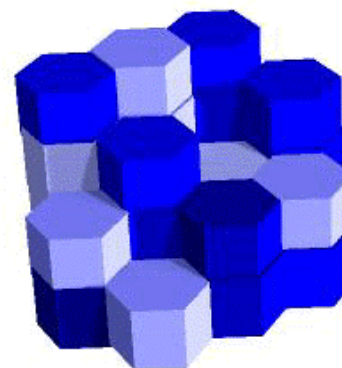
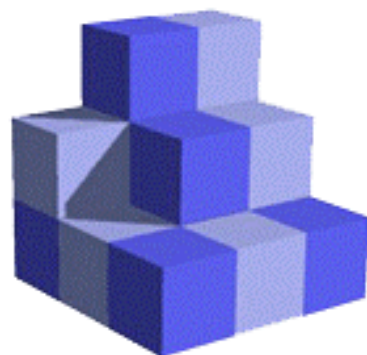
CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

# Mô tả Mạng tinh thể

## Cách 2 : Ô nguyên tố và ô đơn vị

Ô nguyên tố được tạo thành từ các vectơ nguyên tố  $\overset{\rho}{a}_1, \overset{\rho}{a}_2, \overset{\rho}{a}_3$  .

Ô đơn vị từ các vectơ đơn vị  $\overset{\rho}{a}_1, \overset{\rho}{a}_2, \overset{\rho}{a}_3$  .



- ❖ Ô nguyên tố chỉ chứa một nút mạng.
- ❖ Ô nguyên tố có thể có các dạng hình học khác nhau nhưng luôn có thể tích nhỏ nhất và bằng nhau.

## 2) Sự đối xứng của mạng tinh thể

**Yếu tố đối xứng** : phép biến đổi không gian làm cho mạng tinh thể trùng lại với chính nó.

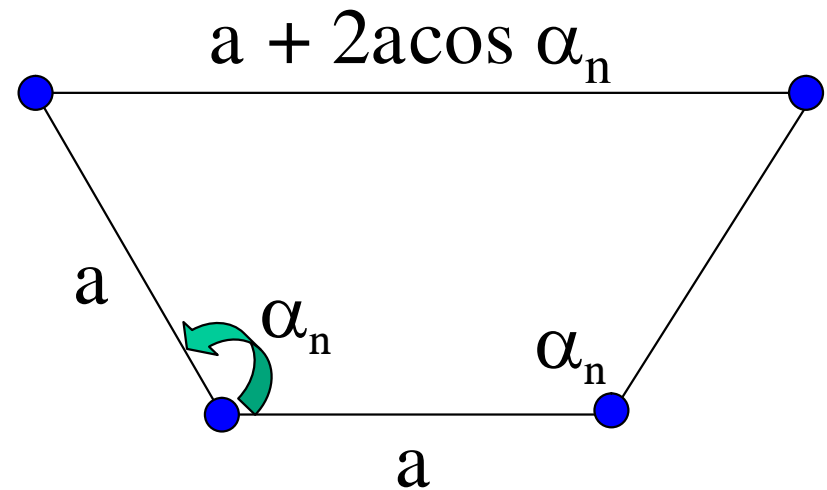
- ❖ **Đối xứng tịnh tiến**
- ❖ **Các trục quay  $C_1$  ,  $C_2$  ,  $C_3$  ,  $C_4$  và  $C_6$ .**
- ❖ **Mặt phẳng phản xạ gương  $m$ .**
- ❖ **Tâm đảo  $I$  .**

# 3 trục quay trong tinh thể

**Trục quay cấp n :**  
quay quanh trục góc

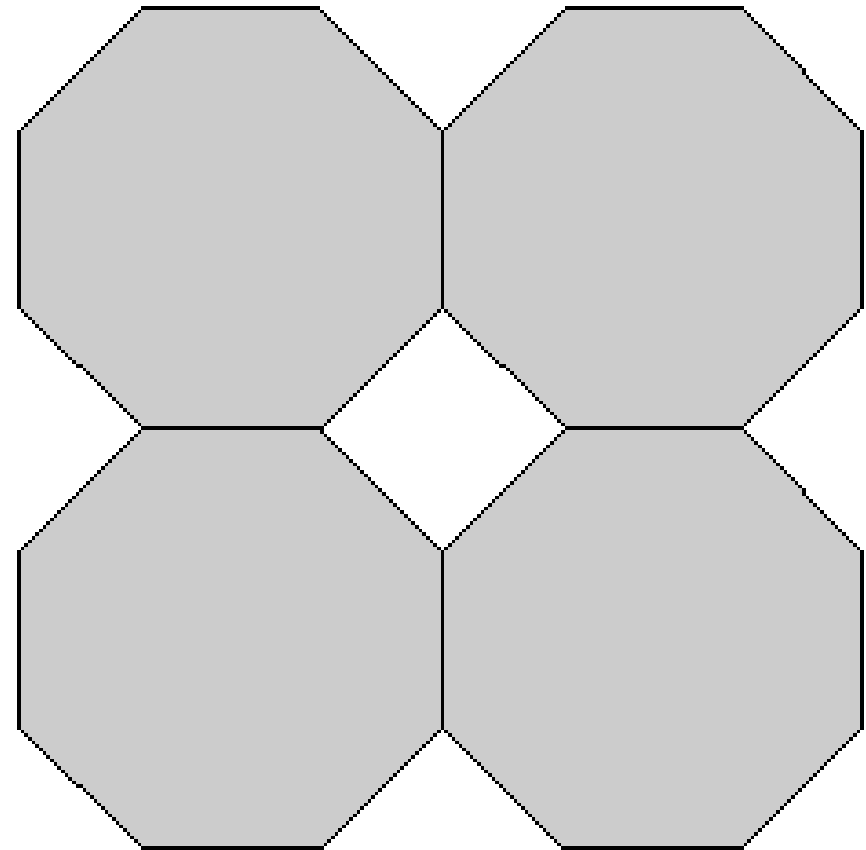
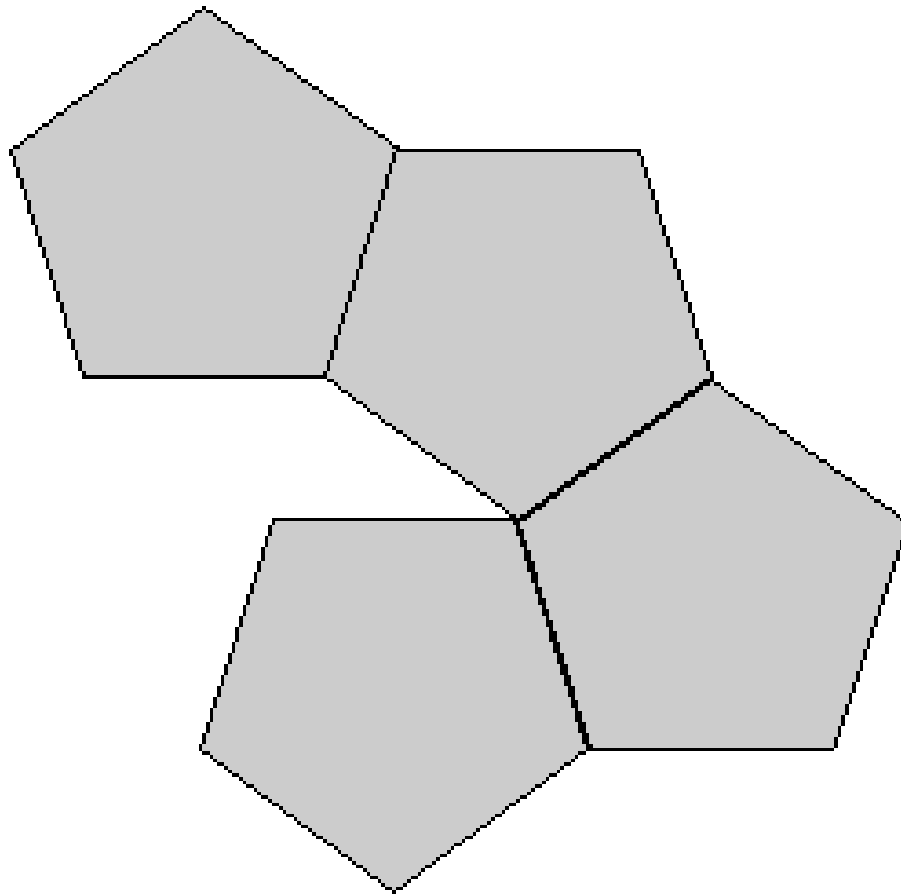
$$\alpha_n = \frac{2\pi}{n}$$

mạng tinh thể trùng với chính nó



$1 + 2\cos\alpha_n = \text{số nguyên}$  hay  $2\cos\alpha_n = \text{số nguyên}$

$\cos\alpha_n$	$\alpha_n$	$C_n$
-1	$2\pi/2$	$C_2$
-0,5	$2\pi/3$	$C_3$
0	$2\pi/4$	$C_4$
0,5	$2\pi/6$	$C_6$
1	$2\pi/1$	$C_1$



Vì sao không có trục 5 và trục 7 trong tinh thể chất rắn ?

## 7 Hệ tinh thể

Mỗi hệ tinh thể có một tập tối thiểu của các yếu tố đối xứng

Hệ tinh thể	Số yếu tố đối xứng tối thiểu
Tam tà	$C_1$ ( không )
Đơn tà	$C_2$ hoặc ( $C_2 + I$ )
Trực thoi	3 trục $C_2$ hoặc ( $C_2 + I$ )
Ba phương	$C_3$ hoặc ( $C_3 + I$ )
Bốn phương	$C_4$ hoặc ( $C_4 + I$ )
Sáu phương	$C_6$ hoặc ( $C_6 + I$ )
Lập phương	4 trục $C_3$



### 3) Các mạng tinh thể cơ bản . Mạng Bravais

Cách chọn các vectơ  $\overset{\rho}{a}_1, \overset{\rho}{a}_2, \overset{\rho}{a}_3$  của Bravais :

1. Ô có tính đối xứng cao nhất của hệ mà tinh thể được xếp vào .
2. Ô có số góc vuông lớn nhất hoặc số cạnh bằng nhau và số góc bằng nhau nhiều nhất.
3. Ô có thể tích nhỏ nhất ( ô nguyên tố )

Nếu không thể thỏa mãn đồng thời 3 tính chất đó thì chọn các vectơ  $\overset{\rho}{a}_1, \overset{\rho}{a}_2, \overset{\rho}{a}_3$  theo thứ tự ưu tiên 1, 2, 3.

Chỉ có 7 dạng ô đơn vị có thể dùng để lấp đầy không gian của mạng tinh thể.

CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

# Mạng tinh thể hai chiều

*Mạng*

*Đặc điểm của ô*

Mạng nghiêng

$$a_1 \neq a_2 ; \gamma \neq 90^\circ$$

Mạng lục giác

$$a_1 = a_2 ; \gamma = 120^\circ$$

Mạng vuông

$$a_1 = a_2 ; \gamma = 90^\circ$$

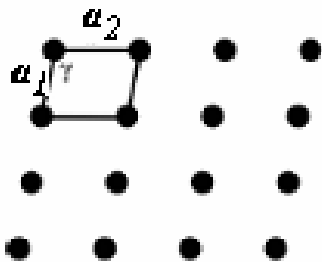
Mạng chữ nhật

$$a_1 \neq a_2 ; \gamma = 90^\circ$$

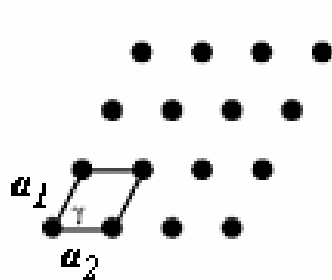
Mạng chữ nhật tâm mặt

$$a_1 \neq a_2 ; \gamma = 90^\circ$$

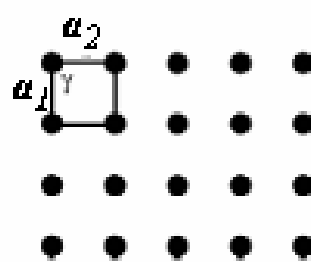
*Mạng nghiêng*



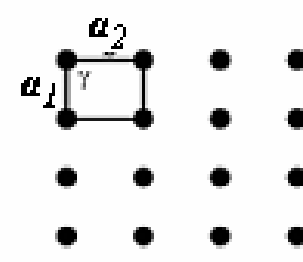
*Mạng lục giác*



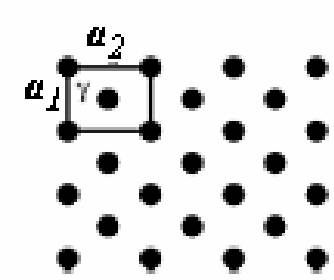
*Mạng vuông*



*Mạng chữ nhật*

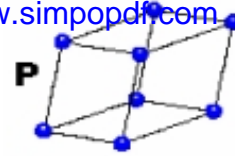


*Mạng chữ nhật tâm mặt*

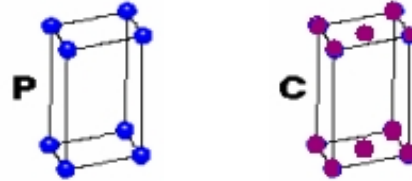


**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

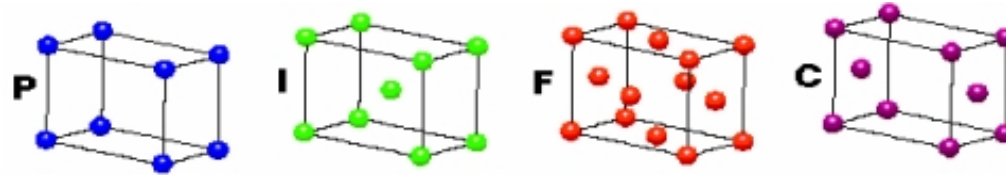
Hệ tam tà



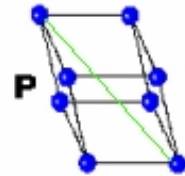
Hệ đơn tà



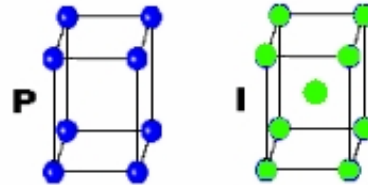
Hệ trực thoi



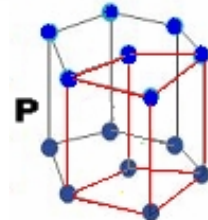
Hệ ba phương



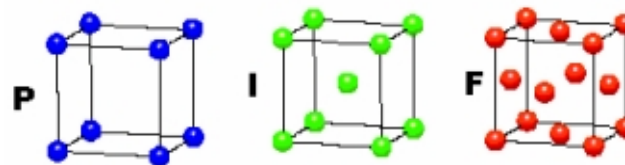
Hệ bốn phương



Hệ sáu phương

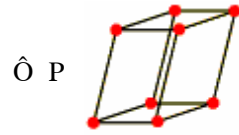


Hệ lập phương

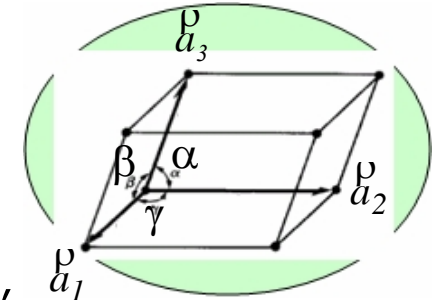


# Mạng tinh thể ba chiều

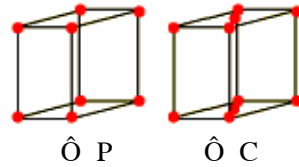
**Hệ tam tà**



$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ;$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

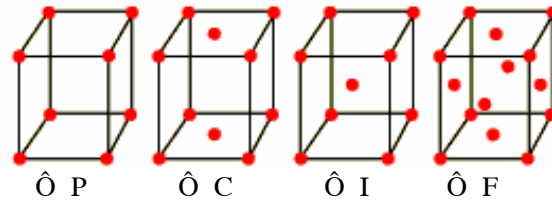


**Hệ đơn tà**



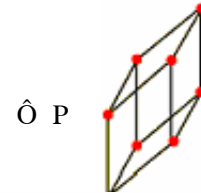
$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

**Hệ trực thoi**



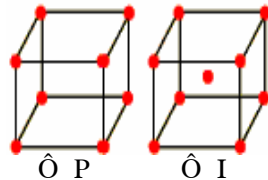
$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**Hệ ba phương**



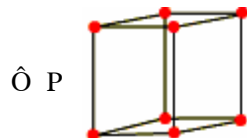
$$a_1 = a_2 = a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$$

**Hệ bốn phương**



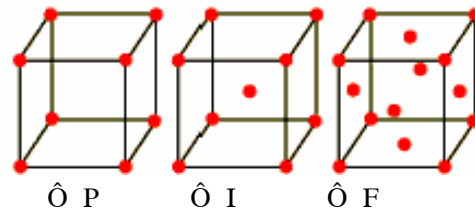
$$a_1 = a_2 \neq a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

**Hệ sáu phương**



$$a_1 = a_2 \neq a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

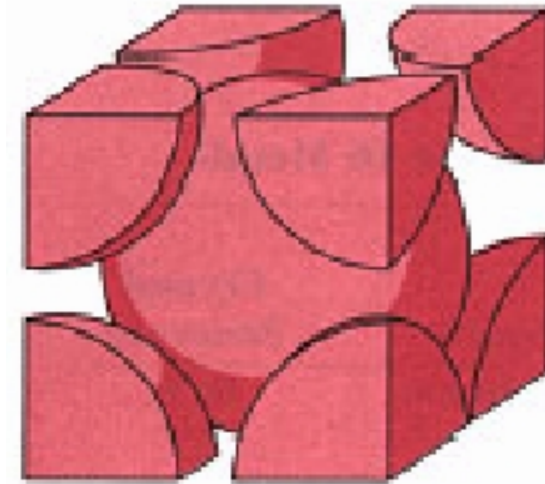
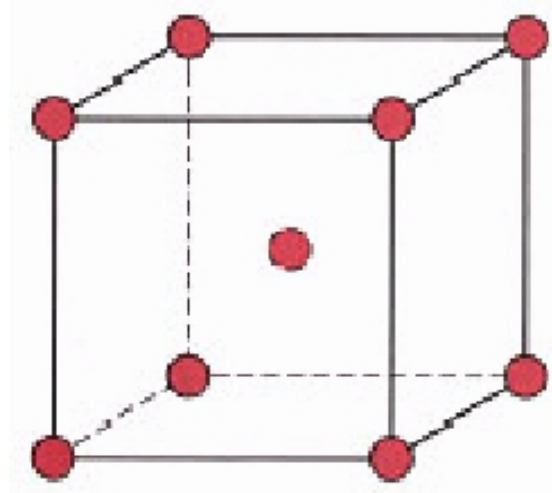
**Hệ lập phương**



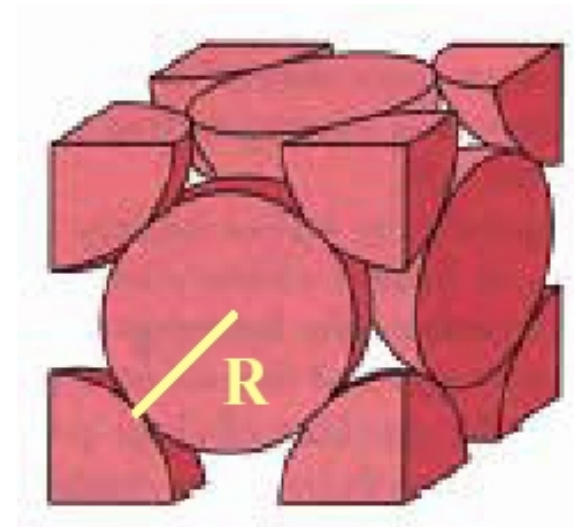
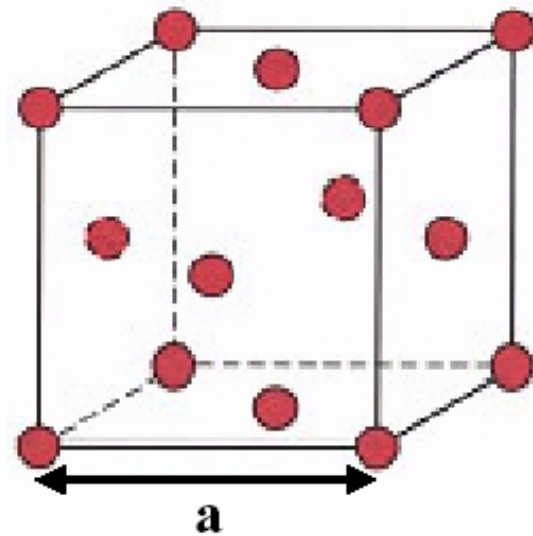
$$a_1 = a_2 = a_3 ;$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

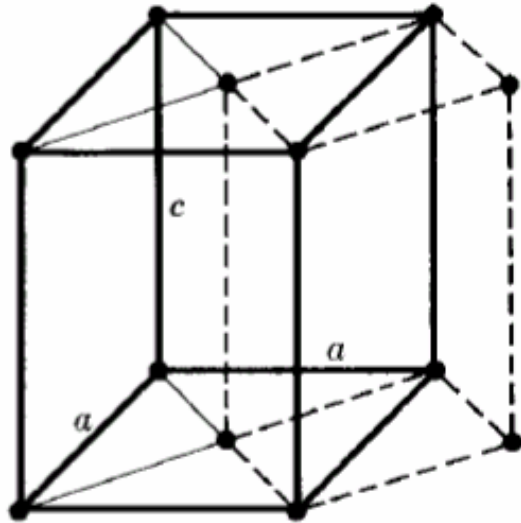
# Số nút trong ô đơn vị

**LP I : 2 nút**



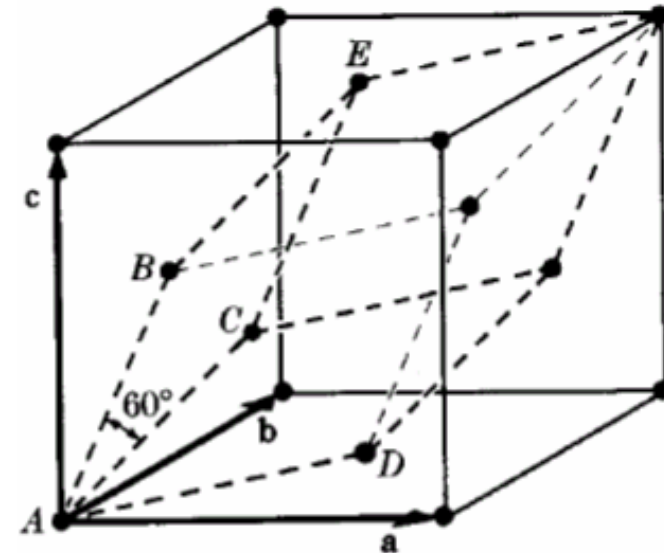
**LP F : 4 nút**



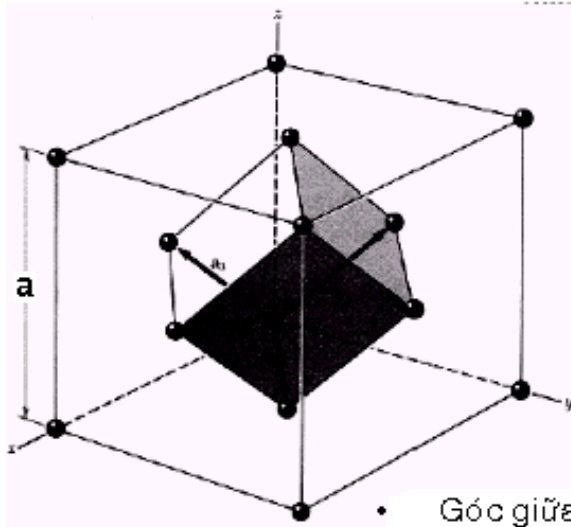


**Ô C thuộc hệ bốn phương  
có thể được mô tả bởi ô P  
của hệ bốn phương.**

**Mạng lập phương tâm mặt  
có thể được lấp đầy bởi các  
ô lập phương hoặc ô mặt  
thoi.**

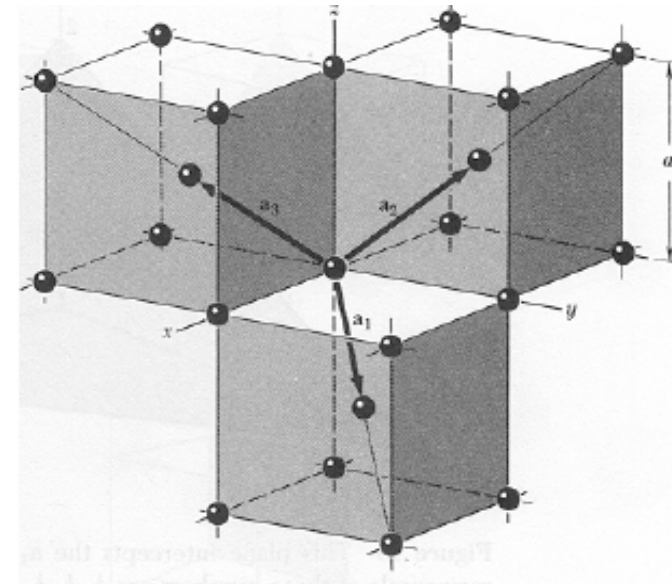
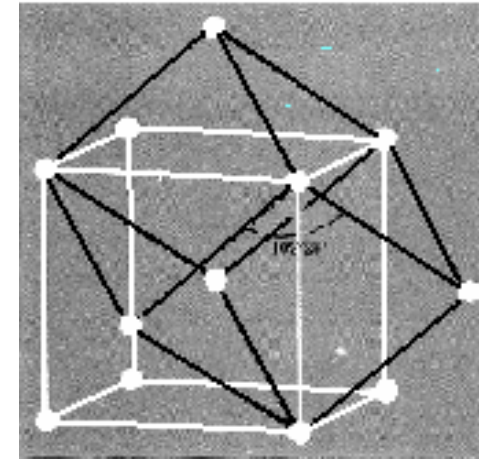


**Lập phương tâm mặt trong không gian thuận**



• Góc giữa  $a_1, a_2, a_3$ :  $60^\circ$

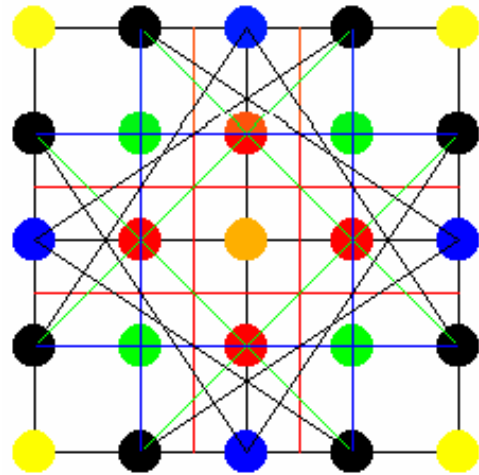
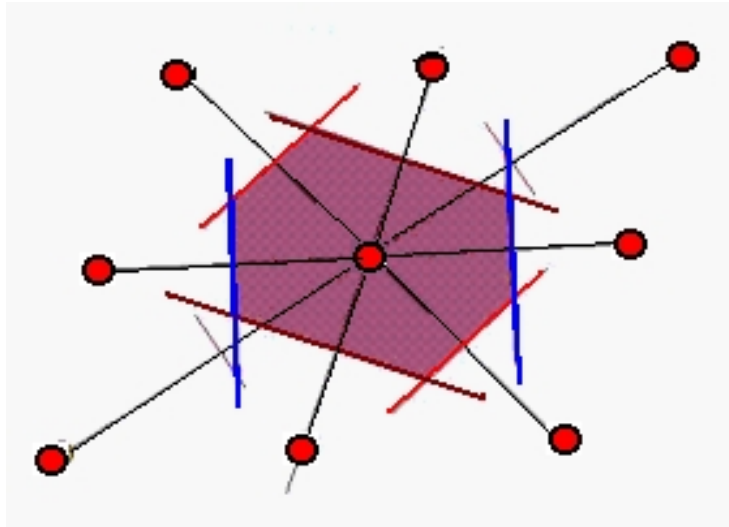
$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{z} + \hat{x}) .$$



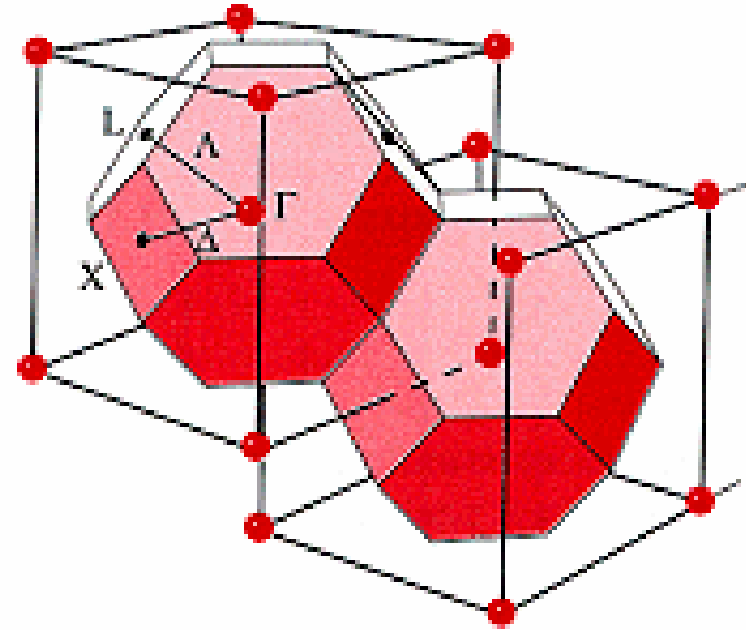
$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) ; \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) .$$

**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

# Ô nguyên tố Wigner-Seitz



Cách vẽ ô Wigner-Seitz



Ô Wigner-Seitz của mạng lập phương I



## 4) Chỉ số Miller

### 1. Chỉ số Miller của nút mạng tinh thể

Vị trí của 1 nút nào đó của mạng, đối với gốc tọa độ đã chọn, được xác định bởi 3 tọa độ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  của nó. Các tọa độ đó được viết bằng

$$x = h a_1, \quad y = k a_2 \quad \text{và} \quad z = l a_3$$

trong đó  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  là các thông số của mạng và  $h$ ,  $k$  và  $l$  là các số nguyên.

Nếu lấy  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  làm đơn vị đo độ dài dọc theo các trục của mạng thì tọa độ của nút sẽ là các số  $h$ ,  $k$  và  $l$ . Các số đó được gọi là chỉ số của nút và được ký hiệu là  $[[h \ k \ l]]$  hay  $hkl$ .

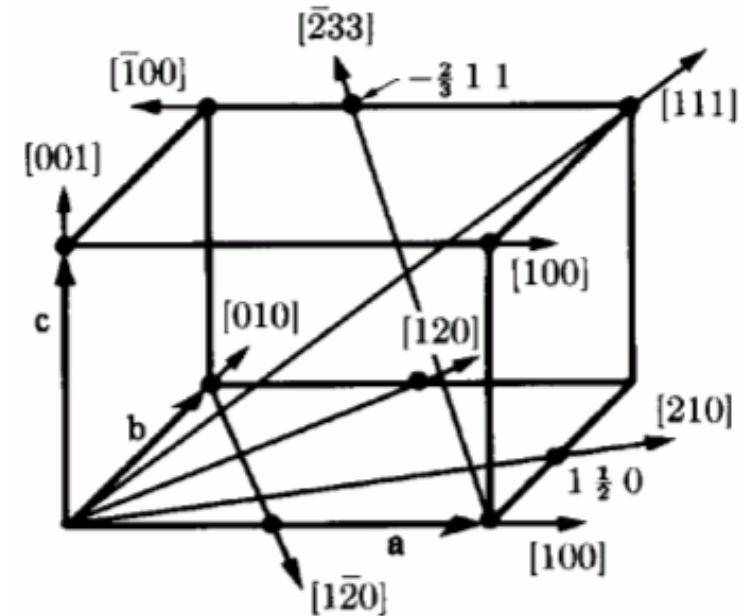
Simple PDF Merge and Split / Registered Version / http://www.simplepdf.com

## 2. Chỉ số Miller của chiều trong tinh thể

Chiều của một đường trong mạng có thể xác định bằng cách vẽ đường song song với đường đó qua gốc.

Chỉ số Miller của đường là tọa độ của điểm đầu tiên mà đường đi qua.

Nếu tọa độ của điểm đó là  $u, v, w$  thì chiều của đường sẽ là  $[uvw]$ .



Theo quy ước, người ta dùng *tập các số nguyên nhỏ nhất*.

$[1/2 \ 1/2 \ 1]$ ,  $[1 \ 1 \ 2]$  và  $[2 \ 2 \ 4]$  chỉ các chiều tương đương, nhưng người ta dùng  $[1 \ 1 \ 2]$ .

Các chỉ số âm được viết với dấu ngang ở trên đầu.

**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version, http://www.simpo.com/

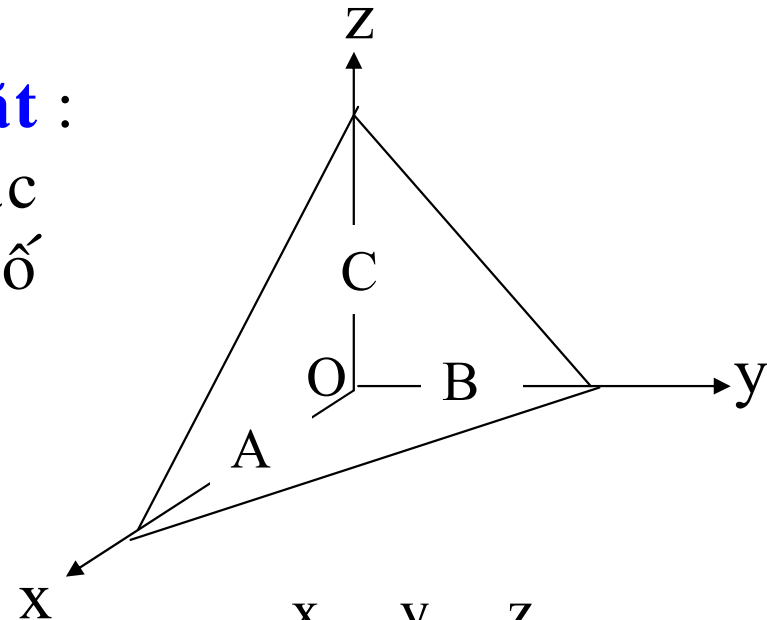
### 3. Chỉ số Miller của các mặt trong tinh thể

Vị trí của một mặt được xác định bởi 3 điểm mà mặt đó cắt 3 trục tọa độ.

#### Cách xác định chỉ số Miller cho mặt :

- biểu thị độ dài từ gốc tọa độ đến các giao điểm đó theo đơn vị của thông số mạng : A , B và C.
- lập nghịch đảo
- quy đồng mẫu số . Giả sử mẫu số chung nhỏ nhất là D.
- các số nguyên

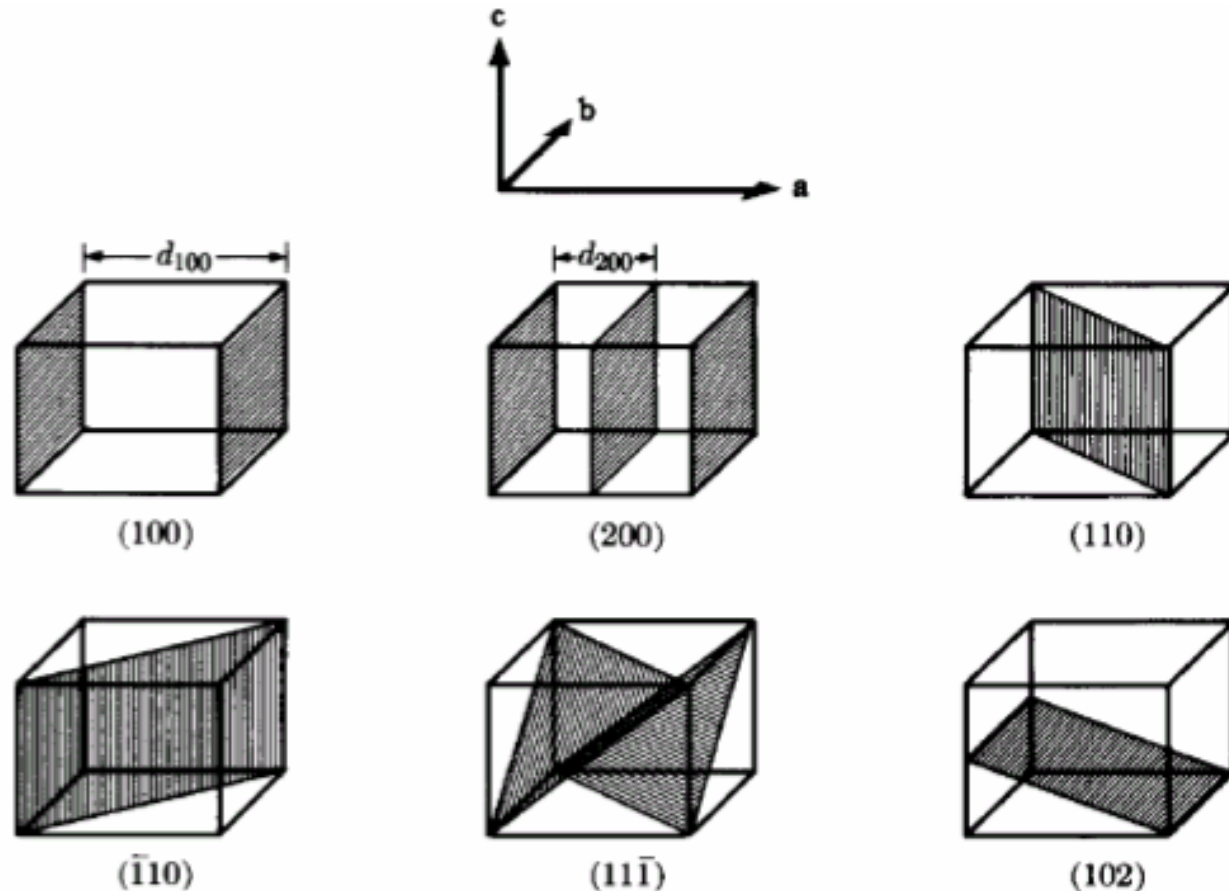
$h = D / A$  ,  $k = D / B$  và  $l = D / C$   
là các chỉ số Miller của mặt và được ký hiệu bằng **( h k l )**.



$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1$$

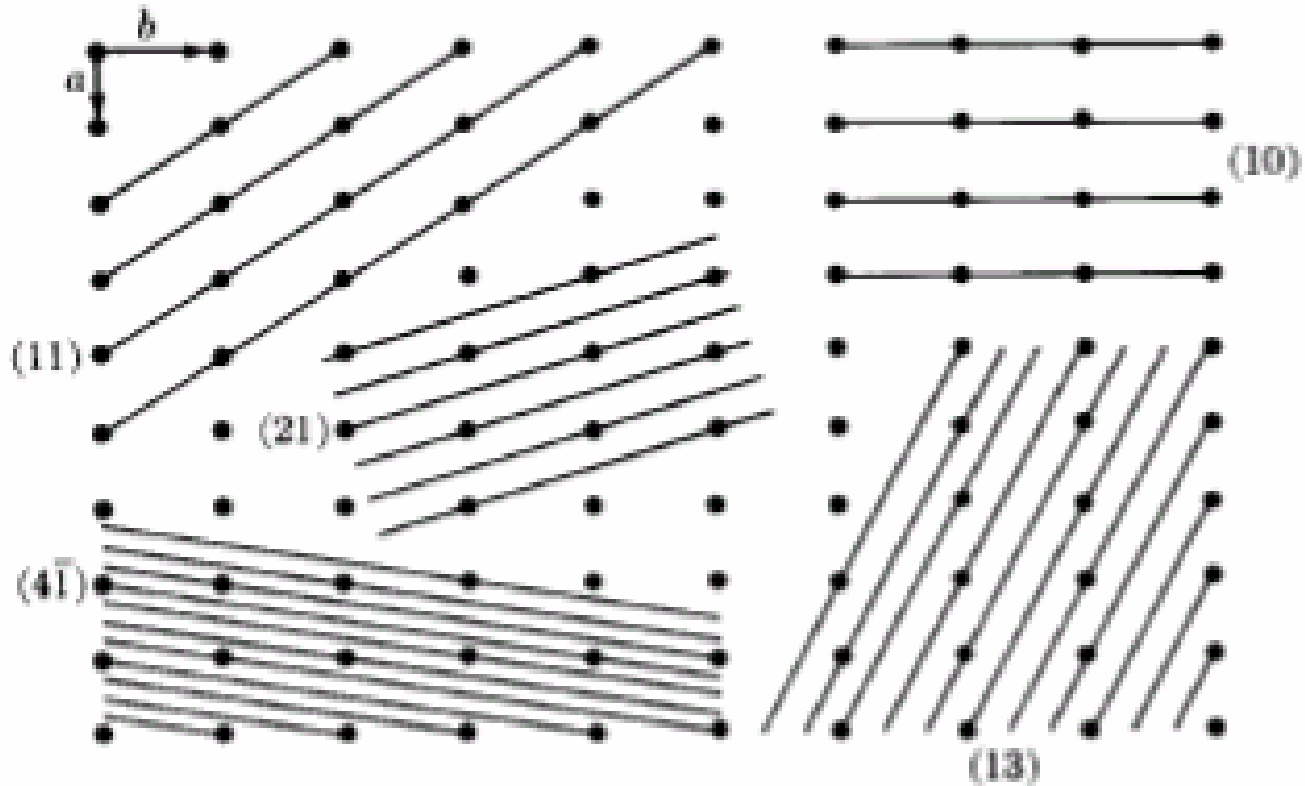
$$hx + ky + lz = D$$

$$D = hA = kB = lC$$



Một họ mặt song song và cách đều nhau được biểu thị bằng các chỉ số Miller như nhau.

# Khoảng cách giữa các mặt ( hkl )



Họ mặt có chỉ số Miller càng nhỏ có khoảng cách giữa hai mặt kế nhau càng lớn và có mật độ các nút mạng càng lớn

**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

## Một vài tính chất đáng nhớ :

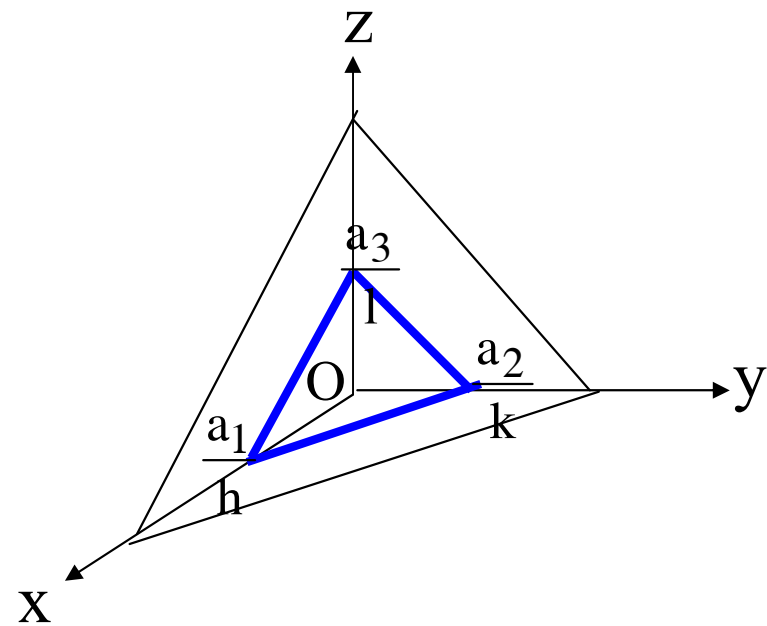
- \* (hkl) biểu thị cho một *họ mặt song song với nhau*
- \* Mặt (hkl) gần gốc tọa độ nhất cắt các trục tọa độ ở

$$\frac{a_1}{h} \quad \frac{a_2}{k} \quad \frac{a_3}{l}$$

### Với hệ lập phương :

+ [ hkl ] vuông góc với (hkl)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

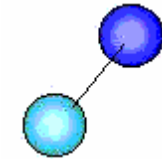
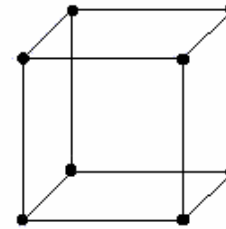
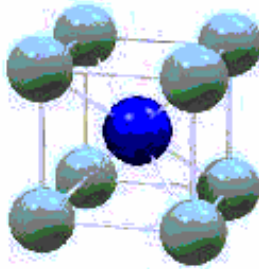


Simple DF term and Superlattice Vision - <http://www.slrjpp.com>

# III. Cấu trúc tinh thể của một số tinh thể đơn giản

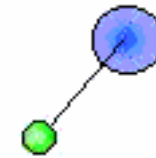
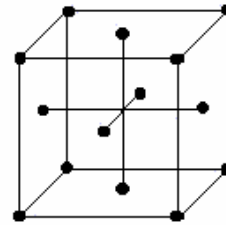
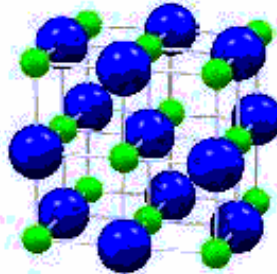
**Tinh thể = Mạng Bravais + cơ sở**

**ClCs**



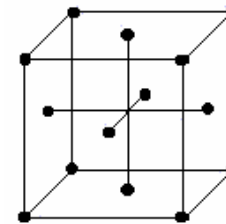
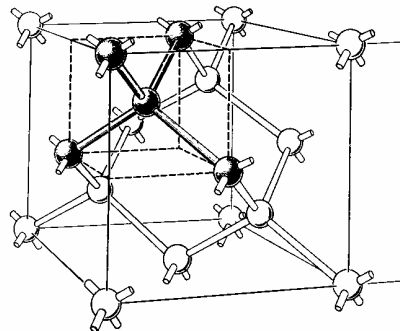
$000$  &  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

**ClNa**



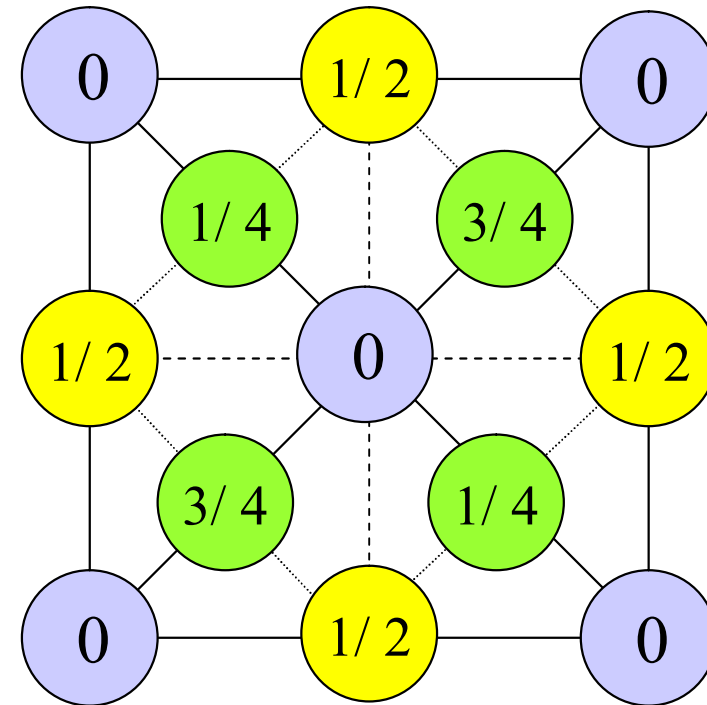
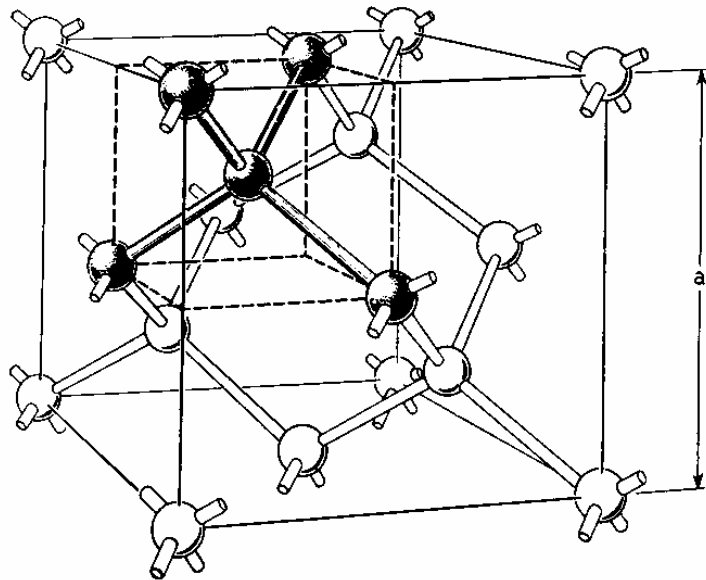
$000$  &  $\frac{1}{2} 0 0$

**Kim cương**



$000$  &  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

## Mô tả cấu trúc Kim cương



*Mạng Bravais* : lập phương tâm mặt F

*Cơ sở* : gồm 2 nguyên tử ở  $(0,0,0)$  và  $(1/4,1/4,1/4)$

Ô đơn vị chứa 8 nguyên tử

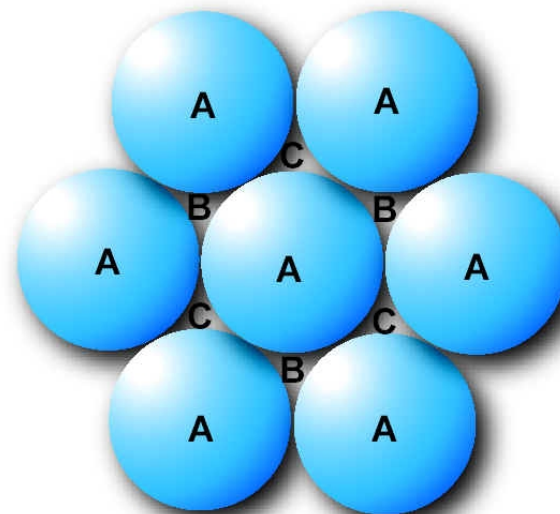
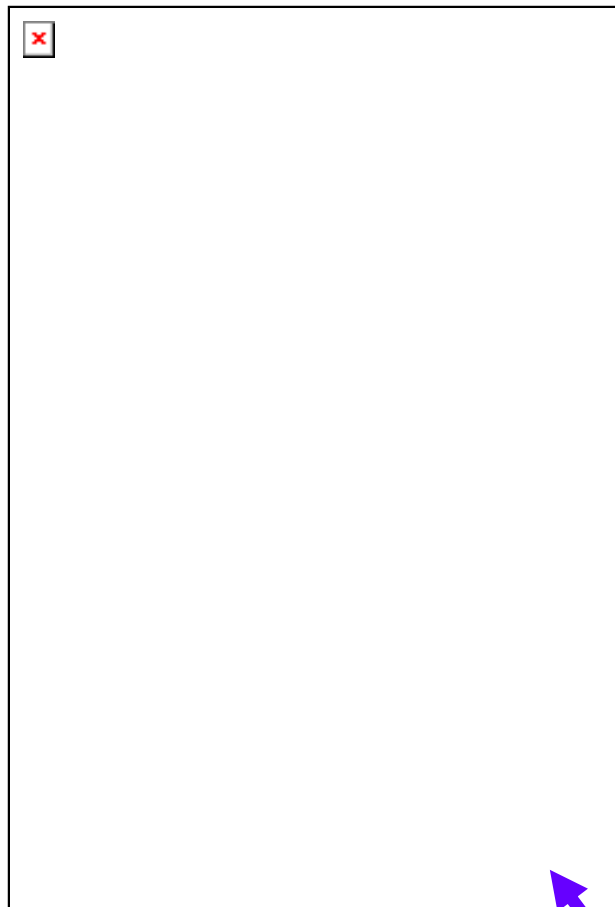
*Hệ số lấp đầy* : 0,34 : mạng kim cương không thuộc loại mạng xếp chặt

*Số phối trí*  $k = 4$

Kết tinh theo mạng kim cương có C, Si, Ge, thiếc xám ...



# Cấu trúc xếp chặt



Các cách sắp xếp các quả cầu rắn như nhau trong không gian sao cho phần trống còn lại giữa chúng là nhỏ nhất : Ở lớp dưới cùng, các quả cầu được xếp chặt trên một mặt phẳng khi mỗi quả cầu tiếp xúc với 6 quả cầu xung quanh

# Cấu trúc xếp chặt

Lớp dưới cùng : lớp A

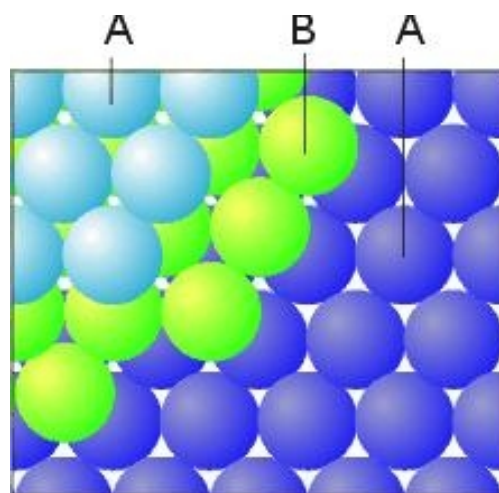


(a)

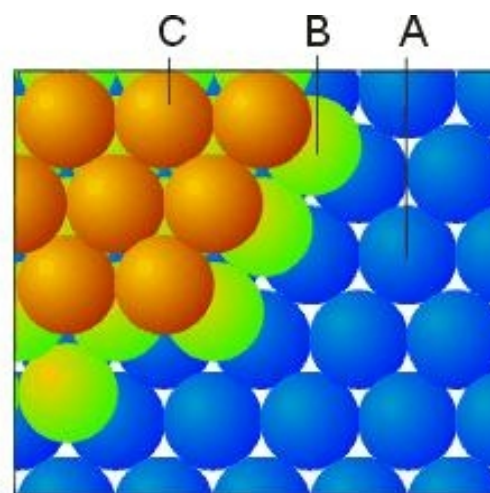
Lớp thứ hai : Lớp B



Có hai cách xếp lớp thứ ba :

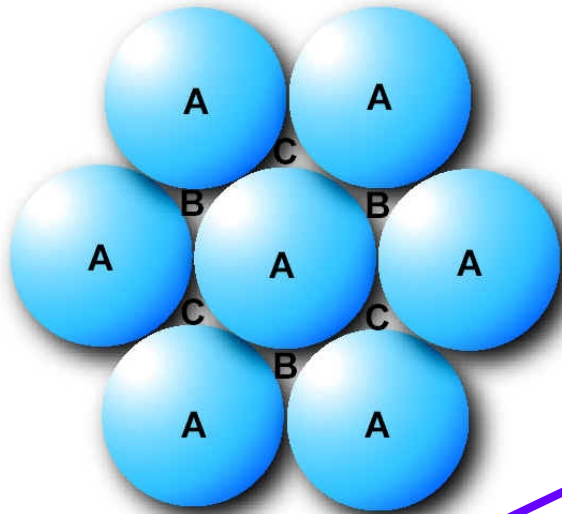


(a)



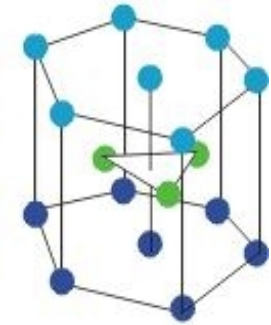
(b)

# Cấu trúc xếp chặt

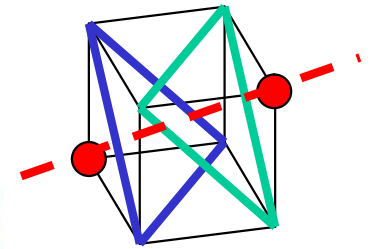


**ABABAB...**

**Lục giác xếp chặt**



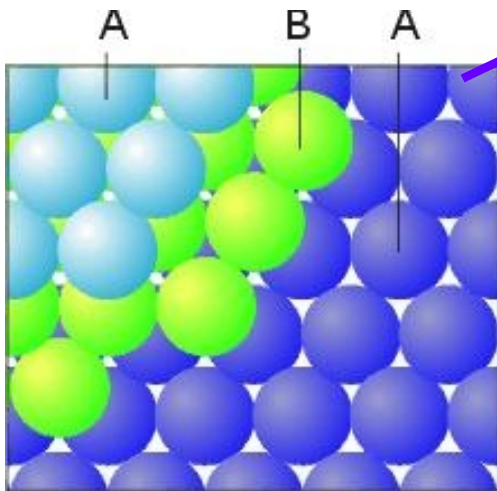
(a)



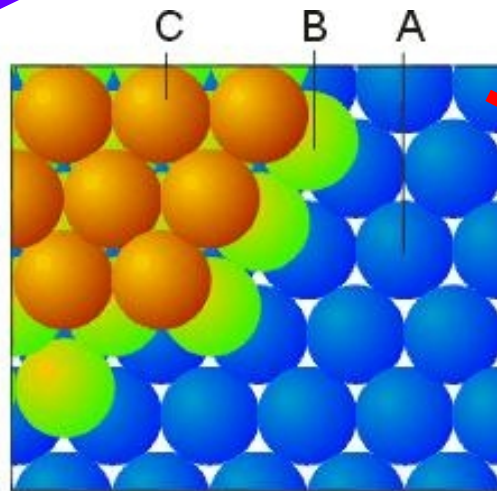
(b)

**ABCABCABC...**

**Lập phương tâm mặt**



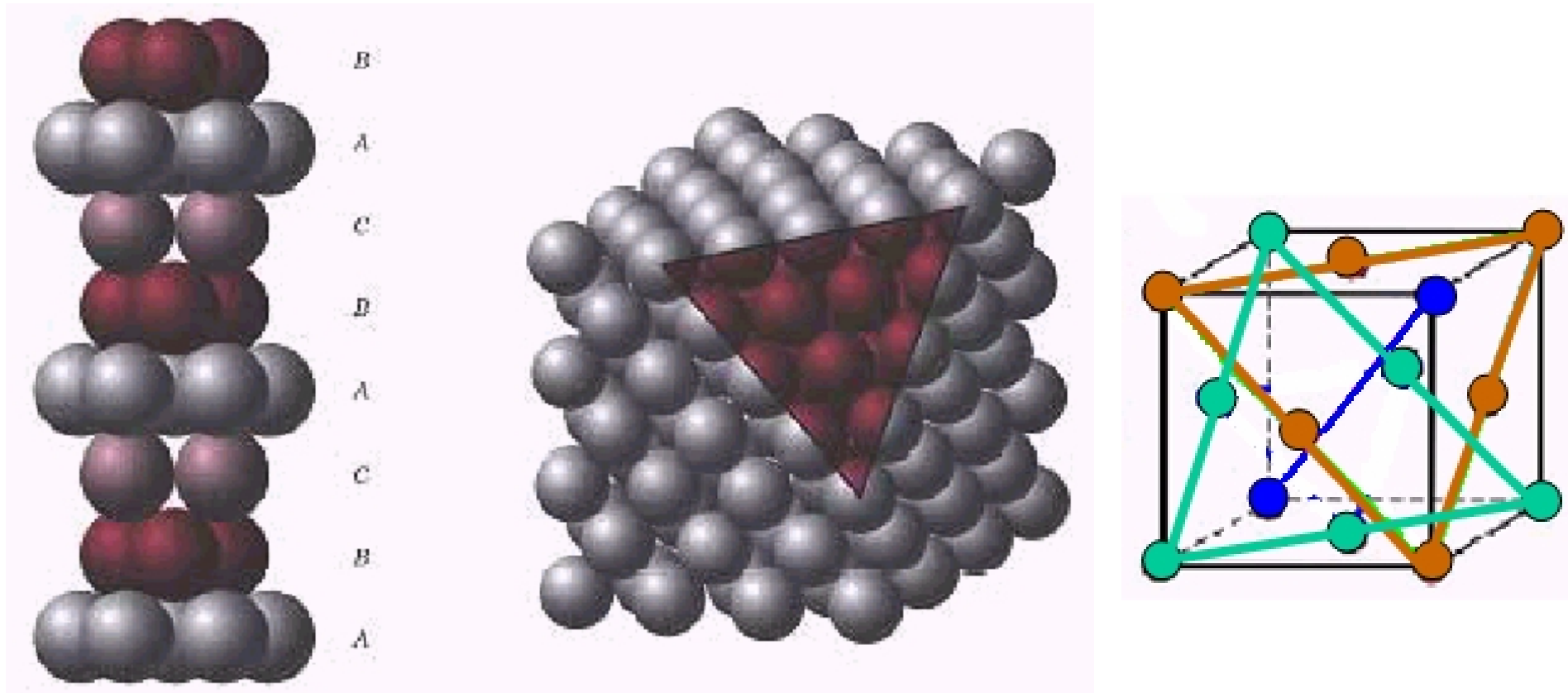
(a)



(b)

# Cấu trúc xếp chặt : FCC

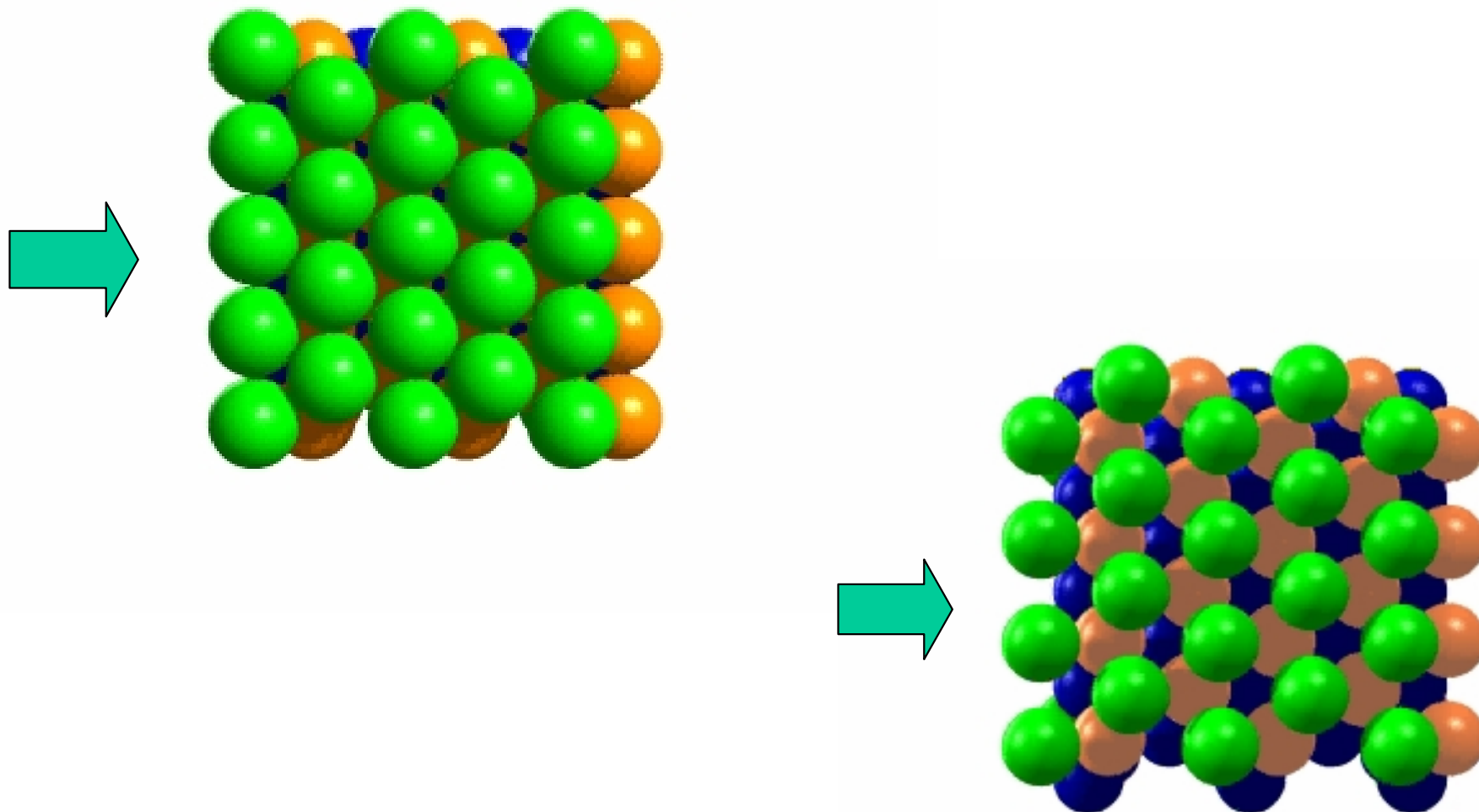
**FCC: Thứ tự sắp xếp ABCABCABC...**



Mặt thứ ba được đặt trên các chỗ lõm của mặt thứ nhất mà mặt thứ hai không chiếm.

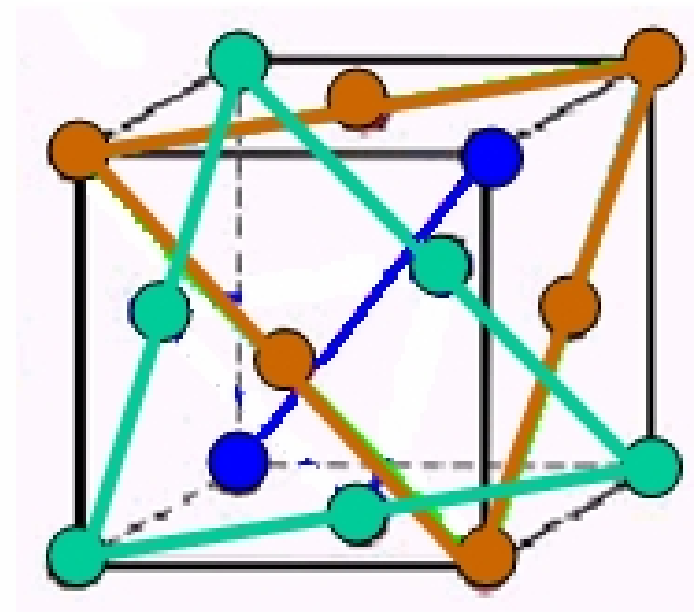
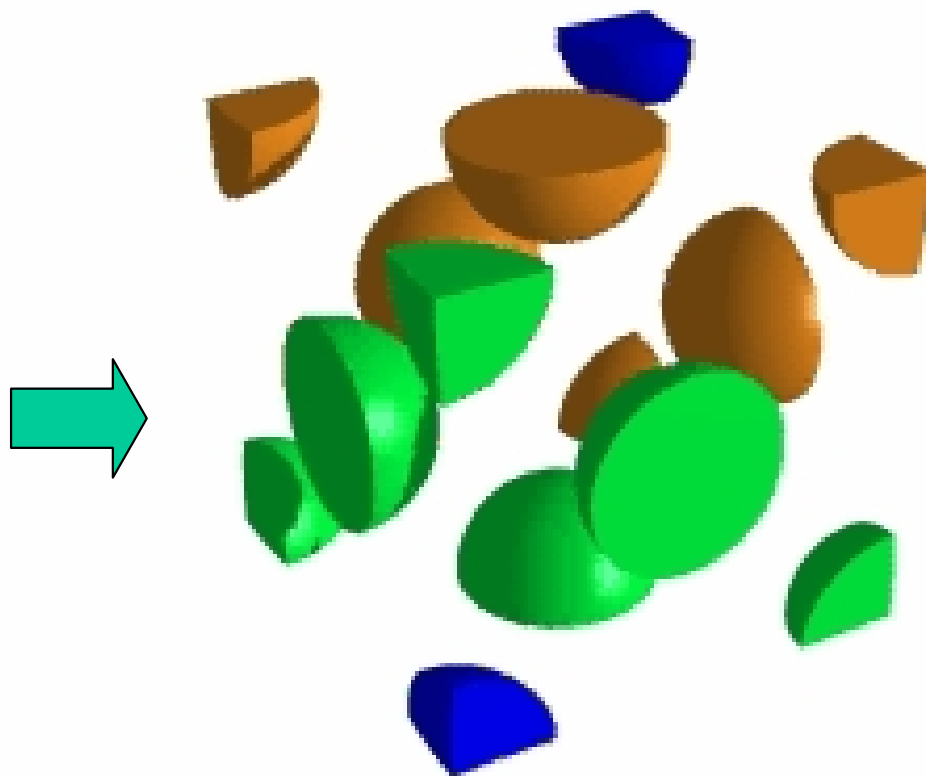
**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

# Cấu trúc xếp chặt : FCC



CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

# Cấu trúc xếp chặt : FCC

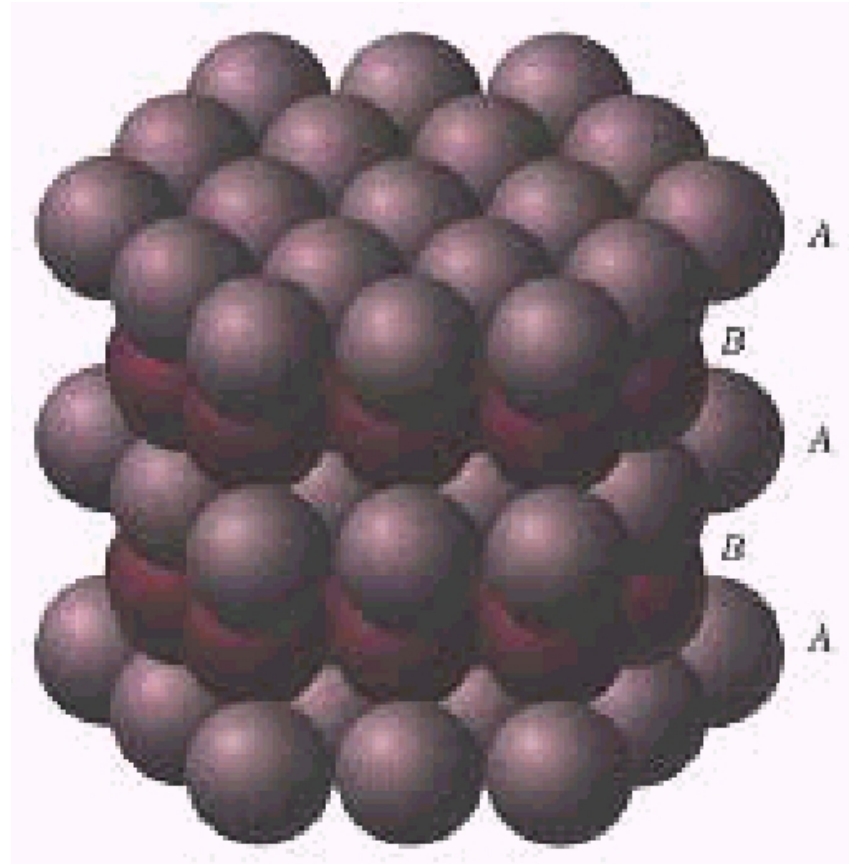


CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

Simpo PDF Merge and Split - Registered / Incon / (http://www.simpo.com.co)

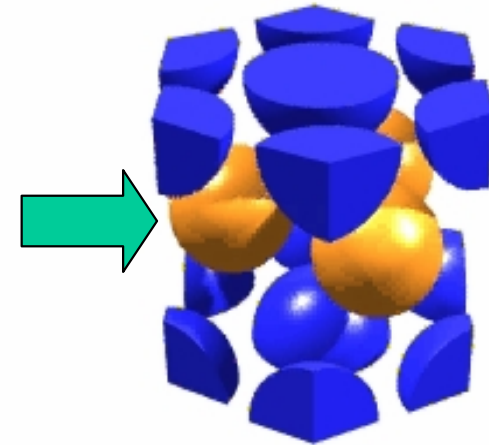
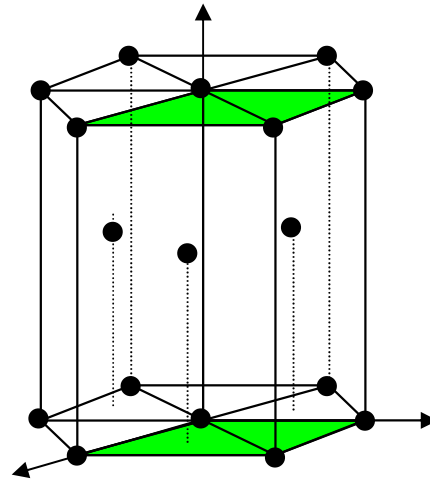
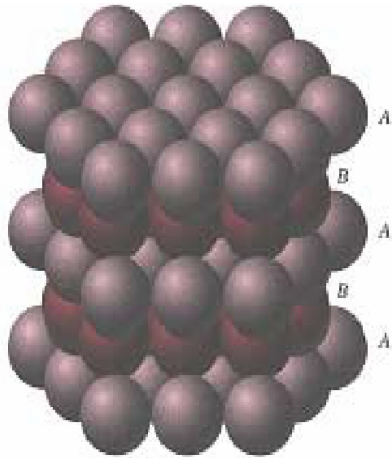
# Cấu trúc lục giác xếp chặt : HCP

**HCP: Thứ tự sắp xếp ABABAB...**



Mặt phẳng thứ ba được đặt thẳng trên mặt đầu tiên của các nguyên tử

# Mô tả cấu trúc Lục giác xếp chặt



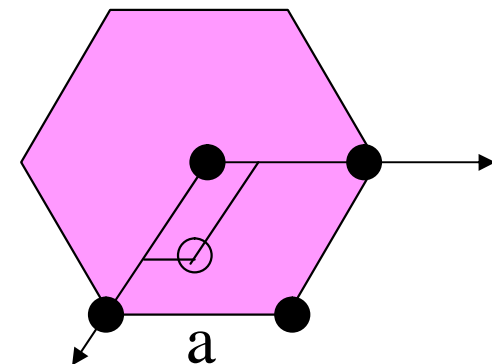
*Mạng Bravais* : lục giác P

*Cơ sở* : gồm 2 nguyên tử như nhau ở  $(0,0,0)$  và  $(2/3,1/3,1/2)$

*Hệ số lấp đầy* ( bởi các quả cầu ) : 0,74 .

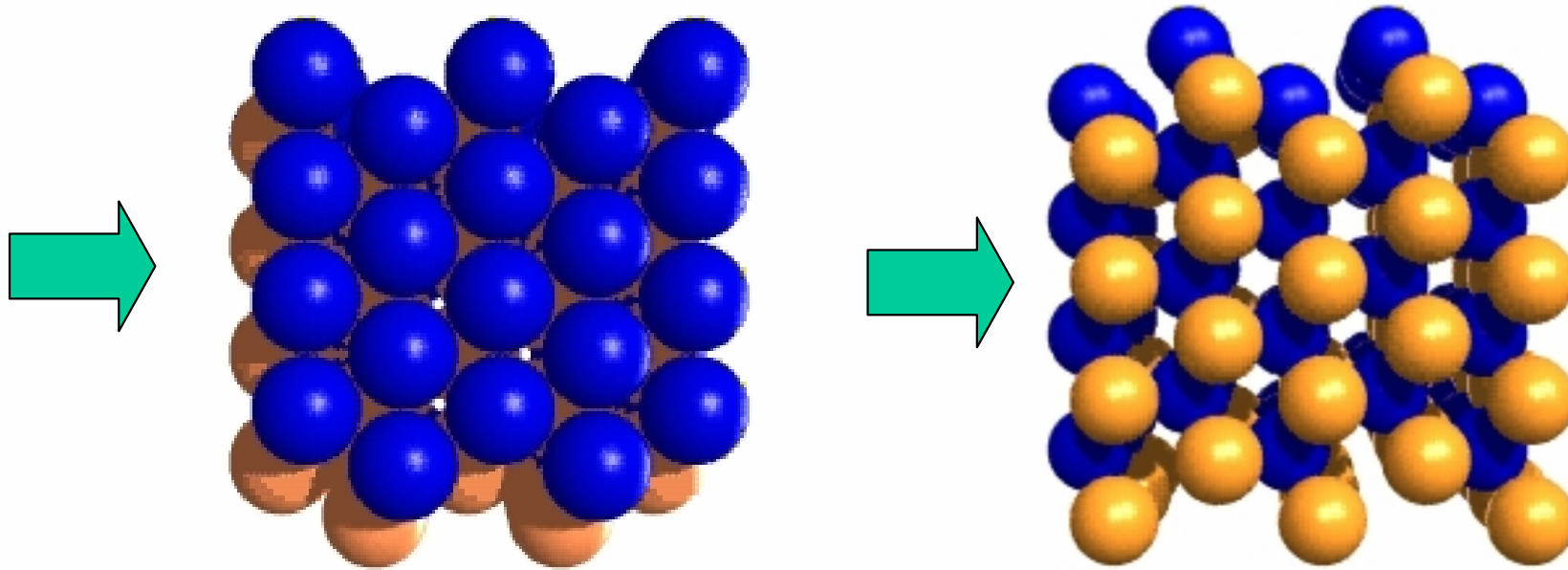
*Tỷ số*  $a_3/a_1 = (c/a) = 1,633$

*Số phối trí* :  $k = 12$ .



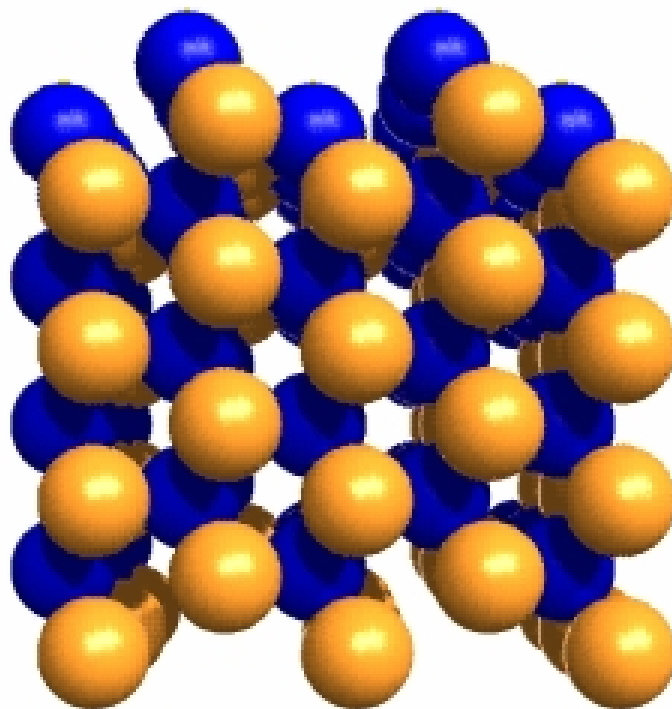


# Cấu trúc lục giác xếp chặt : HCP



CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN

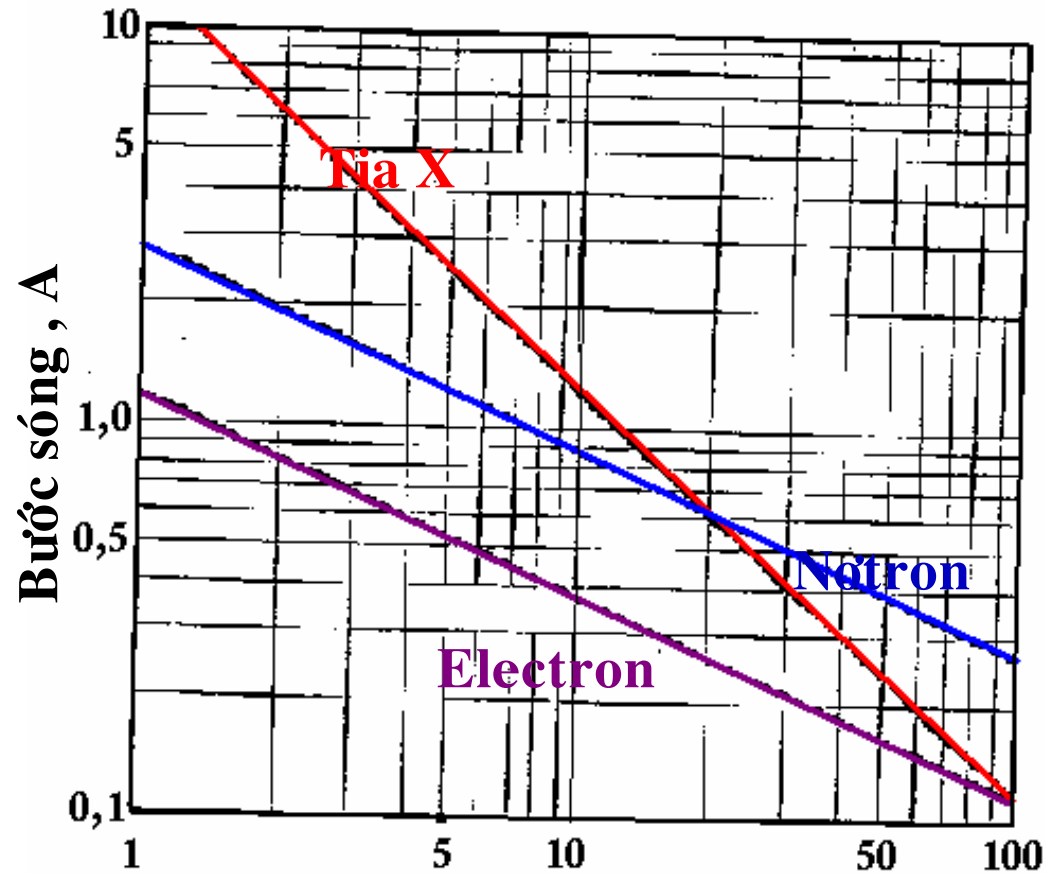
# Cấu trúc lục giác xếp chặt : HCP



**CƠ SỞ VẬT LÝ CHẤT RẮN**

Simple PDF Maker - Get Unlimited Version at <http://www.simplepdf.com>

# IV. Phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X



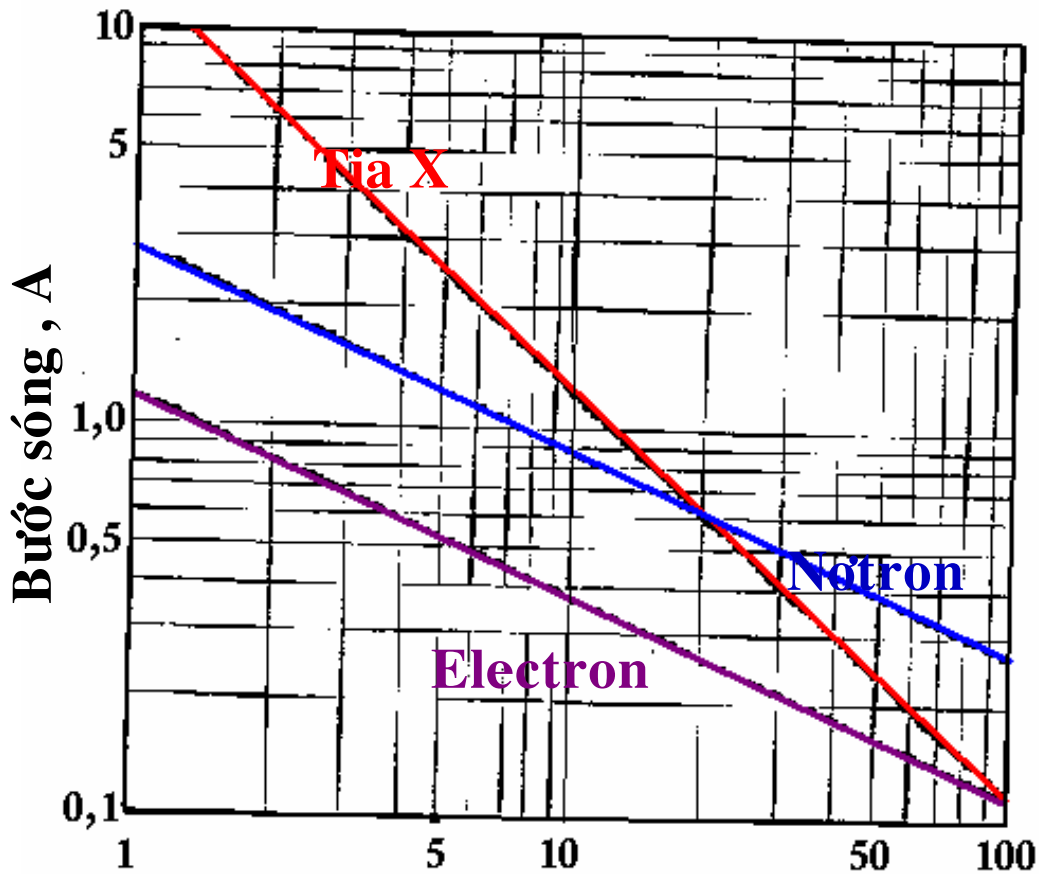
Năng lượng photon X , keV

Năng lượng nơtron , 0,01 eV

Năng lượng electron ,100 eV

Không thể phân biệt được các chi tiết bé hơn bước sóng của bức xạ mà ta dùng để quan sát chúng. Khoảng cách của các nguyên tử trong tinh thể chỉ vào khoảng Å .

Muốn quan sát được cấu trúc bên trong tinh thể cần dùng những bức xạ có bước sóng cỡ Å .



Năng lượng photon X , keV

Năng lượng nơtron , 0,01 eV

Năng lượng electron ,100 eV

Tia X :

$$\lambda(\text{Å}^0) = \frac{12,4}{E(\text{keV})}$$

Với chùm neutron

$$\lambda(\text{Å}^0) = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

Với chùm electron

$$\lambda(\text{Å}^0) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

# I) Sự nhiễu xạ từ một họ mặt của mạng tinh thể

**Định luật Bragg**

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

**Định luật Bragg**

Công thức Bragg : hệ quả của tính chất cơ bản của tinh thể là tính tuần hoàn mà không liên quan gì đến thành phần hóa học của tinh thể cũng như cách sắp xếp của các nguyên tử trong những mặt phẳng phản xạ.

Năm 1915 hai cha con nhà họ Bragg được giải thưởng Nobel về những đóng góp trong lĩnh vực phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Năm đó W.L. Bragg mới 25 tuổi, là người trẻ nhất được giải thưởng lớn này.



William Lawrence Bragg  
sinh viên trường Cambridge

▪ Chiếu tinh thể với tia X đơn sắc thường không cho các tia nhiễu xạ vì để thỏa mãn công thức Bragg cần chiếu tia X theo một chiều nhất định với bước sóng xác định mới có nhiễu xạ từ một họ mặt nào đó.

▪ Dựa vào công thức Bragg  $2d\sin\theta = n\lambda$

có thể sử dụng các phương pháp sau :

➤ giữ nguyên góc tới , thay đổi bước sóng :

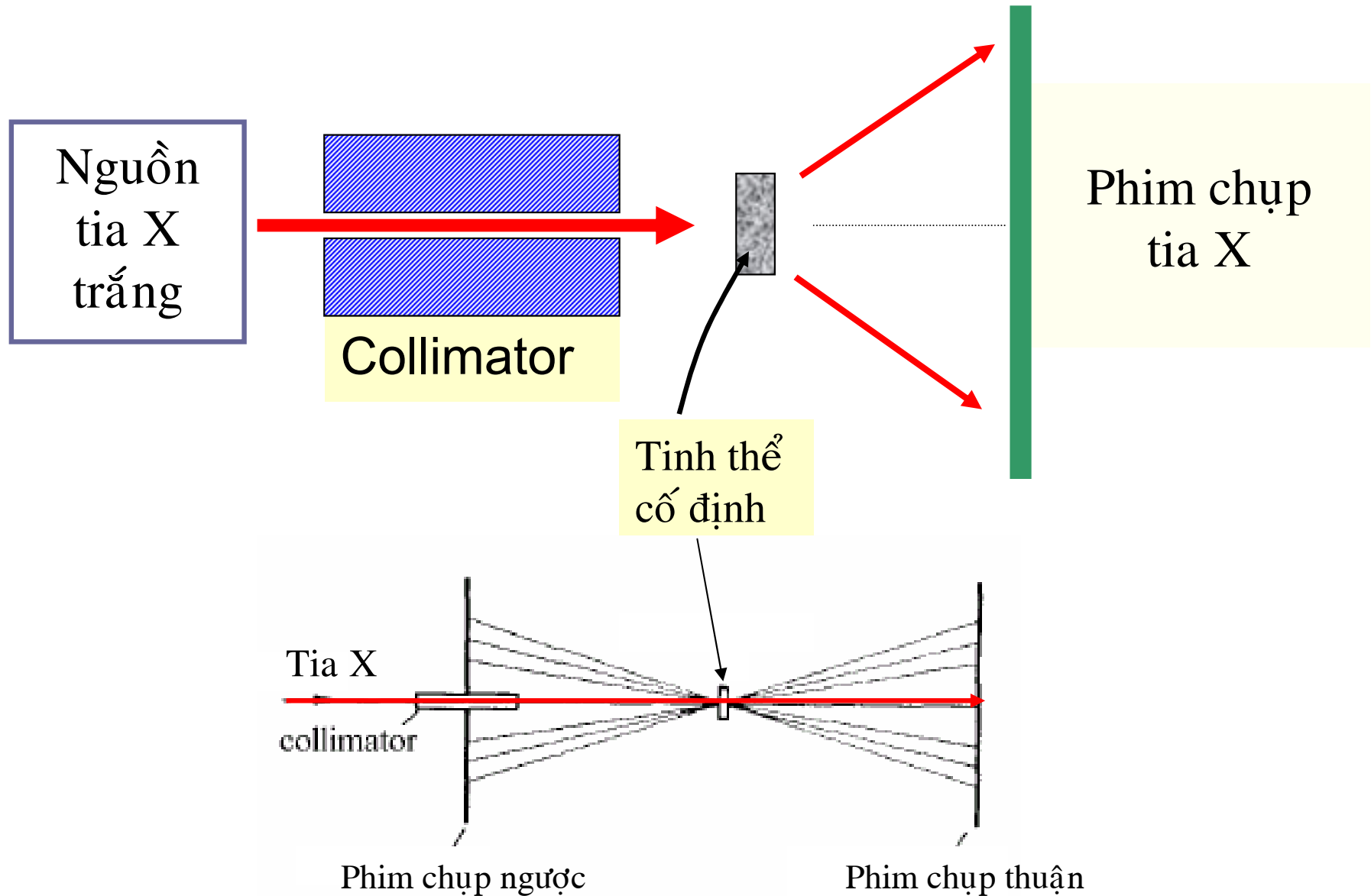
Phương pháp Laue

➤ Giữ nguyên bước sóng, thay đổi góc tới :

Phương pháp tinh thể quay

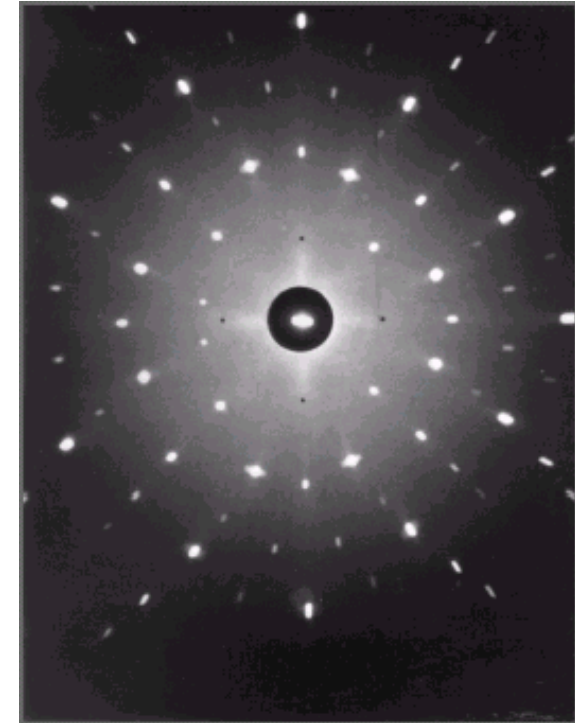
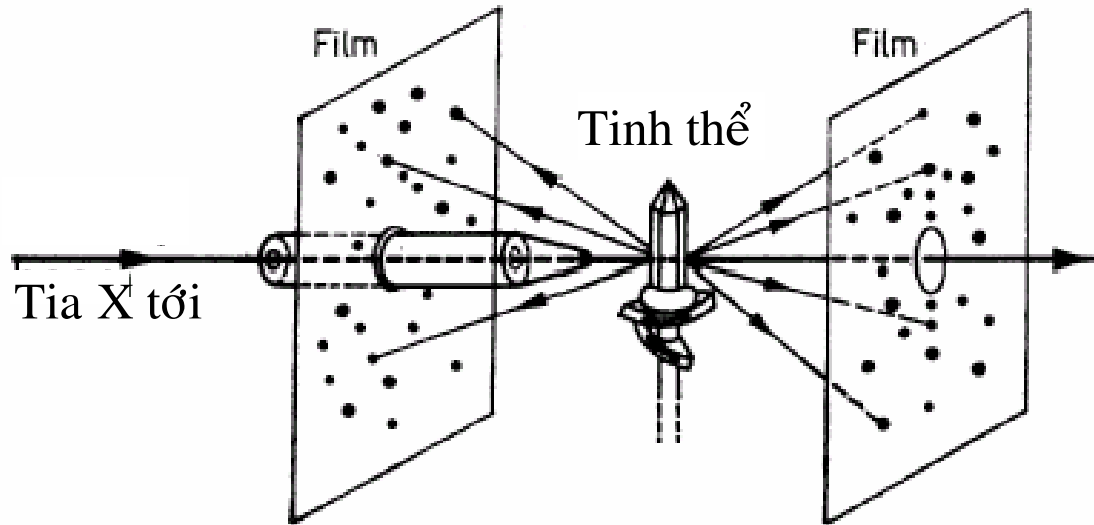
Phương pháp Debye – Scherrer ( phương pháp bột )•

## 2) Phương pháp Laue





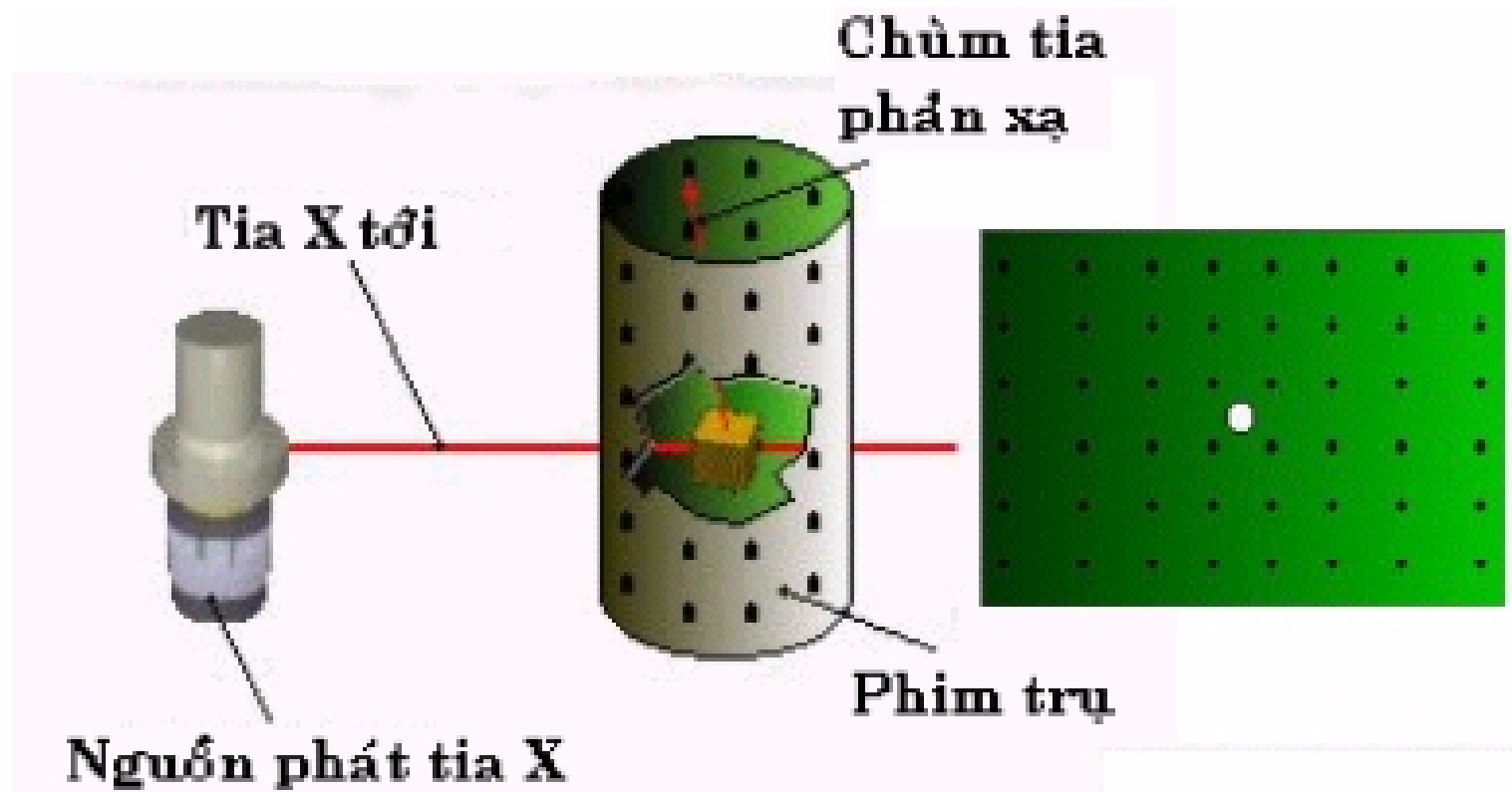
# Phương pháp Laue



Ảnh nhiễu xạ Laue của Si theo chiều [001]

Một điểm tương ứng với một họ mặt tinh thể

### 3) Phương pháp tinh thể quay



Ống chuẩn trục

Cổng ra

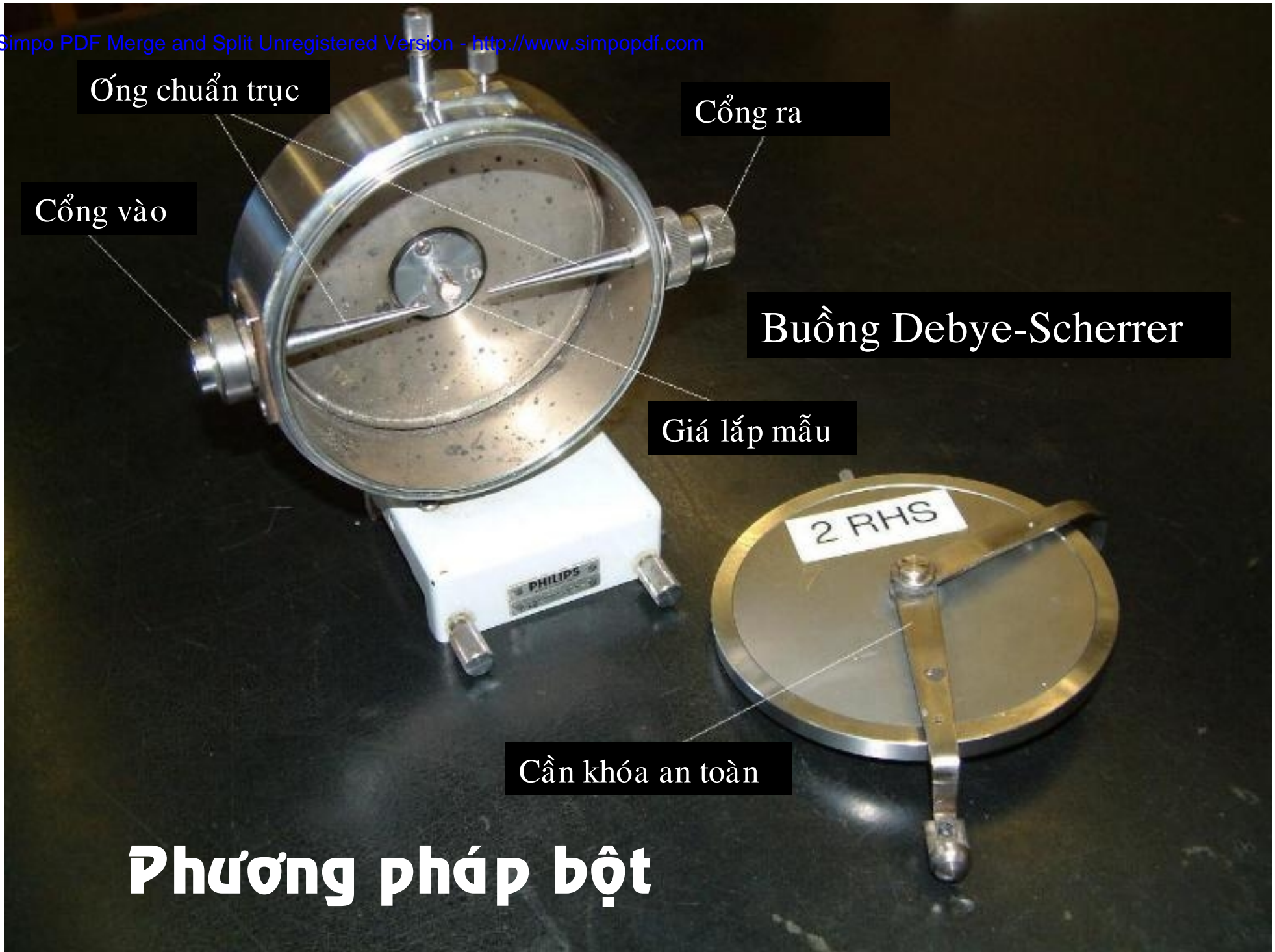
Cổng vào

Buồng Debye-Scherrer

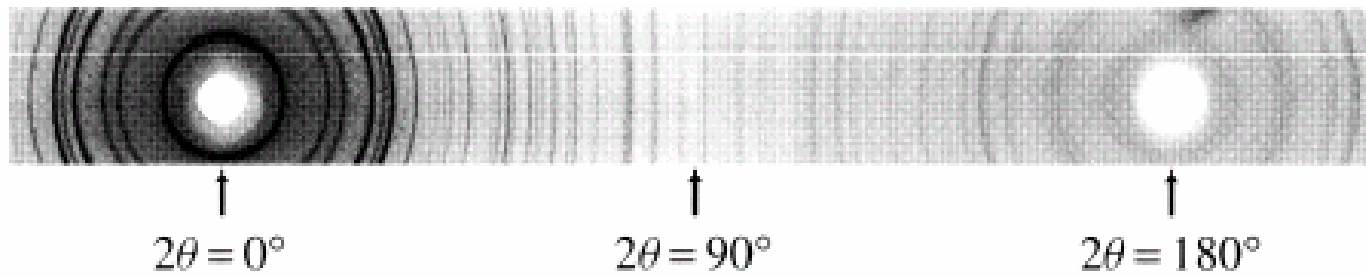
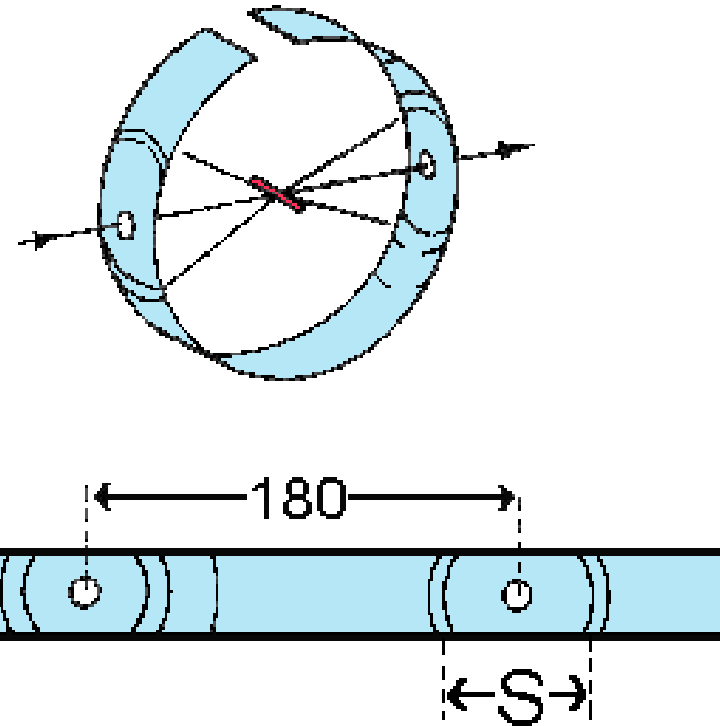
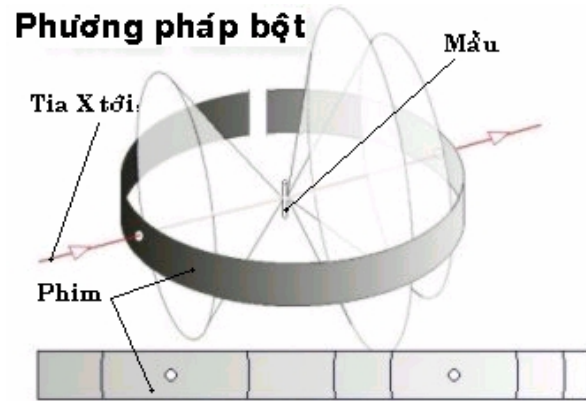
Giá lắp mẫu

Cần khóa an toàn

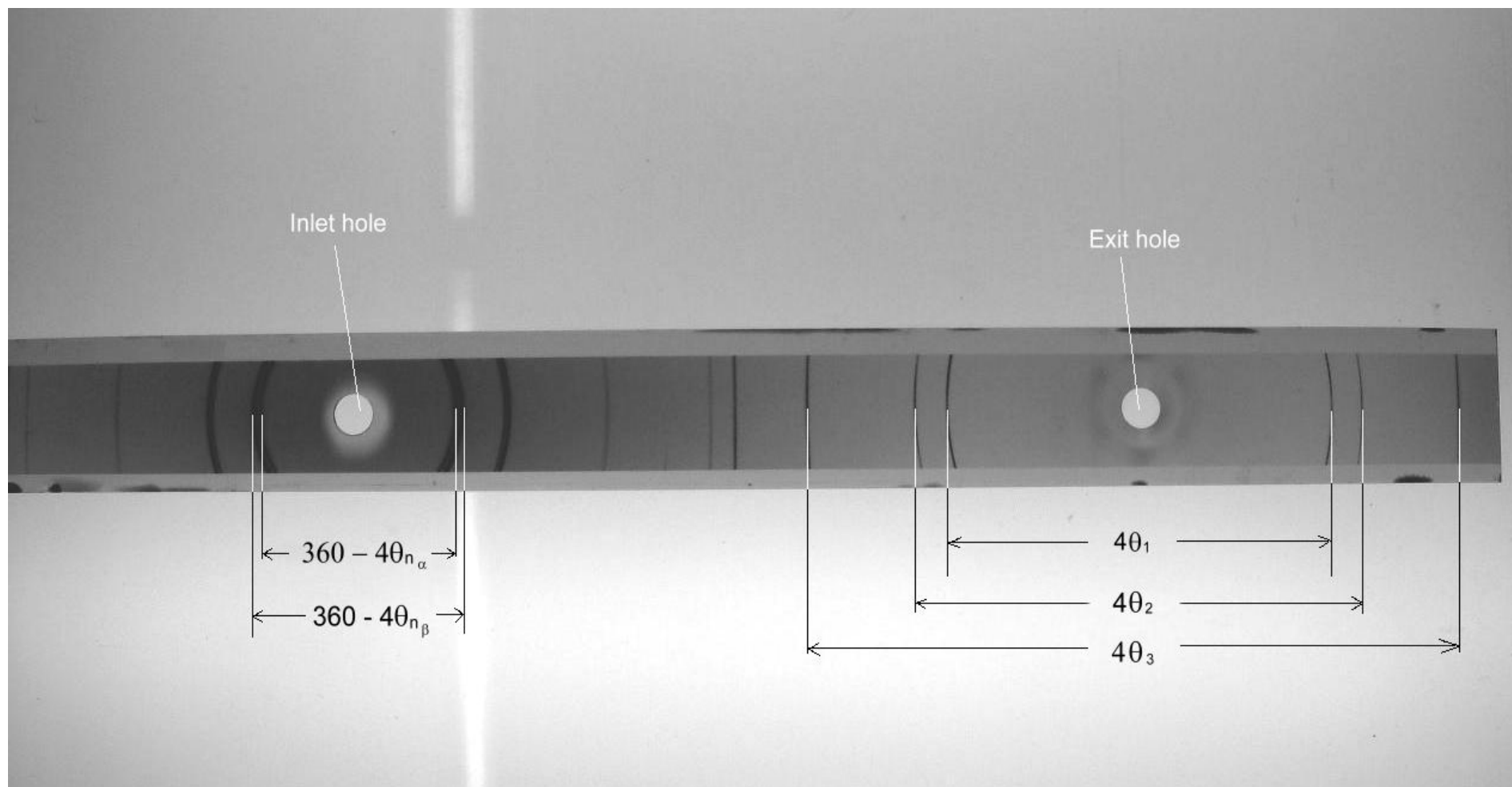
# Phương pháp bột



# 4) Phương pháp bột



# Phương pháp bột



## *Bài 2*

**Liên kết trong tình huống**

# I. Bản chất của các lực tương tác trong tinh thể

- Khi đưa hai nguyên tử A và B lại gần nhau chúng bắt đầu tương tác với nhau.

  - >> nếu năng lượng của hệ giảm, lực hút giữa các nguyên tử thắng  $\rightarrow$  chúng có thể tạo nên phân tử AB ổn định.

  - >> nếu năng lượng của hệ tăng, chúng đẩy nhau  $\rightarrow$  chúng không thể tạo thành phân tử.

- Giữa các nguyên tử có thể có lực hấp dẫn, lực từ và điện tác dụng.

- Đánh giá năng lượng hút giữa hai nguyên tử ở cách nhau khoảng a do các loại lực nói trên đi đến kết luận :

***Năng lượng hút giữa hai nguyên tử ở cách nhau khoảng a do các loại lực nói trên đi đến kết luận :***

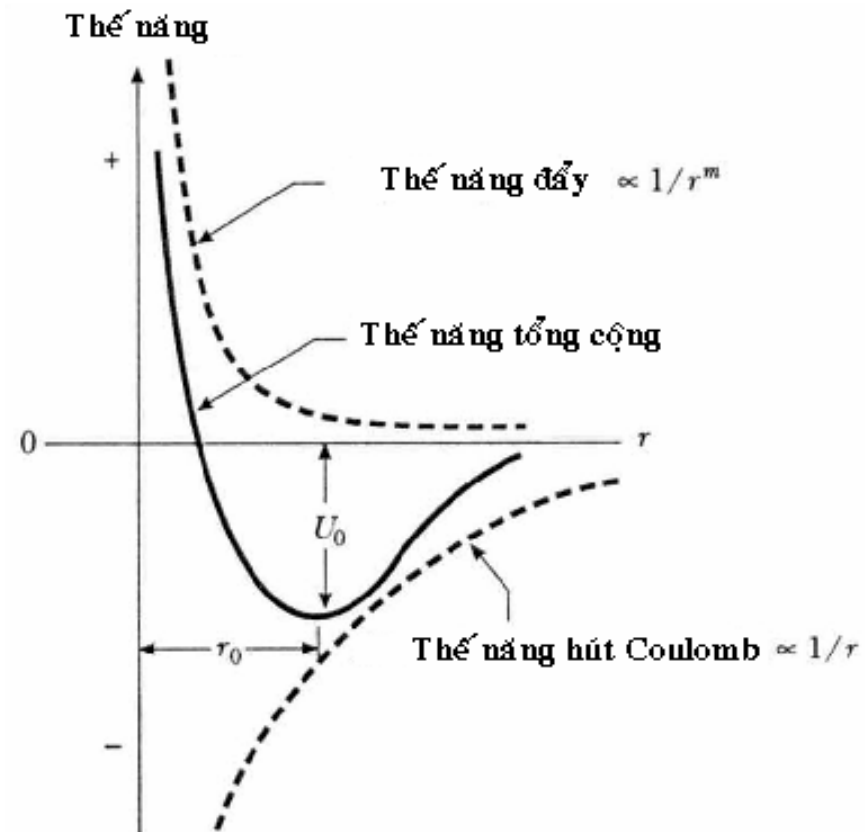
Năng lượng hút có dạng  $U_{\text{hút}} = A/r$  với A là một hằng số

- Muốn tạo các hệ ổn định từ các nguyên tử hoặc phân tử, giữa chúng không những cần có lực hút mà còn cần có lực đẩy. Tuy có thể có nguồn gốc khác nhau, các lực đẩy có một đặc điểm chung là giảm nhanh theo khoảng cách  $r$  giữa các nguyên tử : năng lượng đẩy có dạng  $U_{\text{đẩy}} = B/r^n$  với  $B$  là một hằng số và  $n \gg 1$ .

Nói chung, năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử trong tinh thể là một hàm của khoảng cách  $r$  giữa chúng, gồm có hai phần

$$U(r) = U_{\text{hút}} + U_{\text{đẩy}}.$$

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $U$  vào  $r$  có dạng điển hình như ở hình bên





## II. Các loại liên kết trong chất rắn

◆ Sự khác nhau giữa các loại liên kết trong tinh thể không phải do bản chất của tương tác mà ở sự khác nhau trong sự phân bố của electron trong các nguyên tử . Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau để tạo nên tinh thể chất rắn, do tương tác giữa chúng có sự phân bố lại của các electron trong các nguyên tử .

◆ Quá trình phân bố lại điện tích khi đó thỏa mãn điều kiện bảo toàn điện tích trong toàn hệ và có xu hướng sao cho các nguyên tử có lớp vỏ ngoài cùng đầy electron.

◆ Các nguyên tử thực hiện sự phân bố lại điện tích bằng cách nhường hoặc thu electron , tập thể hoá các electron ( một phần, toàn bộ ) hay chỉ do sự biến dạng các lớp vỏ electron .

# Các loại liên kết : liên kết sơ cấp

- **Liên kết sơ cấp** : electron hoán đổi hoặc góp chung electron . Liên kết mạnh (100 -1000 KJ/mol hoặc 1 -10 eV/nguyên tử )
- **Liên kết Ion**: tương tác Coulomb mạnh giữa các ion âm ( nguyên tử nhận thêm electron ) và các ion dương ( các nguyên tử mất electron ) Ví dụ -  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$
- **Liên kết đồng hóa trị**: các phân tử góp chung electron để bão hòa hóa trị . Ví dụ  $\text{H}_2$
- **Liên kết kim loại** : các nguyên tử bị ion hóa, mất một vài electron từ vùng hóa trị. Các electron tạo thành một biển electron , giữ cho các gốc nguyên tử ở đúng vị trí.

# 1) Liên kết ion

- Sự tạo thành liên kết ion :

1. Sự ion hóa xuất hiện do sự chuyển electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác

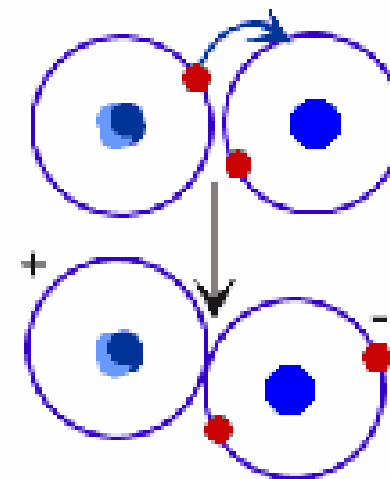
Ion = nguyên tử tích điện

Anion = nguyên tử tích điện âm

Cation = nguyên tử tích điện dương

2. Các ion trái dấu hút nhau bởi lực tương tác Coulomb mạnh :

3. Liên kết ion không có hướng : các nguyên tử có thể bị hút vào nhau từ bất kỳ hướng nào.

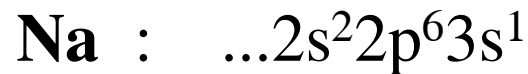


Liên kết ion

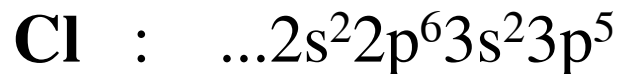
## Liên kết ion

Liên kết ion là sự liên kết giữa các ion trái dấu. Sự xuất hiện của các ion do các nguyên tử khác loại nhường và thu điện tử khi được lại gần nhau .

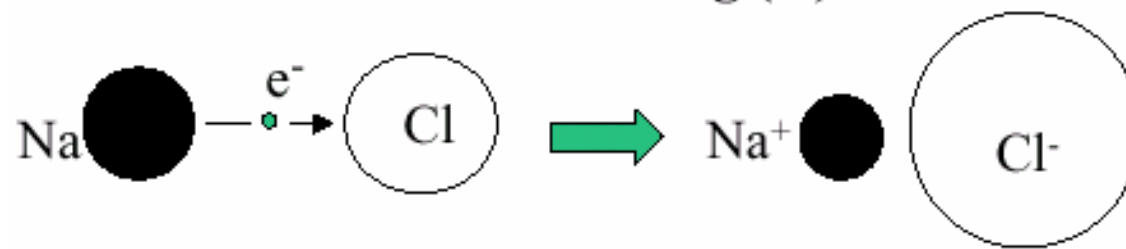
**Ví dụ :** nguyên tử Na nhường một electron cho nguyên tử Cl và trở thành ion dương với lớp vỏ ngoài 8 electron :



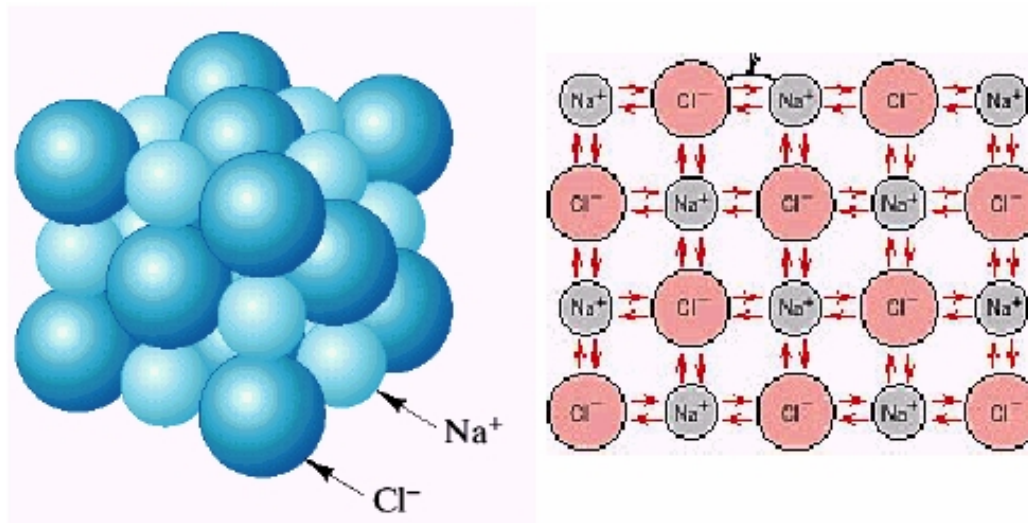
trong khi đó nguyên tử Cl khi nhận thêm một electron trở thành ion âm với lớp vỏ ngoài cùng có 8 electron :



# Liên kết ion



- Sự chuyển electron làm giảm năng lượng của hệ nguyên tử , nghĩa là sự chuyển electron là có lợi về mặt năng lượng.
- Chú ý kích thước tương đối của các ion : Na co lại và Cl nở ra.

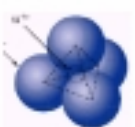

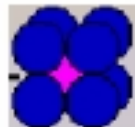


**Liên kết ion : rất mạnh, không định hướng**

# Liên kết ion

Mỗi ion với lớp vỏ ngoài đầy electron được xem như một quả cầu rắn với bán kính ion xác định. Chúng có xu hướng kéo đến mình tối đa các ion ngược dấu.

Số ion tối đa đó được quy định bởi tỷ số  $r_+ / r_-$ .

Số ion - bao quanh ion + ( k )	Cấu hình ( Sự sắp xếp của các ion - )	$r_+ / r_-$
4	4 mặt 	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,22$
6	8 mặt 	$\sqrt{2} - 1 = 0,41$
8	lập phương 	$ \sqrt{3} - 1 = 0,73$
12	xếp chặt	1,0

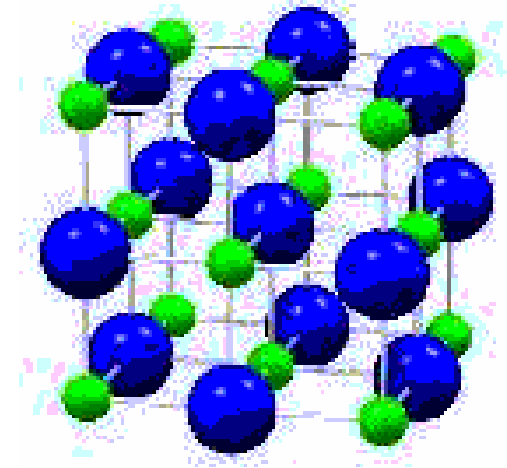
## Bán kính ion ( $A^\circ$ )

<b>Li<sup>+</sup></b> : 0,68	<b>Na<sup>+</sup></b> : 0,95	<b>K<sup>+</sup></b> : 1,33	<b>Rb<sup>+</sup></b> : 1,48
	<b>Cs<sup>+</sup></b> : 1,67		
<b>F<sup>-</sup></b> : 1,36	<b>Cl<sup>-</sup></b> : 1,81	<b>Br<sup>-</sup></b> : 1,95	<b>I<sup>-</sup></b> : 2,16

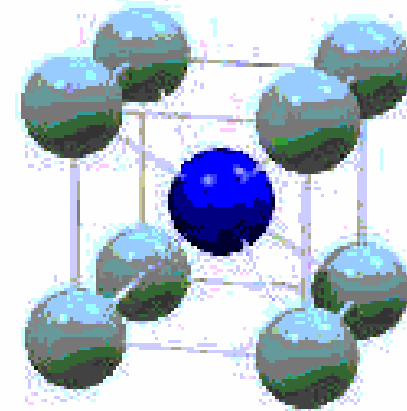
Khi tạo thành tinh thể , mỗi ion có xu hướng kéo đến mình tối đa các ion ngược dấu.

Số ion tối đa đó được quy định bởi tỷ số của các bán kính ion . Các cấu hình sẽ mất tính ổn định nếu các ion dương quá nhỏ ( các ion + có thể dịch chuyển dễ dàng theo các chỗ hổng ). Ngược lại, nếu tỷ số  $r_+ / r_-$  tăng đến một mức nào đó sẽ làm thay đổi cấu hình theo chiều tăng của số phối trí k .

**Ví dụ** : Với **NaCl**, tỷ số  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,54$  :  
quanh  $\text{Na}^+$  có 6 ion  $\text{Cl}^-$  (  $k = 6$  ) dẫn  
đến cấu trúc tinh thể như hình bên.  
( Quanh một ion  $\text{Cl}^-$  có 12 ion  $\text{Cl}^-$  ).



Với **CsCl**, tỷ số  $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,92$  :  
quanh ion dương  $\text{Cs}^+$  có 8 ion  $\text{Cl}^-$   
bao quanh  $\rightarrow$  cấu hình lập phương





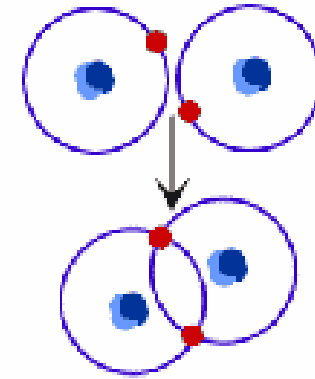
# Tinh thể ion

Các tinh thể ion không dẫn điện .  
Lực tĩnh điện giữa các ion tương đối mạnh.  
Chất rắn ion cứng , có điểm nóng chảy cao

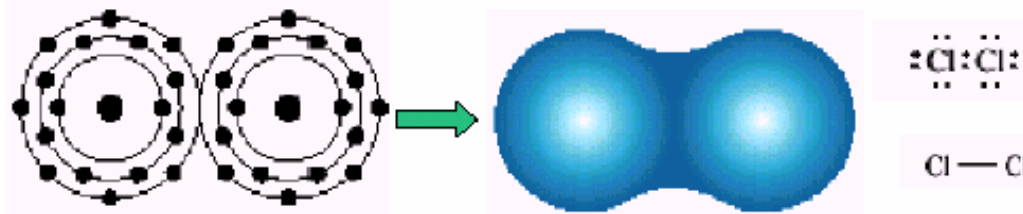
## 2) Liên kết đồng hóa trị

- Trong liên kết đồng hóa trị, các electron góp chung giữa các nguyên tử.

Ví dụ đơn giản nhất là phân tử  $H_2$ , trong đó electron chuyển động ở giữa các hạt nhân nhiều hơn là trong từng nguyên tử, nhờ đó tạo ra liên kết giữa hai nguyên tử.



Liên kết đồng hóa trị



### Sự tạo thành liên kết đồng hóa trị :

- Chia sẻ các electron hóa trị
- Có thể mô tả bởi sự phủ của các quỹ đạo
- Liên kết đồng hóa trị có tính định hướng CAO.  
Liên kết - theo chiều các quỹ đạo phủ nhau nhiều nhất

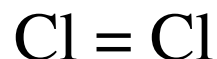
# Liên kết đồng hóa trị

Một nguyên tử với  $N'$  electron hóa trị có thể có số liên kết đồng hóa trị tối đa bằng  $8 - N'$ .

**Ví dụ :**

❖ Nguyên tử Cl có  $Z_{Cl} = 17$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ )

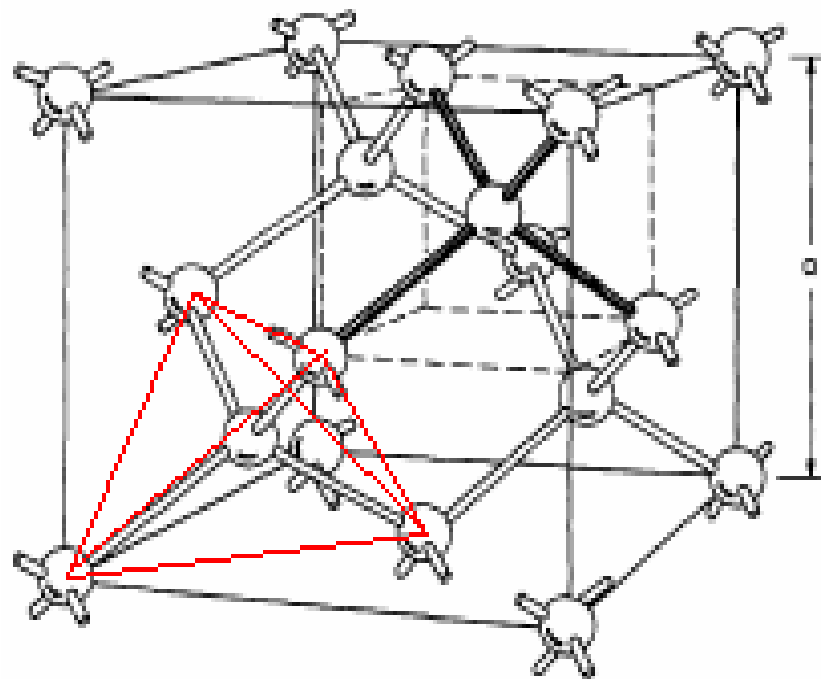
$N' = 7$ ,  $8 - N' = 1$   $\rightarrow$  chỉ có thể tạo một liên kết đồng hóa trị tạo thành phân tử  $Cl_2$



❖ Nguyên tử Si có 4 electron hóa trị  $N' = 4$ ,  $8 - N' = 4$ . Do đó nguyên tử Si có thể tạo 4 liên kết đồng hóa trị.

# Tính thể đồng hóa trị

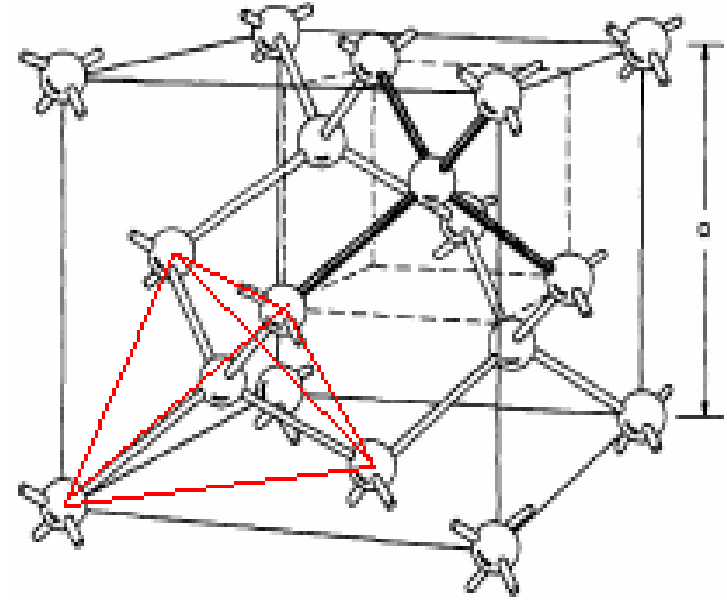
Các nguyên tố thuộc nhóm IV của Bảng Tuần hoàn có 4 electron ở lớp vỏ ngoài cùng :



Xu hướng chung của các nguyên tử này khi tạo thành chất rắn là tạo với 4 nguyên tử lân cận 4 mỗi liên kết đồng hóa trị ( bằng cách góp chung các electron ngoài ). Các liên kết đó định hướng dưới góc  $109^{\circ}5'$  đối với nhau.

# Tinh thể đồng hóa trị

Quanh 1 nguyên tử bất kì có 4 nguyên tử nằm ở đỉnh của các tứ diện đều và nguyên tử đang xét nằm ở tâm của tứ diện đó. Cách sắp xếp như vậy của các nguyên tử C dẫn đến mạng kiểu kim cương.



Đặc điểm nổi bật của liên kết đồng hóa trị là tính định hướng. Các tinh thể nguyên tử ( đồng hóa trị ) thường giòn do liên kết đồng hóa trị không cho phép các nguyên tử dịch chuyển tương đối mà không làm đứt liên kết giữa chúng. Các tinh thể đồng hóa trị có nhiệt độ nóng chảy cao, độ rắn và độ bền cao.

## Phần liên kết ion của liên kết trong các tinh thể 2 thành phần

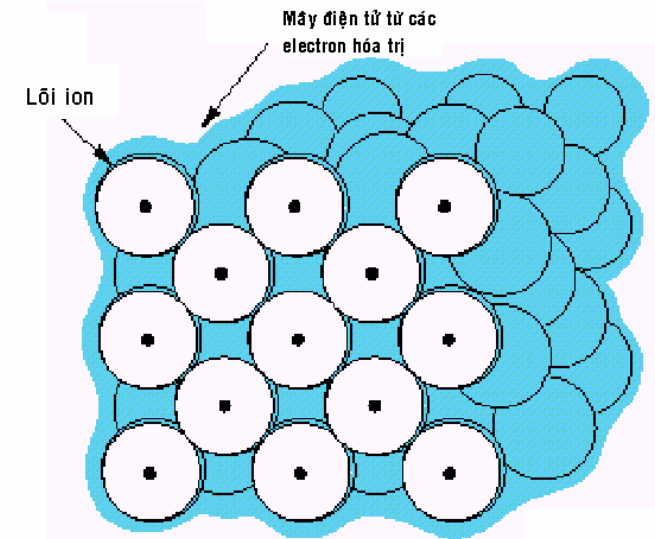
Trên thực tế, rất ít tinh thể có liên kết thuần ion hoặc thuần đồng hóa trị. Nói chung, các tinh thể có liên kết pha lẫn (liên kết lai).

Ở bảng bên cho thấy phần trăm của liên kết ion trong liên kết lai của một số tinh thể.

Tinh thể	Phần ion	Tinh thể	Phần ion
Si	0,00	CuCl	0,75
SiC	0,18	CuBr	0,74
Ge	0,00		
ZnO	0,62	AgCl	0,86
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgI	0,77
ZnTe	0,61		
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,79
CdTe	0,67		
InP	0,44	LiF	0,92
InAs	0,35	NaCl	0,94
InSb	0,32	RbF	0,96
GaAs	0,32		
GaSb	0,26		

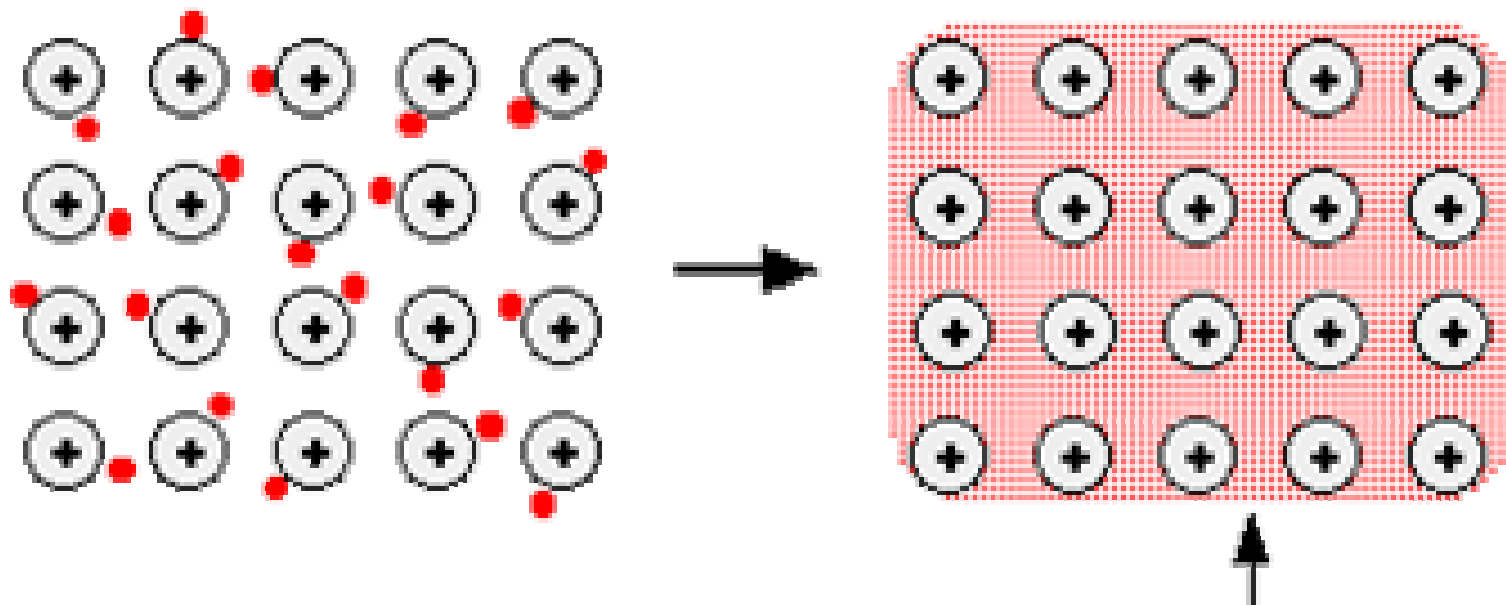
### 3) Liên kết kim loại

▪ Các nguyên tố đứng đầu các Chu kì của Bảng Tuần hoàn có electron ngoài liên kết tương đối yếu với hạt nhân. Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau, các electron ngoài thoát khỏi các nguyên tử ( do có sự phủ của các hàm sóng ) và dịch chuyển tự do trong toàn mạng tinh thể .



- Sự phân bố các điện tích âm khá đồng đều . Sự liên kết xuất hiện do tương tác của các ion dương với khí electron bao quanh chúng.
- Để có lợi về mặt năng lượng , mỗi nguyên tử kéo về mình tối đa các nguyên tử khác dẫn đến sự hình thành cấu trúc xếp chặt ,  $k = 12$  .

# Liên kết kim loại trong Na



Electron không định xứ



## Liên kết kim loại trong Mg

- Magnesium có cấu trúc electron ở lớp vỏ ngoài  $3s^2$ . Cả hai electron đó đều trở nên không định xứ nên “biển electron” có mật độ gấp đôi so với Na. Các ion còn lại cũng có điện tích dương gấp đôi  $\rightarrow$  lực hút giữa các ion và biển electron mạnh hơn.
- Các nguyên tử Magnesium có bán kính hơi nhỏ hơn các nguyên tử Na và do đó các electron không định xứ nằm gần các hạt nhân hơn. Mỗi nguyên tử Mg có 12 lân cận gần nhất ( Na chỉ có 8 lân cận gần nhất ). Cả hai điều đó làm cho liên kết giữa các Mg mạnh lên nhiều.

Mg có nhiệt độ nóng chảy cao.

## **Liên kết kim loại trong các nguyên tố chuyển tiếp**

Các electron không định xứ trong các kim loại chuyển tiếp có thể là các electron 3d và 4s. Càng có nhiều electron được giải phóng liên kết càng mạnh.

Các kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy cao và điểm sôi cao.

# Tinh thể kim loại

- Tinh thể kim loại dẫn điện tốt
- Liên kết kim loại cho phép các ion ở các nút mạng dịch chuyển tương đối xa mà không phá vỡ liên kết : kim loại có độ dẻo cao ( dễ kéo thành sợi )
- Các kim loại nặng có liên kết rất chắc. Chúng có nhiệt độ nóng chảy cao và độ bền cơ học lớn .

## 4) Liên kết thứ cấp

**Liên kết thứ cấp** ( liên kết van der Waals ) là liên kết vật lý ( trái với liên kết hóa học trong đó có sự di chuyển electron ) được tạo thành do tương tác của các lưỡng cực điện của nguyên tử hoặc phân tử .

Liên kết này yếu,  $\sim 0,1$  eV/nguyên tử hay  $\sim 10$  kJ/mol.

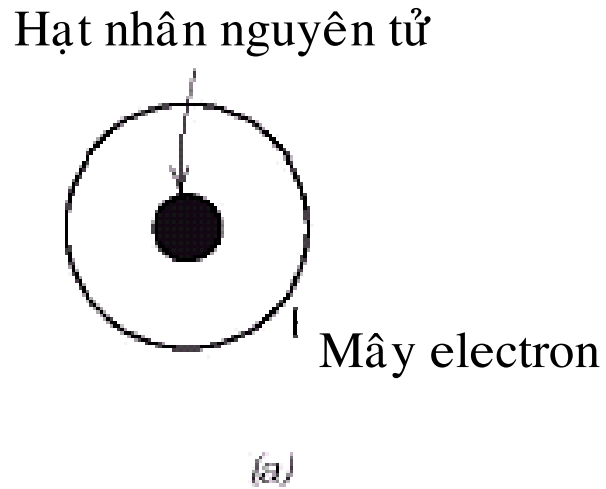


**Liên kết van der Waals**

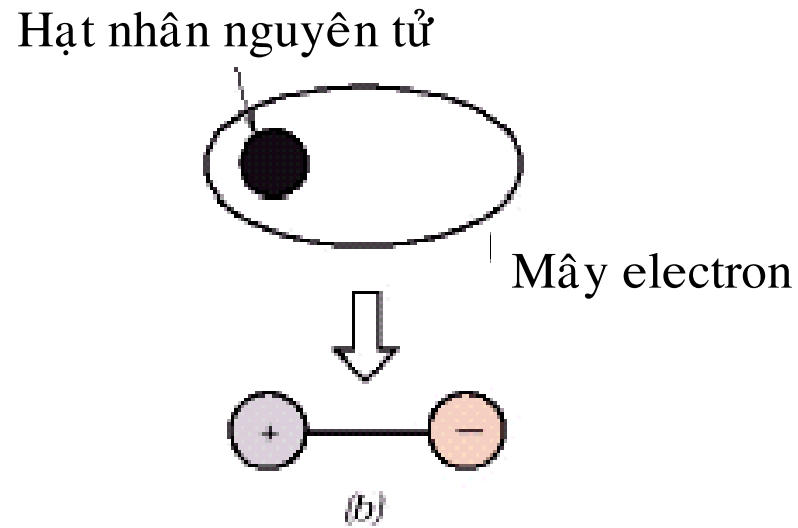
tương tác giữa hai lưỡng cực điện

**Liên kết giữa các phân tử : lực van der Waals**

# Các loại lưỡng cực điện



Nguyên tử đối xứng  
về mặt điện tích



Lưỡng cực điện cảm ứng  
Lưỡng cực do biến dạng

# Nguồn gốc của lực van der Waals

## *Lưỡng cực thăng giáng tức thời*

Trong phân tử đối xứng như  $H_2$  nói chung không có biến dạng điện để tạo thành các miền mang điện dương và âm. Điều đó đúng khi xét trung bình.



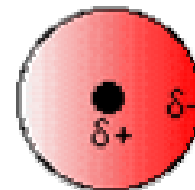
Vì electrons chuyển động và ở một thời điểm nào đó chúng ở một đầu của phân tử làm cho đầu đó mang điện  $\delta^-$  còn đầu kia tạm thời thiếu sẽ mang điện  $\delta^+$ .



hoặc



Điều đó cũng xảy ra với các phân tử đơn nguyên tử – các phân tử khí trơ ( He, Ne, ...) Nếu cả hai electrons của He đồng thời nằm về cùng một phía của nguyên tử, hạt nhân không còn bị che phủ bởi electron ở thời điểm đó.



# Các lưỡng cực tức thời sinh ra lực hút giữa các phân tử

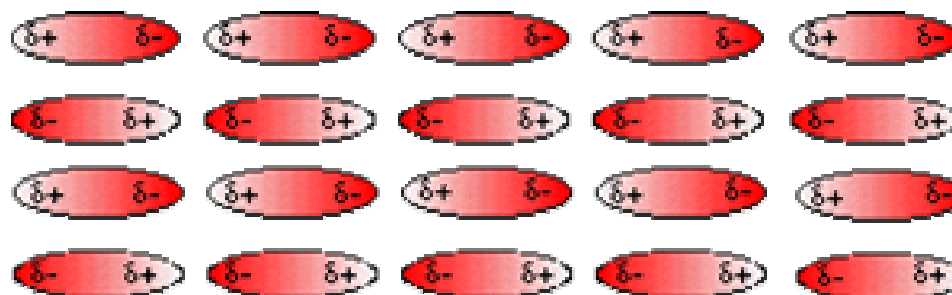
Một phân tử có lưỡng cực điện tức thời khi ở gần một phân tử không phân cực ở thời điểm đó nó sẽ tạo lưỡng cực điện cảm ứng cho phân tử này



Hình bên cho thấy lực van der Waals có thể liên kết các phân tử để tạo nên chất rắn.

Tất nhiên, ở thời điểm sau đó, có sự sắp xếp khác của sự phân bố electron do chúng chuyển động, nhưng luôn luôn đồng bộ.

Lưỡng cực  
tức thời      lưỡng cực  
cảm ứng

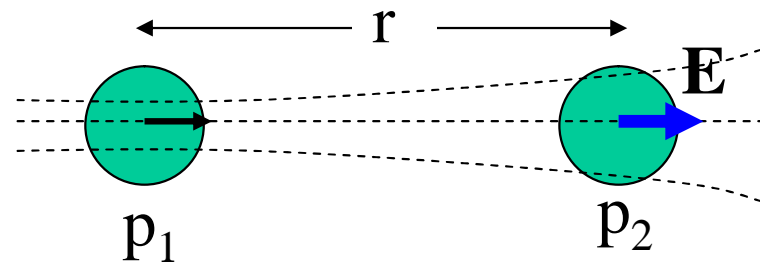


# Tương tác Van der Waals - London

Theo lý thuyết cổ điển, có thể giải thích lực hút giữa các nguyên tử khí trơ trung hòa như sau.

Giả sử ở thời điểm  $t$  nguyên tử 1 có lưỡng cực điện tức thời  $p_1$ . Lưỡng cực này tạo ở tâm của nguyên tử 2 cách nguyên tử 1 một khoảng  $r$  điện trường .

$$E = \frac{2p_1}{r^3}$$



Điện trường này cảm ứng mômen lưỡng cực điện tức thời  $p_2$  ở nguyên tử thứ 2

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{r^3}$$

trong đó  $\alpha$  là độ phân cực electron.



## Thế năng hút của hai lưỡng cực điện $p_1$ và $p_2$

$$U(r) \approx -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\alpha p_1^2}{r^6}$$

Tương tác theo cơ chế này luôn luôn là tương tác hút, nguyên tử càng ở gần nhau thì liên kết càng mạnh.

Tương tác này, được gọi là *tương tác Van der Waals - London*, đóng vai trò chính trong sự duy trì mạng tinh thể khí trơ.

Khi đưa các nguyên tử lại gần nhau hơn, lực đẩy giữa chúng tăng lên. Kết quả thực nghiệm cho thấy thế đẩy có dạng

$$U_{\text{đẩy}}(r) = \frac{A}{r^{12}}$$
$$U(r) = U_{\text{hút}}(r) + U_{\text{đẩy}}(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{A}{r^{12}}$$

## Một số tính chất của các tinh thể khí trơ.

Với loại liên kết nói trên, các nguyên tử có xu hướng kéo về phía mình số nguyên tử lân cận tối đa dẫn đến hình thành các tinh thể có **cấu trúc xếp chặt** : Lập phương tâm mặt cho đa số các tinh thể khí trơ và lục giác xếp chặt với tinh thể He .

Các tinh thể khí trơ là chất điện môi trong suốt có năng lượng liên kết nhỏ và nhiệt độ nóng chảy thấp

### **Điểm nóng chảy của các tinh thể khí trơ**

helium	-269°C
neon	-246°C
argon	-186°C
krypton	-152°C
xenon	-108°C
radon	-62°C

### Năng lượng liên kết và nhiệt độ nóng chảy của một số chất

loại liên kết	chất	năng lượng liên kết		nhiệt độ nóng chảy (°C)
		<i>kJ/mol</i> ( <i>kcal/mol</i> )	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
ion	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
đồng hóa trị	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
kim loại	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl <sub>2</sub>	31 (7.4)	0.32	-101
Hydro	NH <sub>3</sub>	35 (8.4)	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51 (12.2)	0.52	0

# *Bài 3*

**Dao động mang tính thể**

# 1. Dao động của chuỗi nguyên tử

Trong tinh thể các nguyên tử dao động quanh các nút mạng trong không gian 3 chiều.

Bài toán của một hệ hạt có tương tác với nhau và dao động với biên độ nhỏ quanh vị trí cân bằng là một trong những bài toán điển hình của Cơ học cổ điển.

Để thấy một số tính chất quan trọng của các dao động đó ta bắt đầu từ một chuỗi thẳng của các nguyên tử.

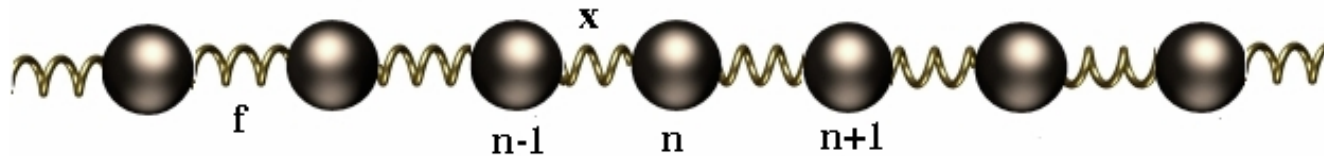
## a. Chuỗi thẳng dài vô hạn của các nguyên tử có cùng khối lượng $m$

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -f[(x_n - x_{n-1}) - (x_{n+1} - x_n)]$$

$x_n$  là độ lệch khỏi vị trí cân bằng của nguyên tử thứ  $n$   
 $f$  là hằng số lực đàn hồi tương tác giữa 2 nguyên tử.

Nghiệm có dạng  $x_n = A \exp i (\omega t + qna)$

$q$  - số sóng



Thay nghiệm vào phương trình chuyển động được

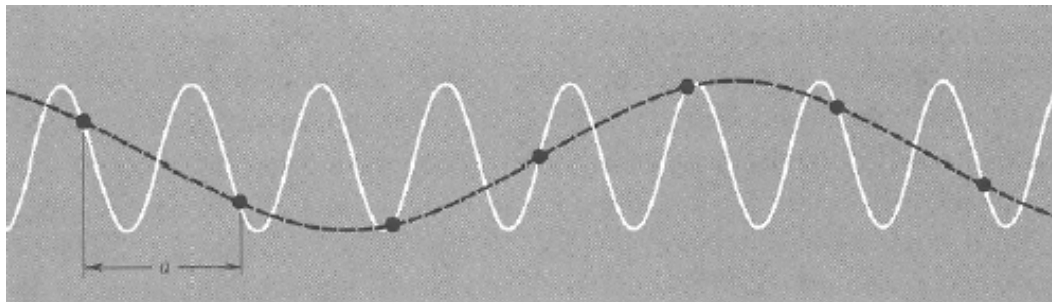
$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{1}{2}qa\right)$$

cho thấy sự phụ thuộc của tần số dao động  $\omega$  vào số sóng  $q$  :

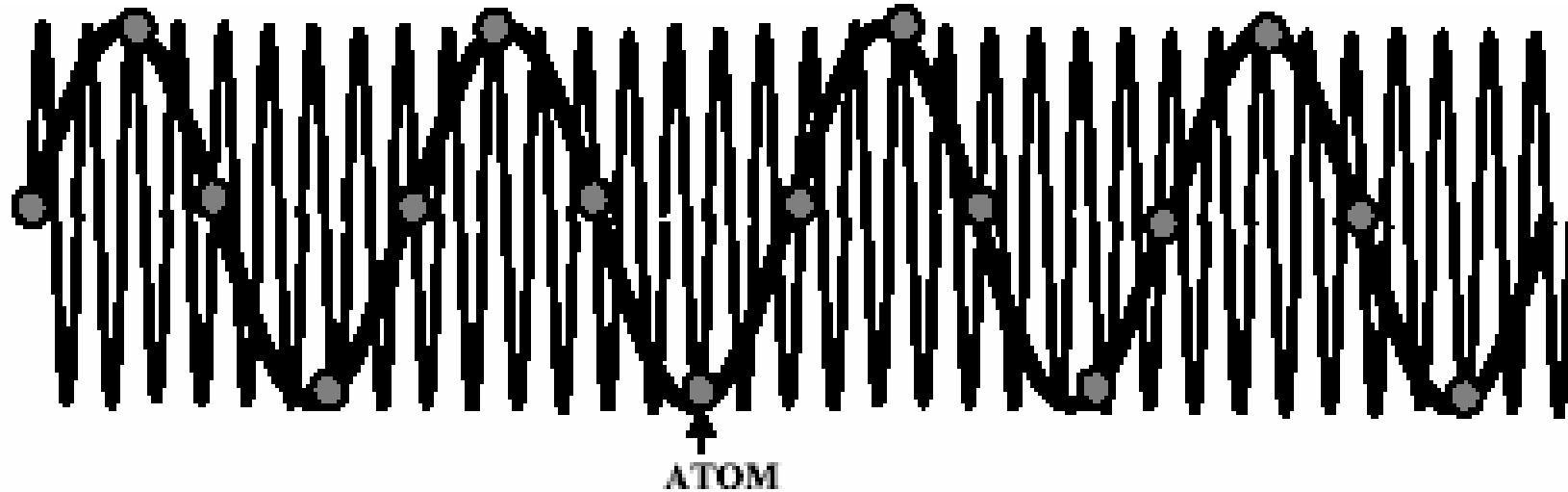
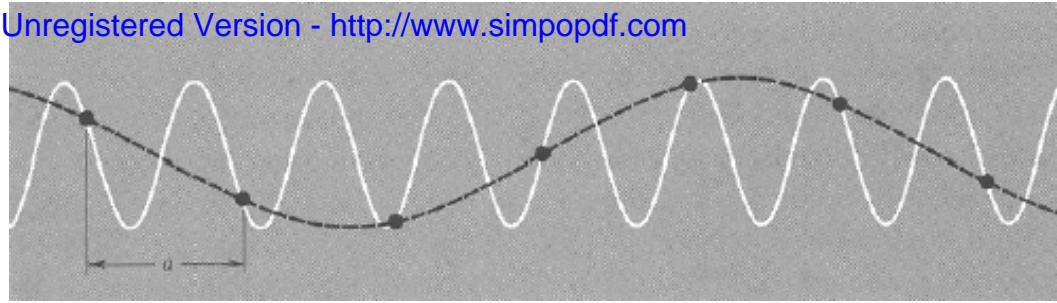
$\omega$  là hàm tuần hoàn của  $q$  với chu kỳ  $\frac{2\pi}{a}$

→ chỉ cần xét  $q$  trong khoảng  $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$

Vùng Brillouin thứ nhất một chiều



→ Chỉ cần các bước sóng lớn hơn  $2a$  .



Ở hình trên ,  $q = \pi/a$  tương ứng với  $\lambda=2a$ .  $q > \pi/a$  không có ý nghĩa vật lý vì không có nguyên tử dao động giữa một chu kỳ. Như vậy vectơ sóng được phép cho dao động mạng nằm trong vùng Brillouin thứ nhất ( $|q| < \pi/a$ ).

Do đó tất cả có N giá trị được phép của vectơ sóng ( và bước sóng ) nằm trong khoảng  $-\pi/a < q < \pi/a$ . Mỗi giá trị đó tương ứng với một mode dao động của mạng. Mode đó được gọi là **mode chuẩn**



**Vận tốc pha** của sóng trong chuỗi :  
( vận tốc truyền của các mặt đẳng pha )  $v_p = \frac{\omega}{q} = a \sqrt{\left(\frac{f}{m}\right) \left| \frac{\sin \frac{qa}{2}}{\frac{qa}{2}} \right|}$

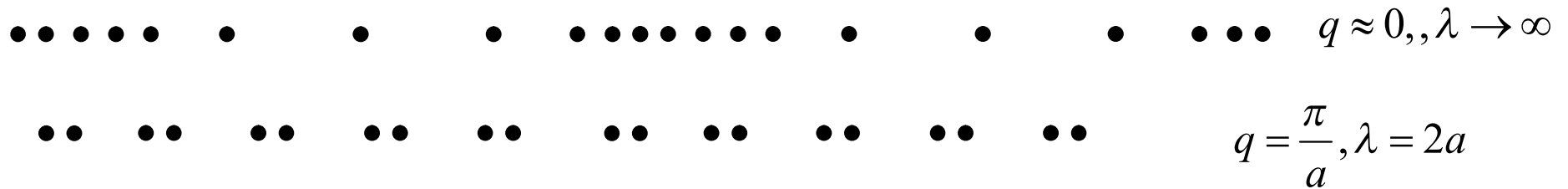
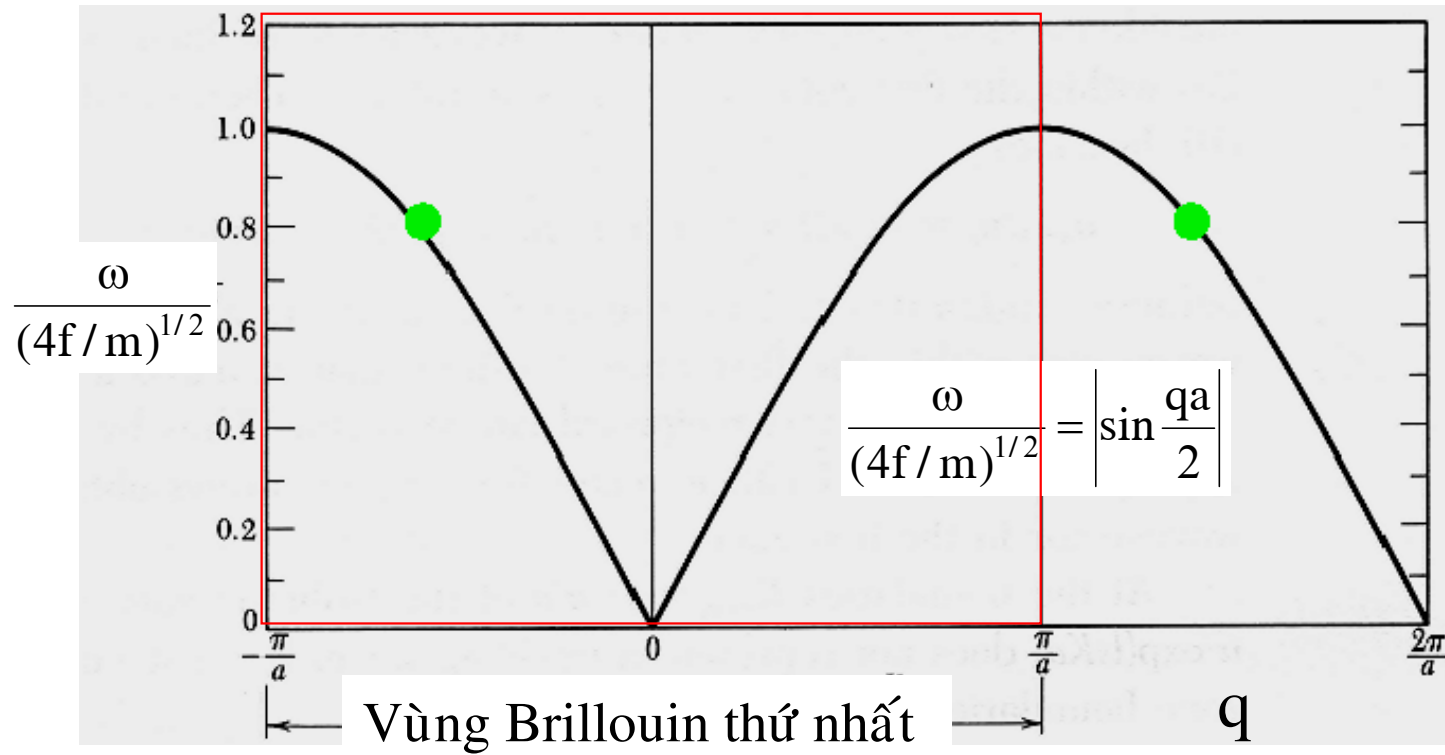
■ Với  $q$  nhỏ ( bước sóng dài ) vận tốc pha  $v_p = a(f/m)^{1/2}$  không đổi và bằng vận tốc truyền âm trong tinh thể (  $\sim 3.10^5$  cm/s ).

■ Khi  $q$  tăng, vận tốc giảm : hiện tượng tán sắc. Sự tán sắc là do sự ảnh hưởng lẫn nhau giữa các phần nén và dãn của sóng. Với các bước sóng ngắn các phần đó rất gần nhau.

■ Khi  $\lambda$  giảm đến  $2a$  các phần nén và dãn bù trừ lẫn nhau làm sóng biến mất --> vận tốc bằng 0.

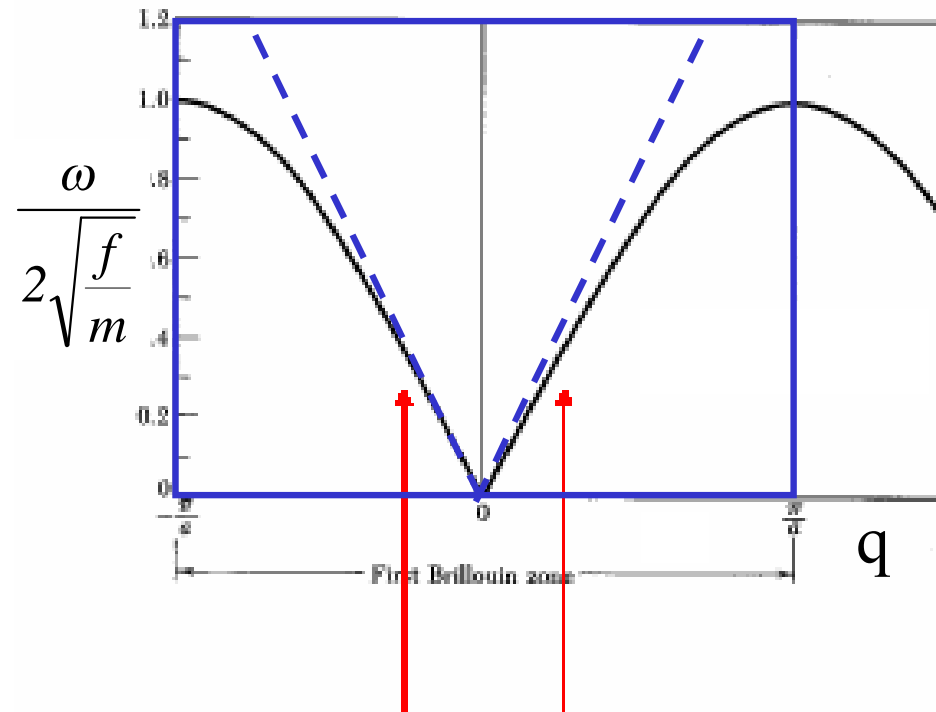
Vận tốc truyền năng lượng - **vận tốc nhóm**:  $v_{nhóm} = \frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{f}{m}} \left| \cos \frac{qa}{2} \right|$

Ở các biên  $q = \pi/2$  ,  $v_{nhóm} = 0$  : không truyền năng lượng



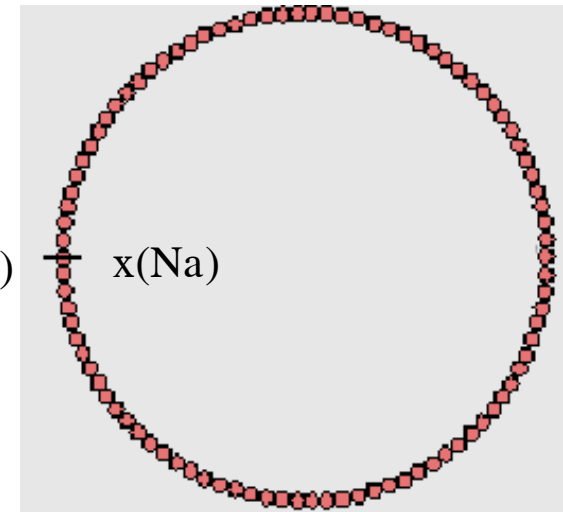
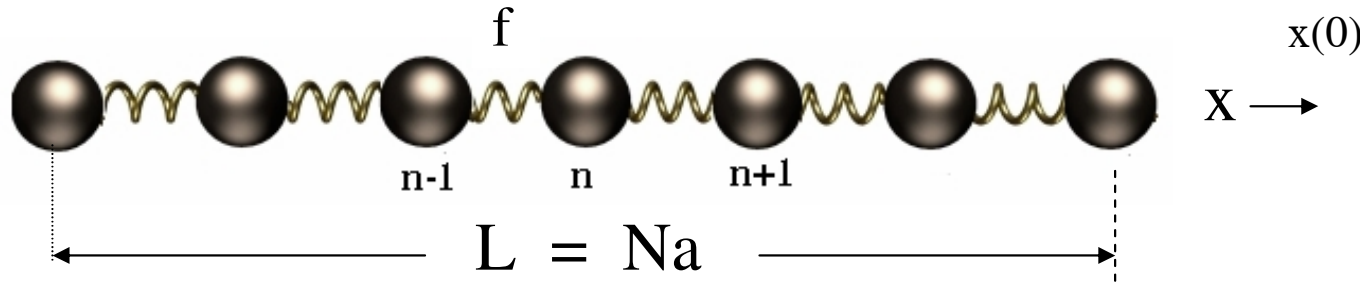
$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{1}{2}qa\right)$$

Với  $q$  nhỏ



Có sự phụ thuộc tuyến tính trong miền này

## b. Chuỗi thẳng dài $L$ hữu hạn gồm $N$ nguyên tử có cùng khối lượng $m$



Điều kiện biên tuần hoàn :  $x_n = x_{n+N}$

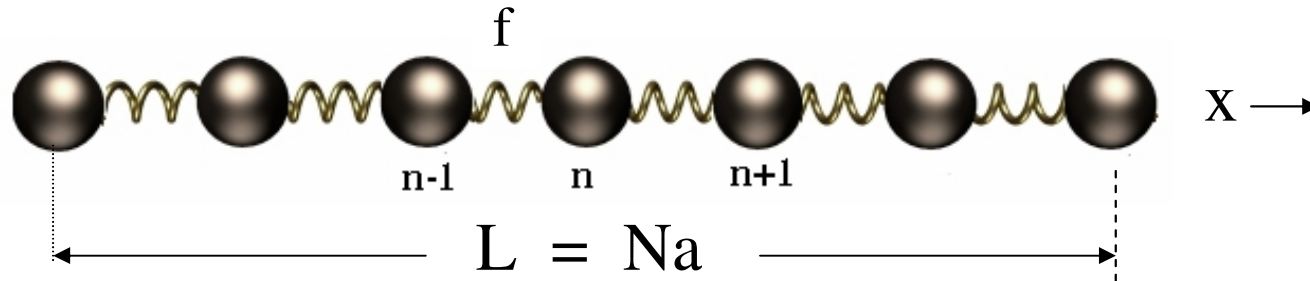
Điều kiện biên tuần hoàn  
Born von Karman

$$\text{Từ } x_n = A \exp i (\omega t + qna)$$

$$\exp inqa = \exp i(n+N)qa \longrightarrow \exp iNqa = 1 = \exp i2\pi j$$

$$Nqa = 2\pi j \longrightarrow q = \frac{2\pi}{na} j$$

$j$  là các số nguyên dương hoặc âm.

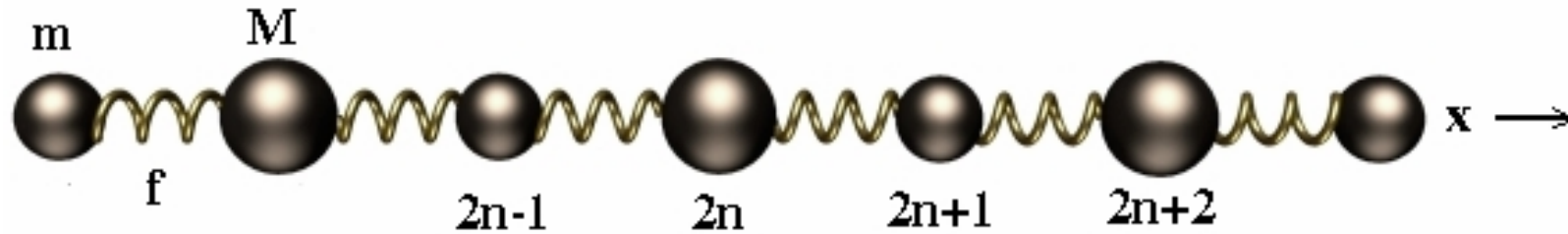


Điều kiện biên tuần hoàn :  $x_n = x_{n+N}$

Các giá trị gián đoạn của  $q$  xác định  $N$  dao động riêng của chuỗi. Nghiệm tổng quát thu được từ sự tổ hợp tuyến tính của tất cả các nghiệm riêng

$$x_n = \sum_s A_s \exp i(\omega_s t + \frac{2\pi n}{N} j)$$

## c. Chuỗi thẳng gồm 2 loại nguyên tử có khối lượng m và M



$$m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = -f[(x_{2n+1} - x_{2n}) - (x_{2n+2} - x_{2n+1})]$$

$$M \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = -f[(x_{2n} - x_{2n-1}) - (x_{2n+1} - x_{2n})]$$

Nghiệm của chúng có dạng

$$x_{2n+1} = A_m \exp i [\omega t + (2n+1)qa]$$

$$x_{2n} = A_M \exp i [\omega t + (2n)qa]$$

Thay các nghiệm này vào phương trình chuyển động tương ứng được 2 phương trình để xác định các biên độ  $A_m$  và  $A_M$ .

Từ điều kiện để cho nghiệm của hệ 2 phương trình không tầm thường, định thức của các hệ số  $A_m$  và  $A_M$  phải bằng 0.

Từ đó

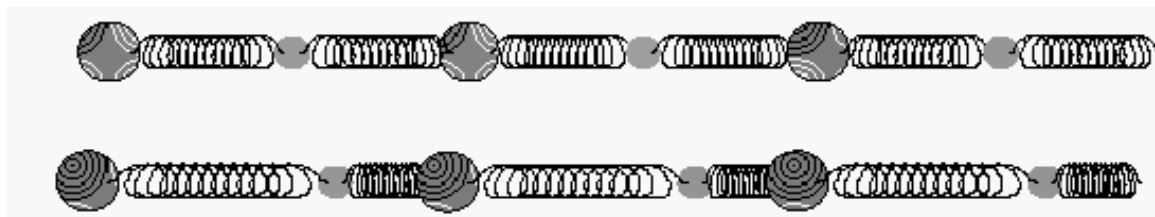
$$\omega^2 = f \left\{ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \frac{qa}{2}}{mM} \right]^{1/2} \right\}$$

Như vậy với cùng một số sóng  $q$  có 2 tần số khác nhau  $\omega_-$  và  $\omega_+$  tùy theo việc lấy dấu trừ hay dấu + trong biểu thức của  $\omega$ .

--> nếu biểu diễn  $\omega$  theo  $q$  được 2 nhánh tần số :

\* nhánh âm :  $\omega_-(q)$

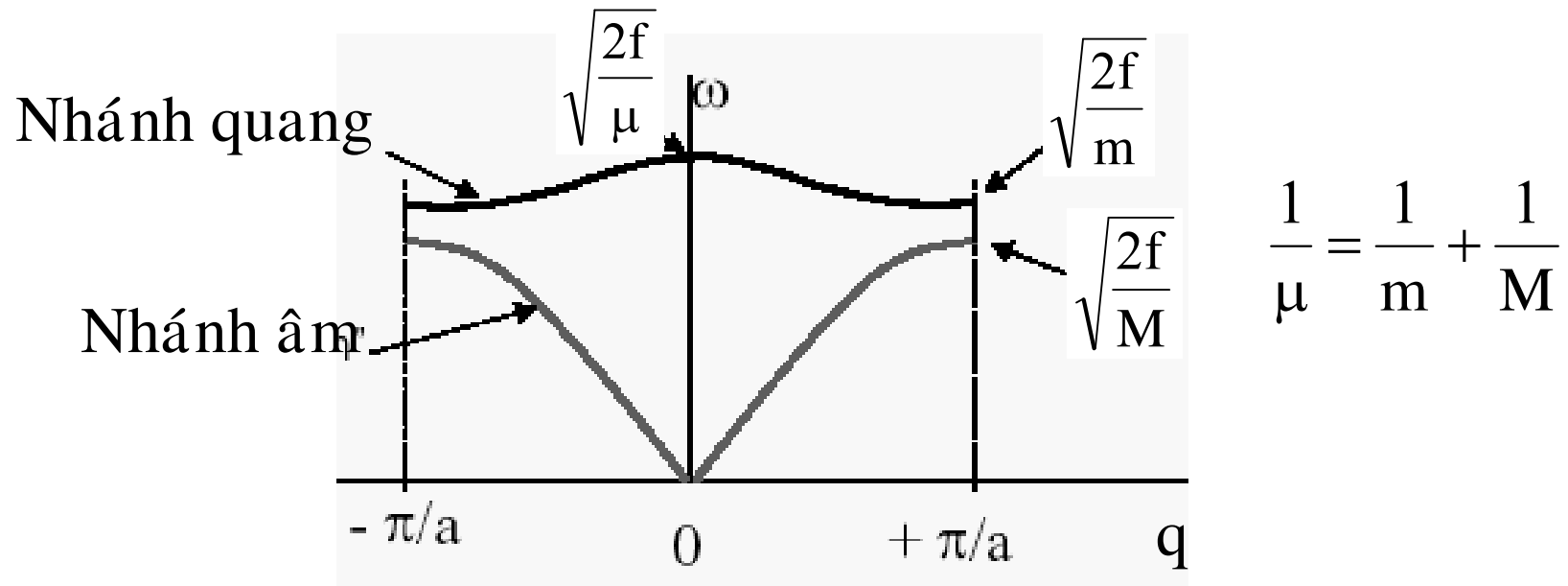
\* nhánh quang :  $\omega_+(q)$



Chuỗi nguyên tử

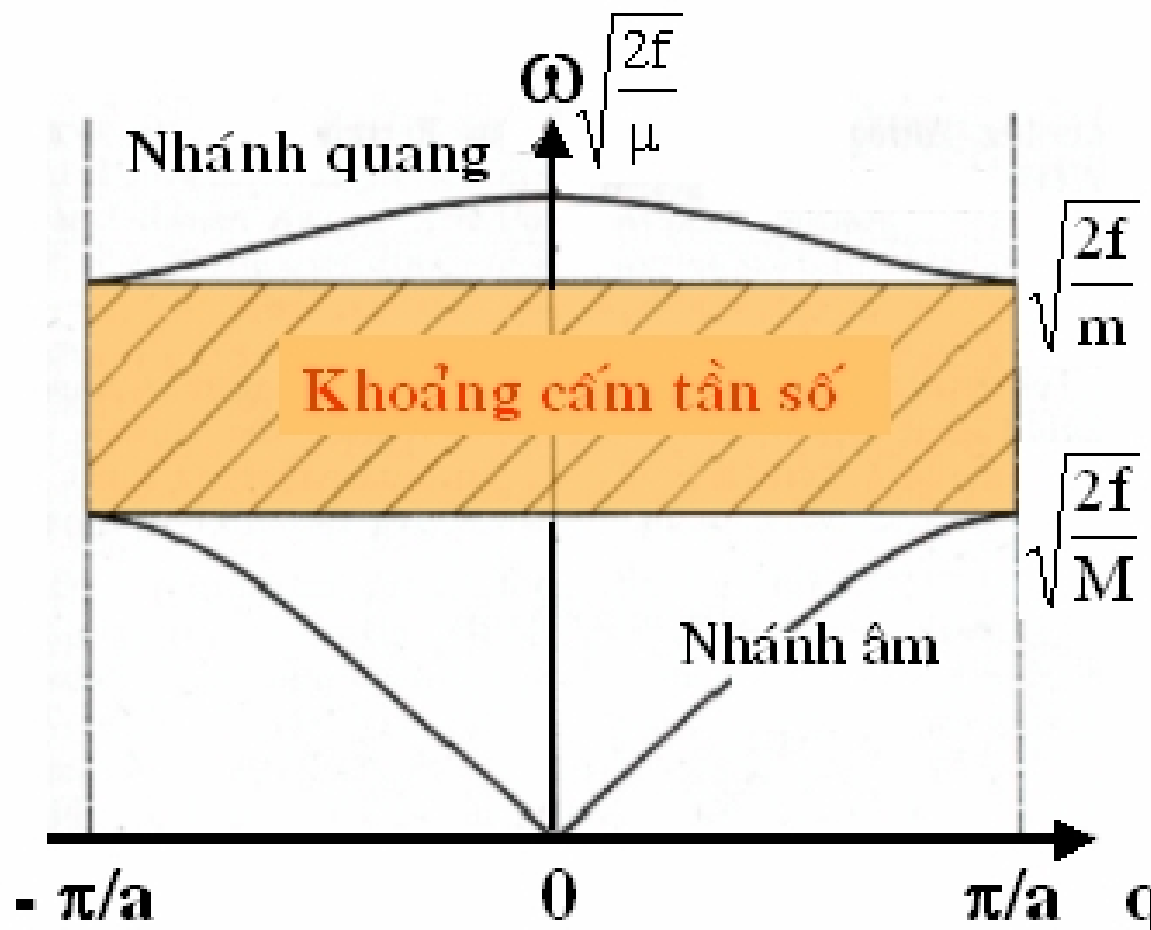
Dao động quang

$$\omega^2 = f \left\{ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{mM} \right]^{1/2} \right\}$$





$$\omega^2 = f \left\{ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \frac{qa}{2}}{mM} \right]^{1/2} \right\}$$



$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$$

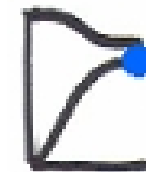
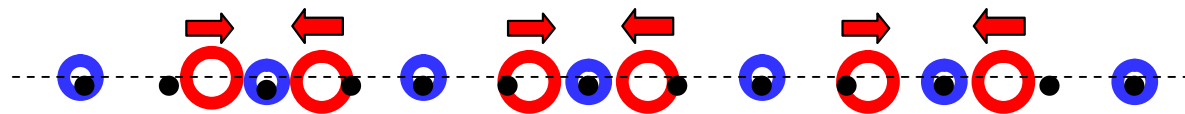
$$\omega^2 = f\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 \frac{qa}{2}}{mM}\right]^{1/2}$$

$$\omega^2 = \frac{f}{mM} [(m + M) \pm \sqrt{(m + M)^2 - 2mM(1 - \cos qa)}]$$

Xét các trường hợp giới hạn sau :

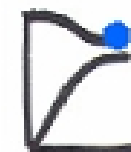
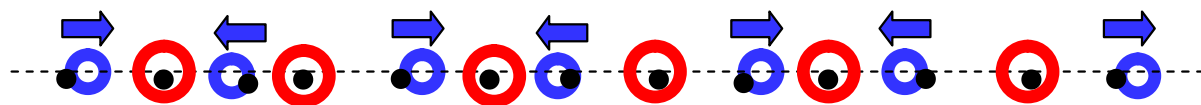
1.  $q = \pi / a$  : có 2 nghiệm

$$\omega_-^2 = \frac{2f}{M} \qquad \omega_+^2 = \frac{2f}{m}$$



$q = \pi/a$

Tần số thấp : nguyên tử nhẹ đứng yên, nguyên tử nặng dao động



$q = \pi/a$

Tần số thấp : nguyên tử nhẹ dao động , nguyên tử nặng đứng yên

**2. Với q nhỏ,** → hiệu pha nhỏ : các ô lân cận dao động gần như nhau

$$\omega^2 = \frac{f}{mM} [(m + M) \pm \sqrt{(m + M)^2 - 2mM(1 - \cos qa)}]$$

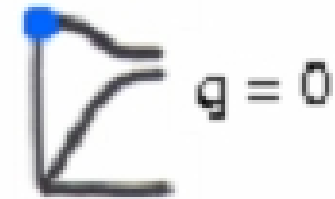
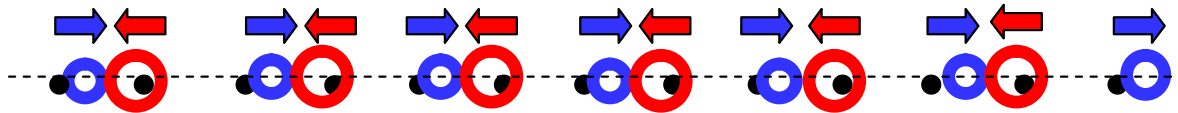
Khi  $qa \ll 1 \rightarrow \cos qa \sim 1 - q^2 a^2 / 2$

$$\omega^2 = \frac{f(m + M)}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2mM}{(m + M)^2} \frac{(qa)^2}{2}} \right]$$

→ 
$$\omega^2 = \frac{f(m + M)}{mM} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \frac{mM}{(m + M)^2} \frac{(qa)^2}{2} \right] \right\}$$

Cũng có 2 nghiệm :

**Nghiệm 1** : dấu + , bỏ qua số hạng  $q^2 a^2$



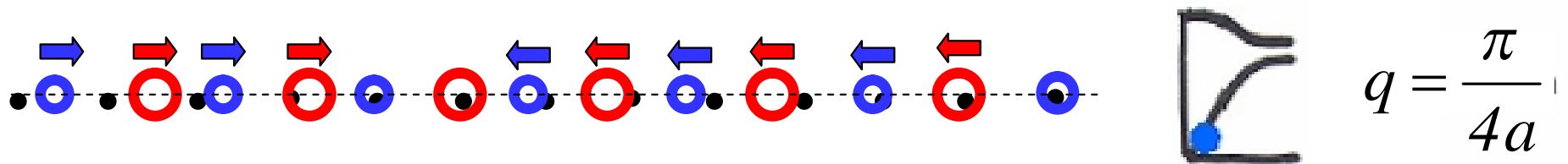
Các nguyên tử trong cùng ô ngược pha nhưng các ô lân cận thì đồng pha

**Nghiệm 2** : dấu - ,  $qa$  nhỏ  $\rightarrow$  bỏ qua số hạng  $q^2a^2$

$$\omega^2 = \frac{f(m+M)}{mM} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{mM}{(m+M)^2} \frac{(qa)^2}{2} \right] \right\}$$

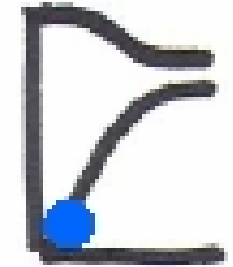
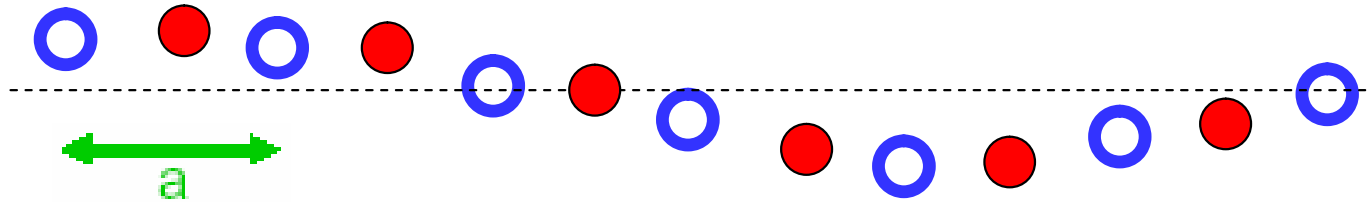
$$\omega^2 = \frac{q^2 a^2}{2} \frac{f}{m+M} \quad \rightarrow \quad \omega = qa \sqrt{\frac{f}{2(m+M)}}$$

Nghiệm tần số thấp có độ dốc không đổi với  $qa$  nhỏ

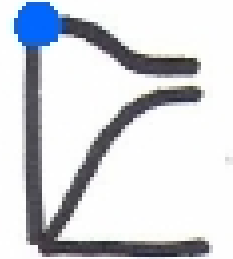
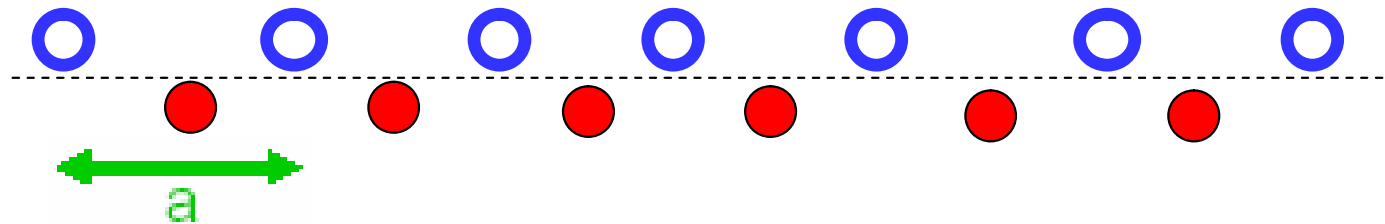


Các nguyên tử trong ô đơn vị chuyển động đồng pha, các ô lân cận cũng đồng pha

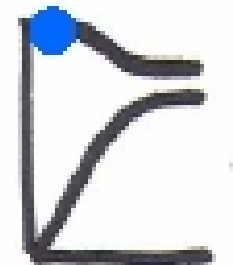
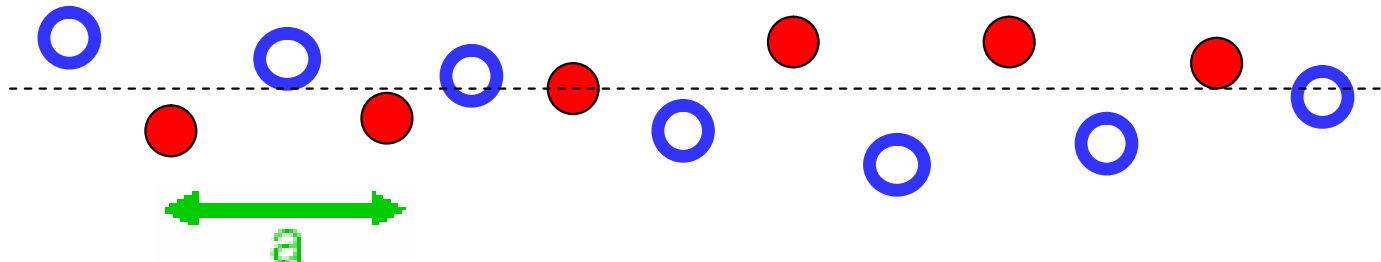
### Nhánh âm ngang với $q$ nhỏ



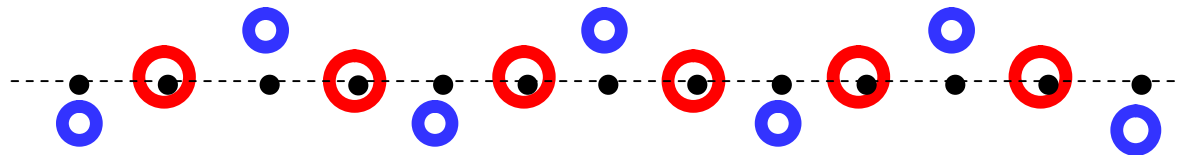
### Nhánh quang ngang với $q = 0$



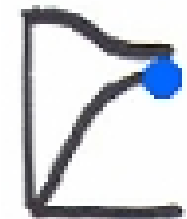
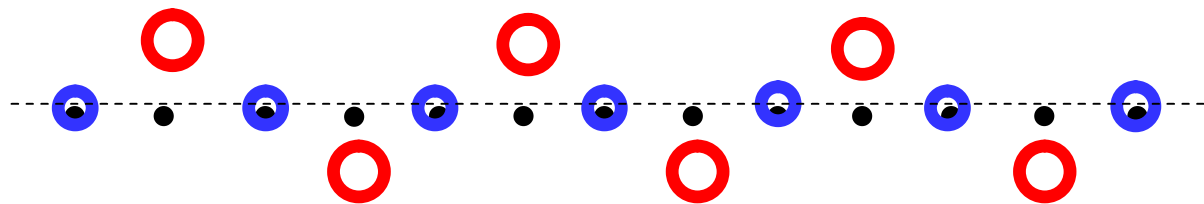
### Nhánh quang ngang với $q$ nhỏ



Nhánh quang ngang với  $q = \pi/a$  (  $\circ$  nhẹ  $\circ$  nặng )



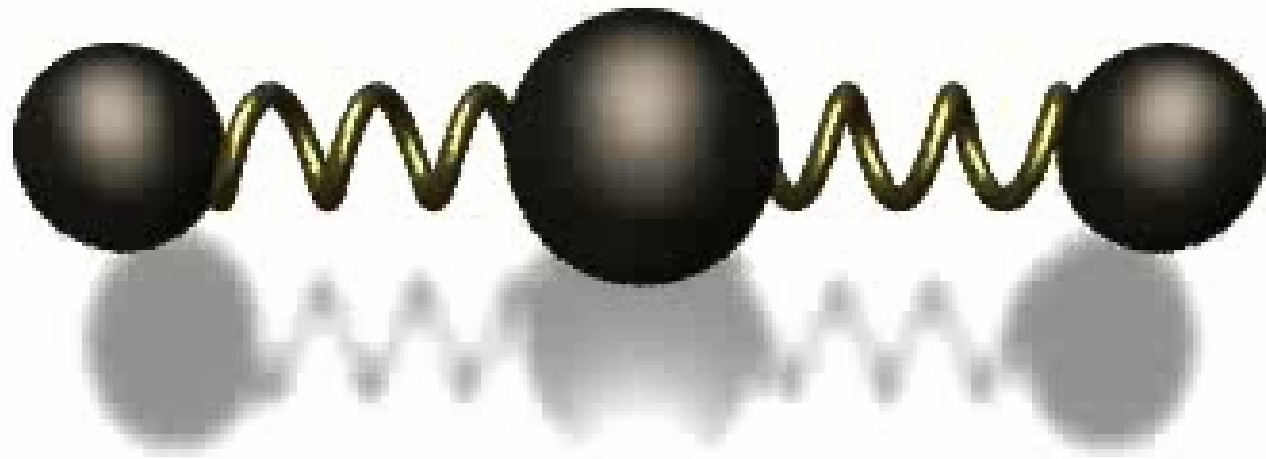
Nhánh âm ngang với  $q = \pi/a$



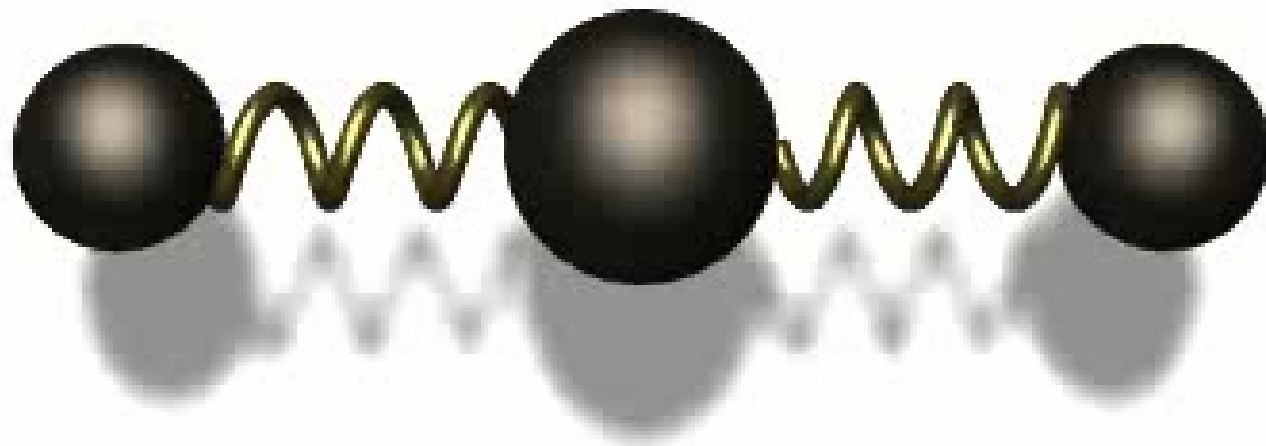
Nếu 2 loại nguyên tử có điện tích trái dấu, các sóng đó là sóng phân cực

Các hạt dao động đồng pha với biên độ bằng nhau có tần số thuộc nhánh âm với  $q$  nhỏ. Trong trường hợp này ô mạng dịch chuyển như một toàn bộ. Do đó xuất hiện các chỗ nén và giãn trong tinh thể tương tự như sự nén và giãn của tinh thể khi có sóng âm truyền qua. Vì vậy dao động trong đó cả 2 nguyên tử trong ô đơn vị chuyển động đồng pha được gọi là **dao động “ âm ”**.

Nhánh quang ứng với trường hợp 2 nguyên tử trong ô dao động ngược pha nhau. Biên độ dao động tỷ lệ ngược với khối lượng của hạt. Trọng tâm của ô đơn vị không đổi. Nếu 2 loại nguyên tử mang điện tích trái dấu thì trong ô xuất hiện mômen lưỡng cực điện nhờ đó có thể tương tác mạnh với sóng điện từ --> loại **dao động “ quang ”**

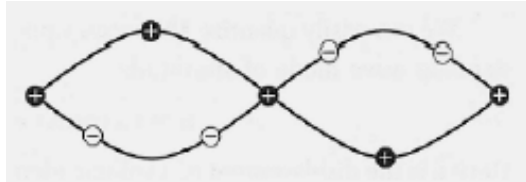
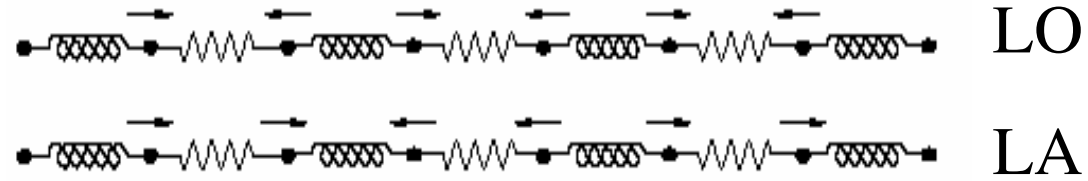


**A**

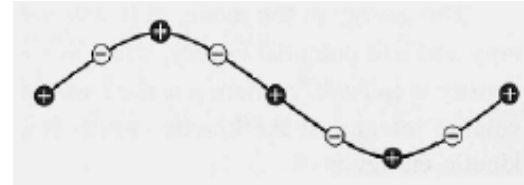


**B**

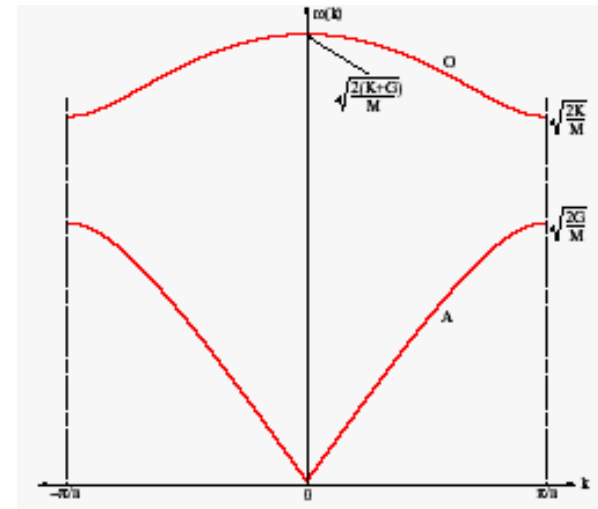
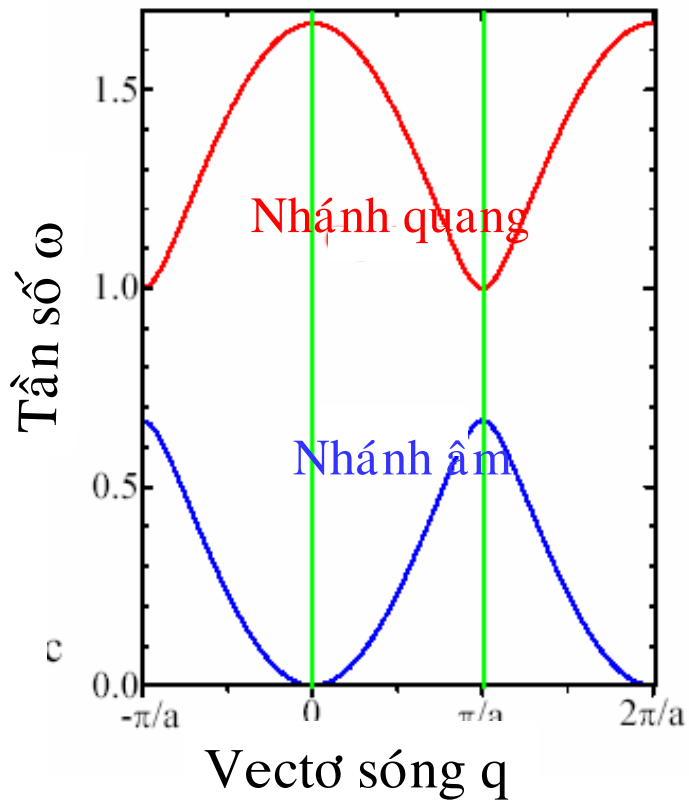


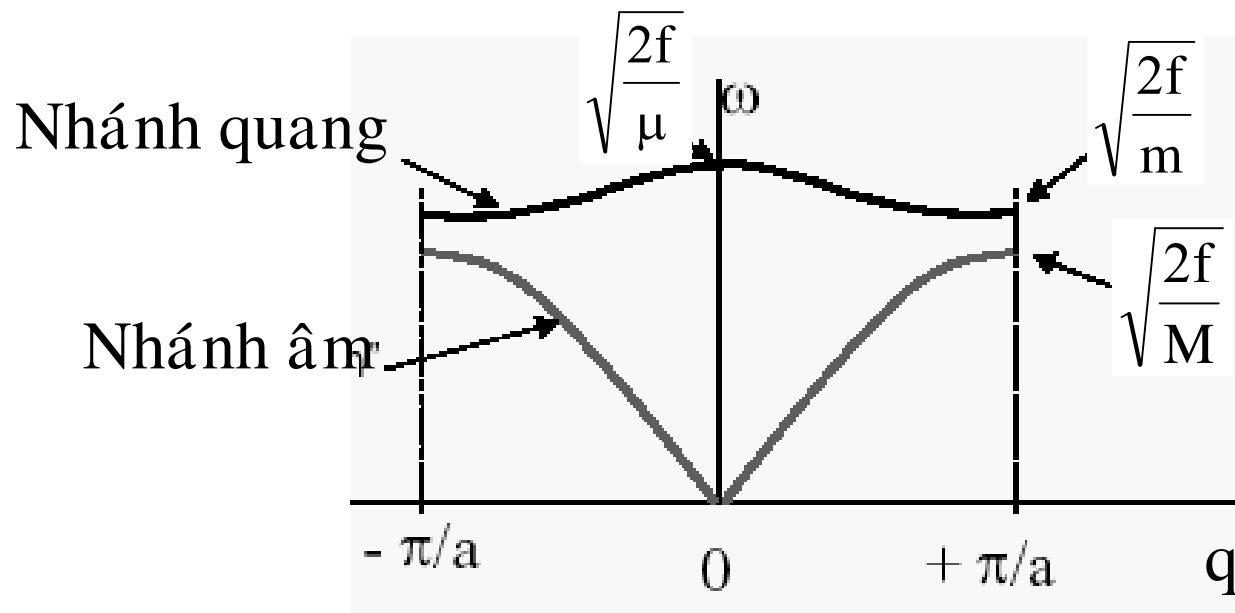
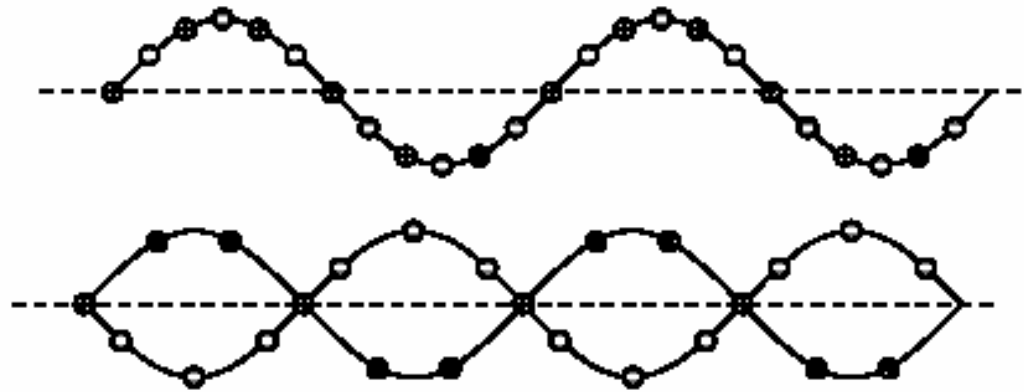
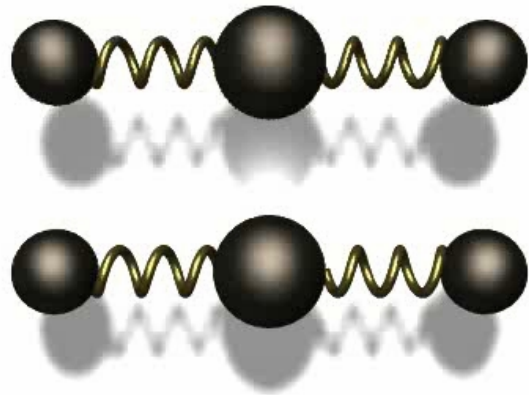


TO



TA

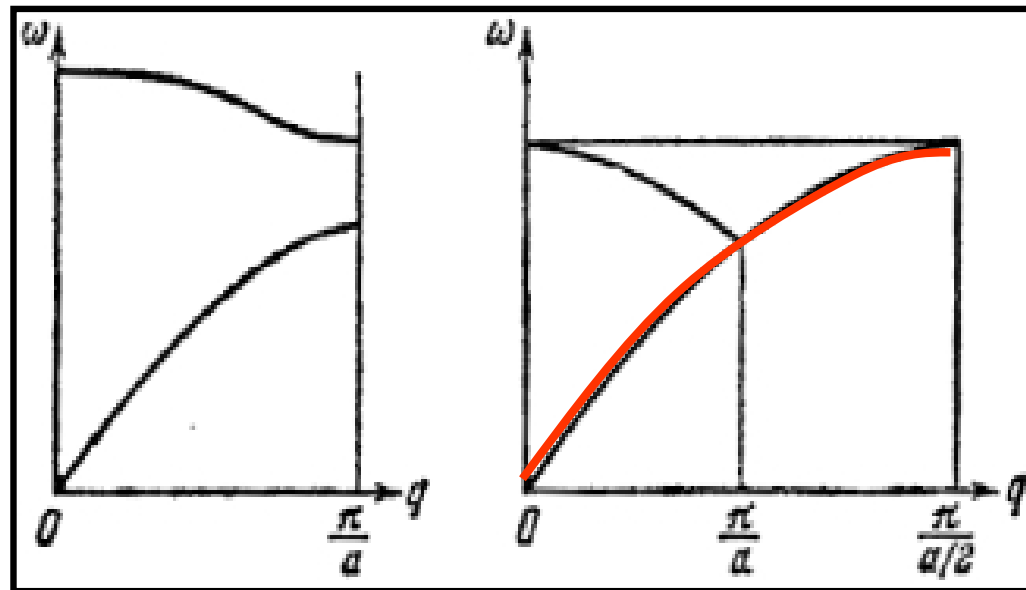




$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$$

Khi  $m = M$  : suy biến .

Chuỗi chỉ có 1 loại nguyên tử với chu kỳ  $a/2$



## 2. Dao động của mạng tinh thể

Để tính toán dùng thế  $V$  của tinh thể là hàm của tọa độ của tất cả các nguyên tử có trong tinh thể.

Khi mạng dao động, các nguyên tử lệch khỏi vị trí cân bằng.

Khai triển  $V$  thành chuỗi quanh vị trí cân bằng

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial s_n \partial s_{n'}} \right)_0 s_n s_{n'} + \text{các số hạng bậc cao hơn}$$

$V_0$  là thế năng khi tất cả các nguyên tử ở vị trí cân bằng

$s_n$  là vectơ dịch chuyển của nguyên tử thứ  $n$  khỏi vị trí cân bằng

Khi độ dịch chuyển của các nguyên tử là nhỏ có thể bỏ qua các số hạng bậc cao

Phương trình chuyển động của nguyên tử thứ  $m$  ( khối lượng  $M$  )

$$M \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial \rho_m} = - \sum_n \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \rho_n \partial \rho_m} \right)_o \rho_n$$

Giả sử chuyển động là tuần hoàn

$$\rho_m = \rho_m^{(o)} \exp i(\omega t + \varphi_m)$$

$$\varphi_m = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3$$

Thay nghiệm vào phương trình chuyển động

$$M \omega^2 \rho_m^{(o)} - \sum_n \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \rho_n \partial \rho_m} \right)_o \rho_n^{(o)} \exp i\varphi (a_n - a_m) = 0$$

Trong các tinh thể với 1 nguyên tử trong ô nguyên tố ta thu được 3 phương trình tương ứng với 3 thành phần của phương trình chuyển động.

Nếu biết

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial s_n \partial s_m} \right)_0$$

thì về nguyên tắc có thể xác định các giá trị của tần số riêng cũng như biên độ của các dao động thành phần bằng cách giải 3 phương trình nói trên.

Điều kiện để cho 3 phương trình có nghiệm không tầm thường là hệ thức của các hệ số phải bằng 0 :

$$\left| \sum_n \left( \frac{\partial^2 V}{\partial s_n \partial s_m} \right)_0^{ij} \exp i q (a_n - a_m) - M \omega^2 \delta_{ij} \right| = 0$$

Định thức này có 9 yếu tố. Từ đây suy được phương trình bậc 3 đối với  $\omega^2$ . Giải ra được 3 nghiệm  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ .

$\omega_1(q), \omega_2(q)$  và  $\omega_3(q)$  xác định 3 nhánh âm.

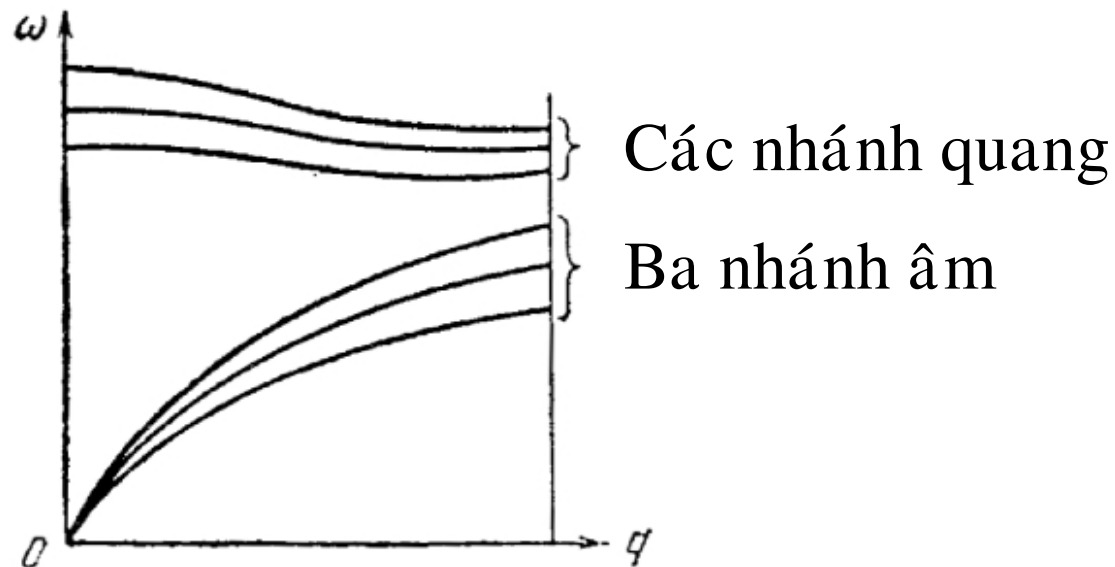
Cách làm trên có thể tổng quát cho trường hợp tinh thể có nhiều loại nguyên tử hoặc trong ô chứa nhiều nguyên tử.

Kết quả cho thấy :

Nếu trong ô có p nguyên tử thì nói chung có 3p nhánh dao động

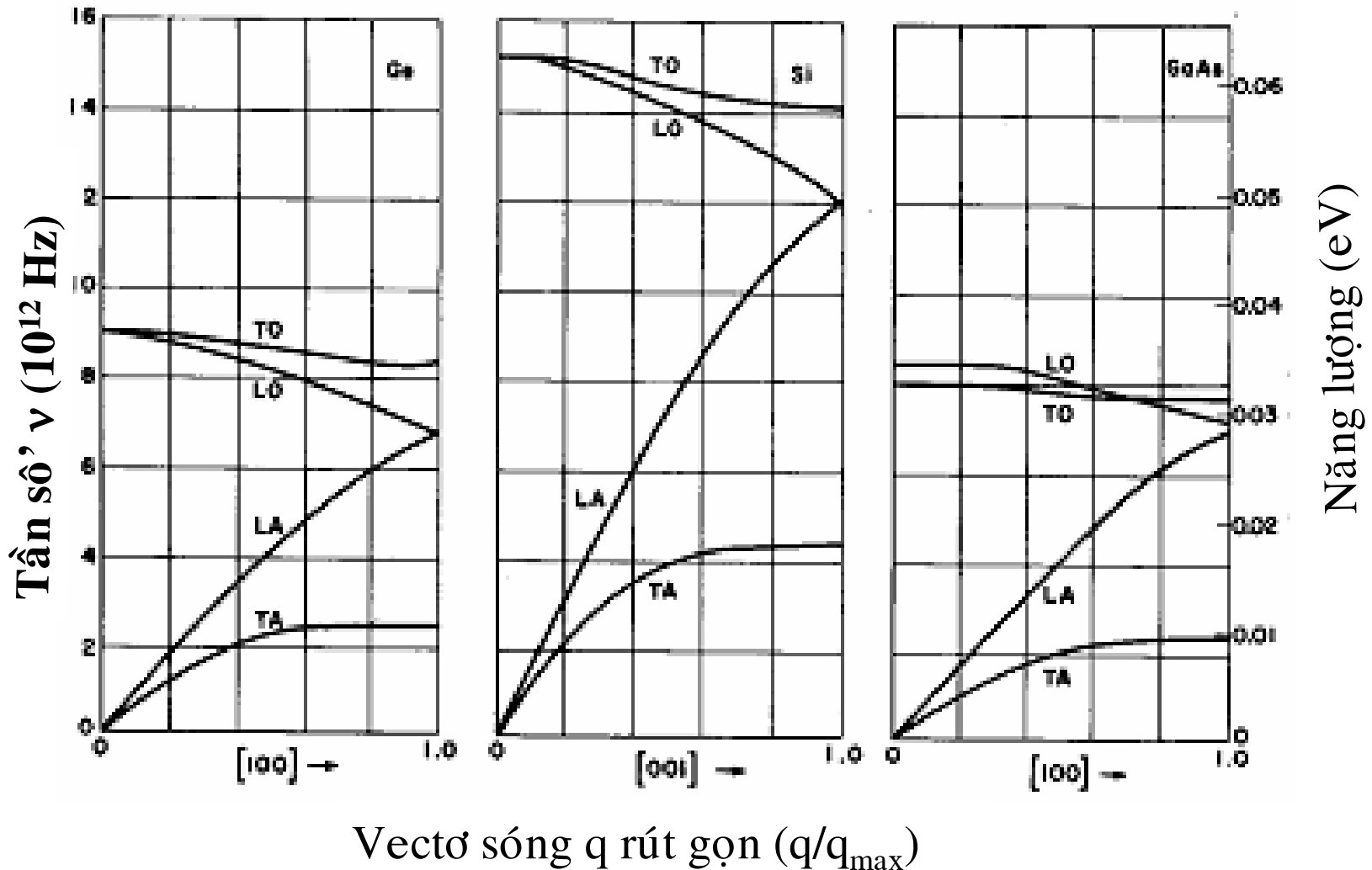
$$\omega_1(q) , \omega_2(q) , \omega_3(q) \dots\dots\dots\omega_p(q)$$

trong đó có 3 nhánh âm và 3p - 3 nhánh quang.

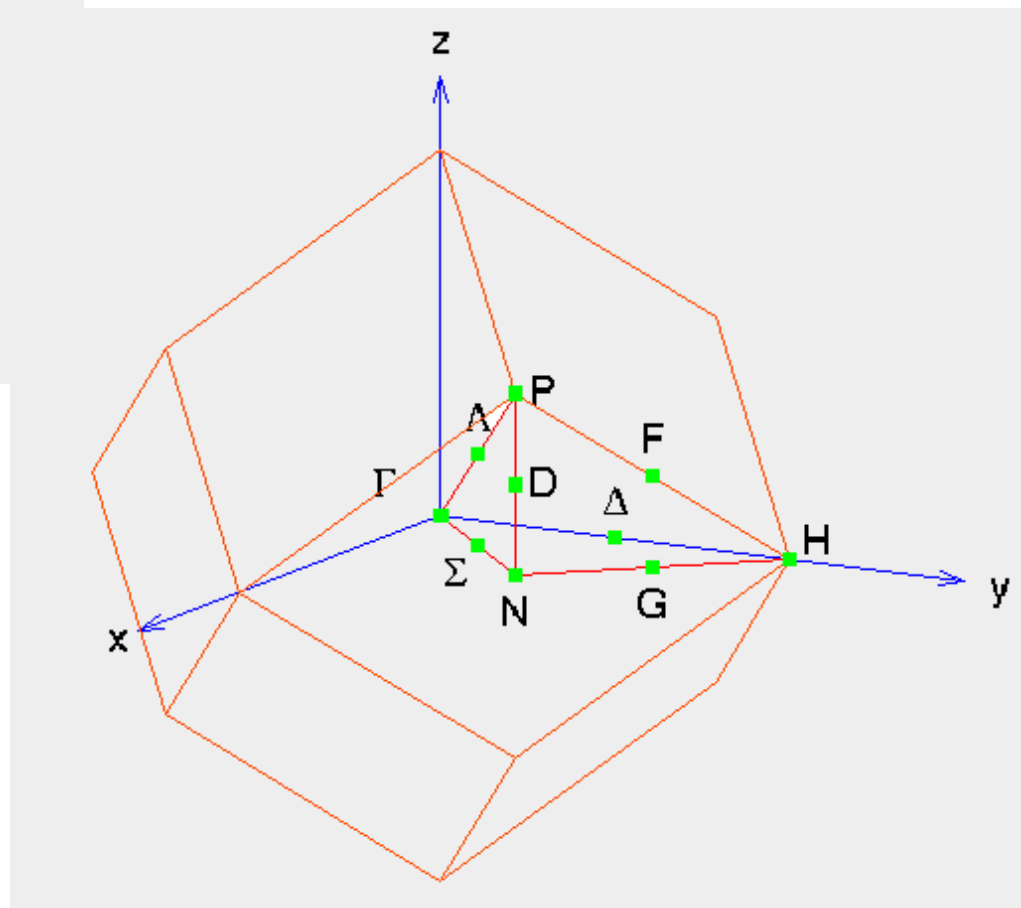
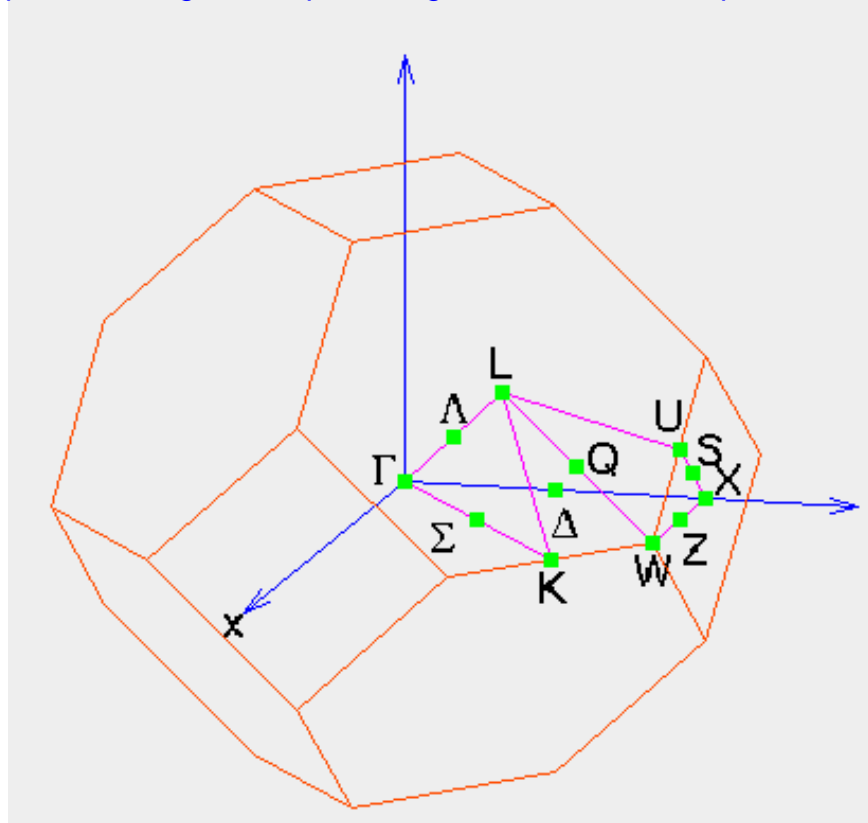


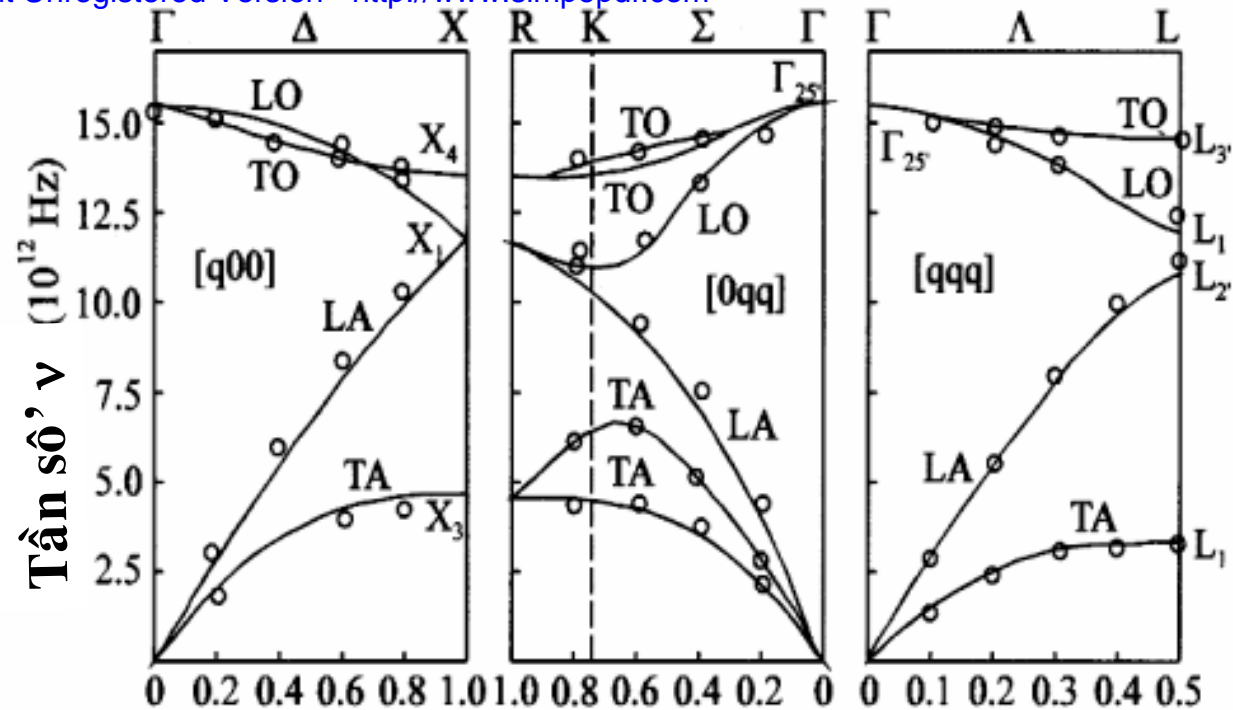
Các nhánh này tùy theo sự đối xứng của mạng tinh thể có thể trùng nhau theo một số chiều nào đó ( suy biến )

Vài minh họa







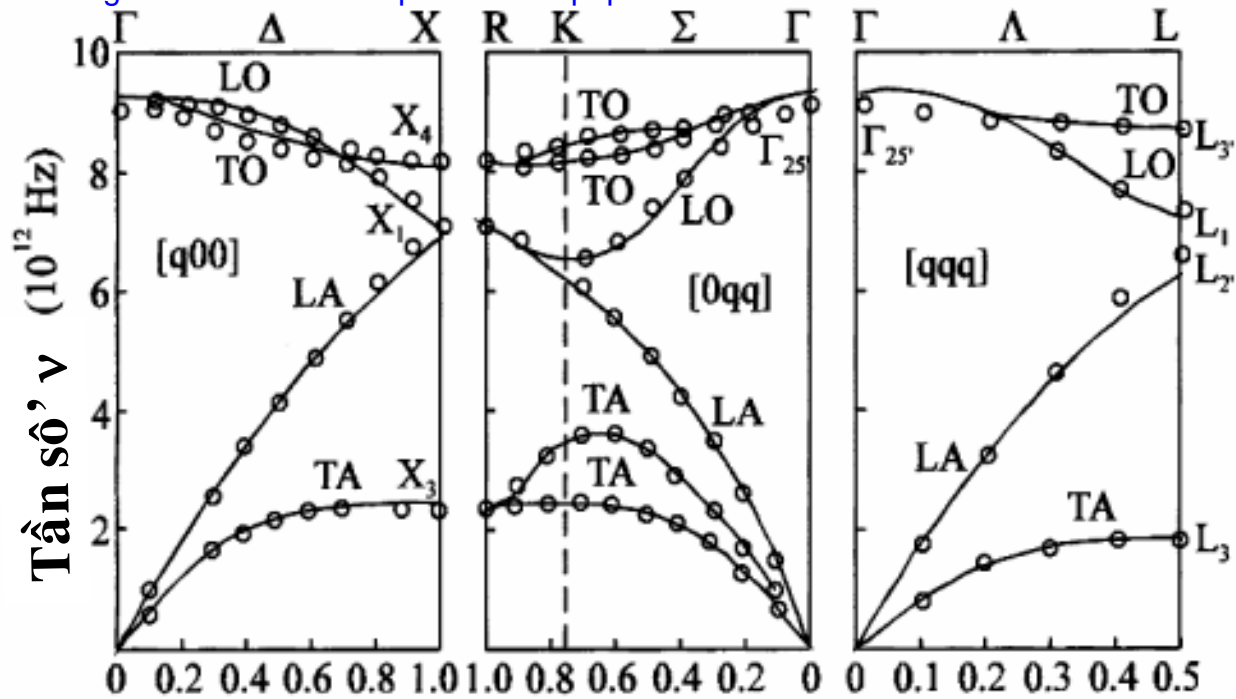


Vectơ sóng q rút gọn (không thứ nguyên)

**Si : Tần số phonon**  
**( đơn vị  $10^{12}$  Hz )**

T=300K

$\nu_{\text{LTO}}(\Gamma_{25'})$	$15.5 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{TA}}(X_3)$	$4.5 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{LAO}}(X_1)$	$12.3 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{TO}}(X_4)$	$13.9 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{TA}}(L_3)$	$3.45 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{LA}}(L_2')$	$11.3 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{LO}}(L_1)$	$12.6 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{\text{TO}}(L_3')$	$14.7 \cdot 10^{12}$ Hz



Vectơ sóng q rút gọn (không thứ nguyên)

**Ge : Tần số phonon  
( đơn vị  $10^{12}$  Hz )**

T=300K

$\nu_{LTO}(\Gamma_{25'})$	$9.02 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{TA}(X_3)$	$2.385 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{LAO}(X_1)$	$7.14 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{TO}(X_4)$	$8.17 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{TA}(L_3)$	$1.87 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{LA}(L_{2'})$	$6.63 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{LO}(L_1)$	$7.27 \cdot 10^{12}$ Hz
$\nu_{TO}(L_{3'})$	$8.55 \cdot 10^{12}$ Hz

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - <http://www.simpopdf.com>

➤ Tinh thể có N nguyên tử có thể xem là một hệ động học .

Chuyển động của nó có thể mô tả bởi N tọa độ chuẩn độc lập với nhau. Mỗi tọa độ chuẩn mô tả cho một cấu hình xác định của tất cả nguyên tử của tinh thể dao động điều hòa.

$$\ddot{Q}_q + \omega_q^2 Q_q = 0$$

Dao động tập thể đó của tất cả các nguyên tử của tinh thể được gọi là dao động chuẩn của mạng.

➤ Trong tọa độ chuẩn, năng lượng toàn phần của dao động mạng có dạng rất đơn giản :

$$E = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

trong đó  $\omega_i$  là tần số dao động của mode chuẩn thứ i

Với tọa độ chuẩn, dao động của mạng tương đương với 3N dao động điều hòa độc lập ( tất nhiên, mỗi dao động tử tương ứng với một mode chuẩn khác nhau ).

***Một dao động bất kỳ có thể biểu diễn bằng tổ hợp tuyến tính của các dao động chuẩn.***

Lý thuyết lượng tử cho chuyển động của N hạt có tương tác với nhau trong chuỗi

Giải phương trình Schrodinger cho hệ N hạt tương tác với nhau rất khó.

Nếu dùng tọa độ suy rộng có thể đưa hệ N hạt tương tác với nhau về N dao động tử độc lập. Khi đó phương trình Schrodinger tách thành N phương trình trong đó mỗi phương trình mô tả cho chuyển động của một hạt.

Khi các hạt không tương tác với nhau, năng lượng của hệ

$$E = \sum_{n=1}^N E_n$$

và hàm sóng

$$\psi = \prod_{s=1}^N \psi_s(Q_s)$$

$Q_s$  là tọa độ suy rộng,  $E_s$  và  $\Psi_s$  thỏa mãn phương trình

$$\frac{\eta^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_s}{\partial Q_s^2} + (E_s - \frac{1}{2} m \omega_s^2 Q_s^2) \Psi_s = 0$$

Phương trình này có dạng phương trình của dao động tử điều hòa đã được giải trong Cơ học lượng tử. Trị riêng của nó là

$$E_s = (n_s + \frac{1}{2}) \eta \omega_s$$

$n_s$  - số nguyên dương hoặc bằng 0.

Khác với cổ điển, theo lý thuyết lượng tử năng lượng chỉ có thể lấy các giá trị gián đoạn.

Năng lượng  $\eta \omega_s$  có thể xem là một lượng tử năng lượng của dao động với tần số  $\omega_s$ . --> **phonon**.

Nghiệm  $\Psi_s(Q_s)$  ứng với năng lượng  $E_s$  biểu thị cho trạng thái có  $n_s$  phonon trong dao động chuẩn thứ s.

Theo Cơ học lượng tử, quy tắc lựa chọn cho số lượng tử của dao động tử có dạng  $\Delta n_s = \pm 1$

Khi  $\Delta n_s = -1$  mạng chuyển vào trạng thái có năng lượng thấp hơn : năng lượng  $\eta\omega_s$  được truyền cho các hạt tải điện hoặc vật xung quanh --> quá trình chuyển trạng thái là **quá trình bức xạ phonon**.

Quá trình chuyển trạng thái với  $\Delta n_s = +1$  là **quá trình hấp thụ phonon** bởi mạng.

- Phonon được mô tả bởi các bó sóng chuyển động trong mạng. Tính chất của các bó sóng đó rất giống tính chất của các hạt cổ điển vì có thể gán cho nó năng lượng, xung lượng và vận tốc.

Năng lượng của phonon  $E_p = \eta\omega_s$

Chuẩn xung lượng của phonon  $P_p = \eta q_s$

- Tương tác giữa 2 phonon hoặc giữa phonon và electron được xem như sự tán xạ giữa hai hạt.
- Phonon tuân theo phân bố Bose - Einstein



# *Bài 4*

*Tính chất nhiệt*

*của chất rắn*

# Nhiệt dung của chất rắn

❖ Nhiệt là năng lượng được chuyển từ một vật này sang vật khác khi chúng có nhiệt độ khác nhau. Nhiệt được chuyển vào vật làm thay đổi *nội năng* ( năng lượng toàn phần - động năng và thế năng ) của nó .

❖ Định luật thứ nhất của Nhiệt động lực học :

$$dQ = dU - pdV$$

❖ Nhiệt dung là nhiệt lượng cần truyền cho vật để làm tăng nhiệt độ của nó lên một độ :

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$\text{Nhiệt dung của chất rắn} \quad C_{\text{crắn}} = C_{\text{mạng}} + C_{\text{đứt}}$$

# Nhiệt dung của một số chất ở $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chất ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	$c$ [J/gm K]	$c$ [cal/gm K]	$c$ [J/mol K]
Nhôm	0,900	0,215	24,3
Bismuth	0,123	0,0294	25,7
Đồng	0,386	0,0923	24,5
Đồng thau	0,380	0,092	...
Vàng	0,126	0,0301	25,6
Chì	0,128	0,0305	26,4
Bạc	0,233	0,0558	24,9
Tungsten	0,134	0,0321	24,8
Kẽm	0,387	0,0925	25,2
Thủy ngân	0,140	0,033	28,3
Alcohol(ethyl)	2,4	0,58	111
Nước	4,186	1,00	75,2
Nước đá(-10 C)	2,05	0,49	36,9
Granit	0,790	0,19	...
Thủy tinh	0,84	0,20	...

*Nhiệt dung riêng của đồng bằng  $0,093 \text{ cal/gm } C$  ( hay  $0,389 \text{ J/gm } C$ ) và của Chì bằng  $0,031 \text{ cal/gm } C$  (hay  $0,13 \text{ J/gm } C$ ).*

Có thể rút ra những nhận xét sau :

*Sự khác nhau chủ yếu là do chúng được biểu thị bằng năng lượng trên đơn vị khối lượng.*

*Nếu tính theo năng lượng trên mol, chúng gần như bằng nhau. Sự tương tự của nhiệt dung của 1 mol kim loại là nội dung của định luật Dulong and Petit.*

$$1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

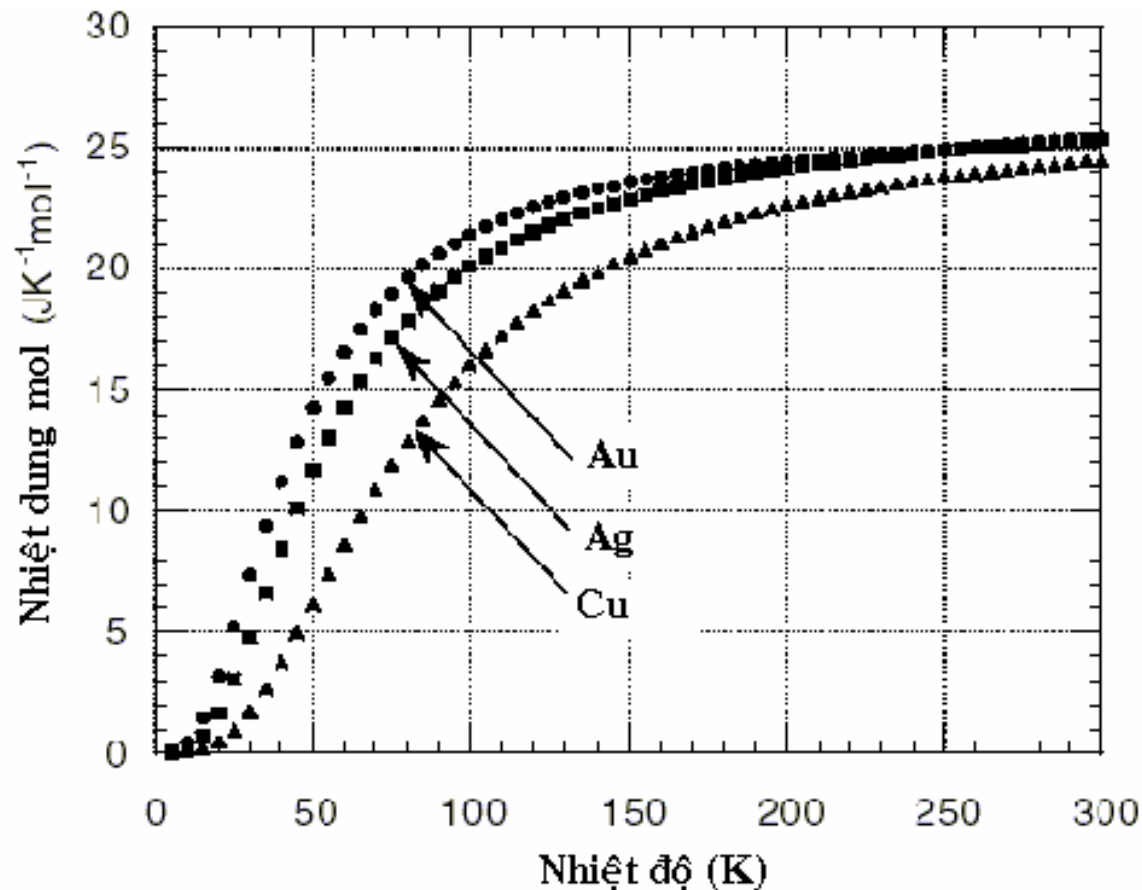
*Kết quả thực nghiệm:*

\* Ở nhiệt độ cao :

Định luật Dulong - Petit (  $C_V = 3R = 6 \text{ cal/mol.độ} = 25,1 \text{ J/mol.độ}$  )

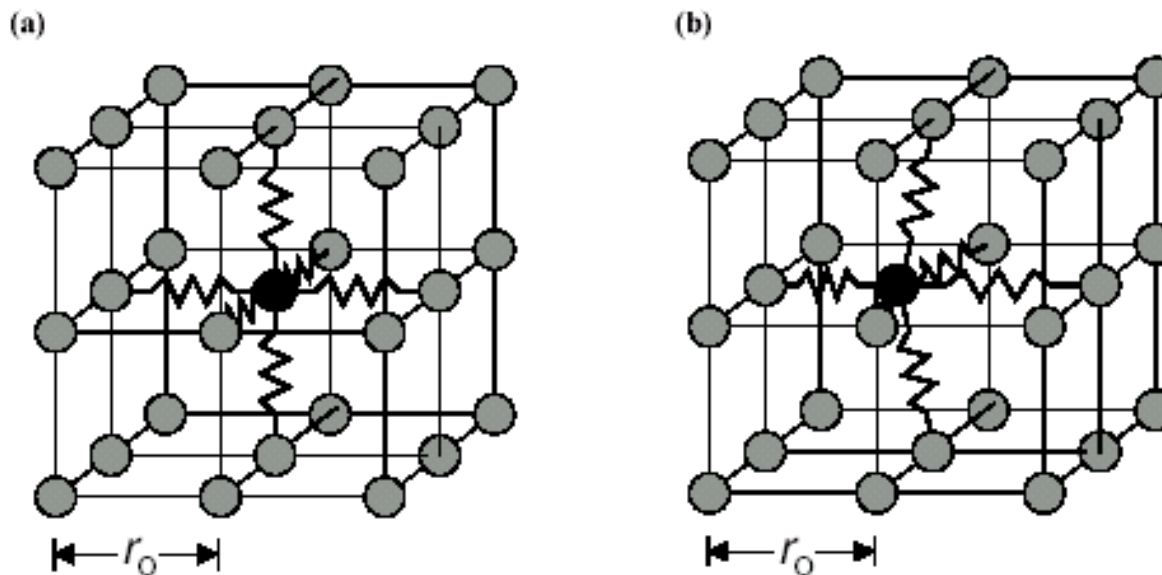
\* Ở nhiệt độ thấp : với chất điện môi  $C \sim T^3$

với kim loại  $C_V = \gamma T$  trong đó  $\gamma = 10^{-4} \text{ cal/(mol.độ}^2 \text{ )}$



## Tính nhiệt dung của mạng tinh thể

Các nguyên tử trong chất rắn dao động chung quanh vị trí cân bằng dưới tác dụng của lực Hooke ( $F = -fx$ ).



Tính năng lượng  
trung bình

Khi E liên tục

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \exp(-E/kT) dE}{\int \exp(-E/kT) dE}$$

Khi E gián đoạn

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E \exp(-E/kT)}{\sum \exp(-E/kT)}$$

# 1. Lý thuyết cổ điển

## \* Mô hình :

- Mỗi nút mạng là một dao động tử (DĐT) điều hòa.
- Tinh thể có  $3N$  DĐT điều hòa

## \* Tính nhiệt dung :

Năng lượng trung bình của một DĐT điều hòa

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Năng lượng trung bình của DĐT khi cân bằng nhiệt ( tính theo phân bố Boltzmann ) :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty (v^2 + \omega^2 x^2) \exp\left(-\frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT}\right) dx dv}{\int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT}\right) dx dv} = \\ &= \frac{\int_0^\infty \frac{mv^2}{2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} + \frac{\int_0^\infty \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right) dx}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right) dx} \end{aligned}$$

Trong DĐT điều hòa động năng trung bình bằng thế năng trung bình nên

$$\langle E \rangle = 2 \langle T \rangle = 2 \langle U \rangle$$



Đặt

$$u = \frac{mv^2}{2kT} \quad \text{hoặc} \quad u = \frac{m\omega^2 x^2}{2kT}$$

$$dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{du}{\sqrt{u}}$$

$$\langle E \rangle = 2kT \frac{\int_0^{\infty} u^{1/2} \exp(-u) du}{\int_0^{\infty} u^{-1/2} \exp(-u) du}$$

## Theo định nghĩa và tính chất của hàm Gamma

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} (\exp - x) dx$$

$$\Gamma(n) = (n - 1)\Gamma(n - 1)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$\longrightarrow \langle E \rangle = 2kT \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(1/2)} = 2kT \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi}} = kT$$

Năng lượng  $U$  của hệ gồm  $3N$  DĐT điều hòa

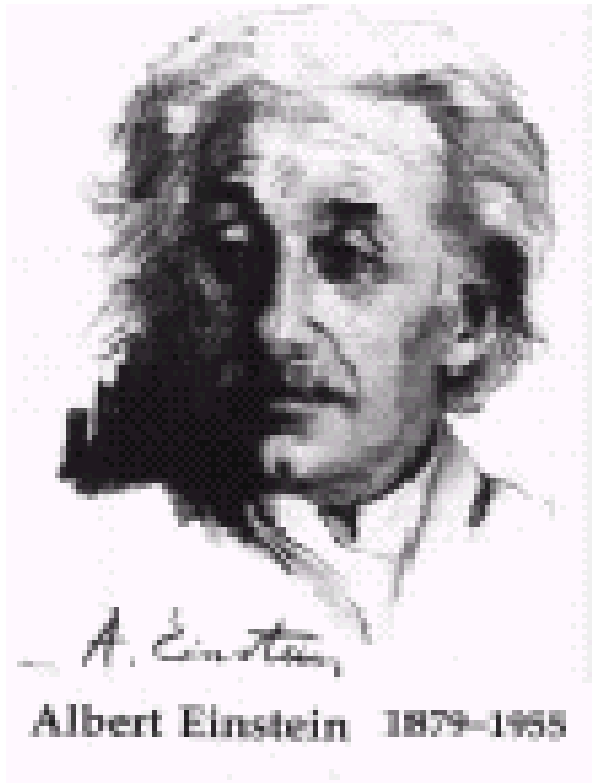
$$U = 3NkT$$

Nhiệt dung  $C_v = dU/dT = 3Nk$

Nhiệt dung của một mol

$$C_{\text{mol}} = 3N_A k = 3R \approx 6 \text{ cal}/(\text{mol}.\text{độ})$$

## 2. Lý thuyết Einstein :



**Einstein (1907): “ If Planck’s theory of radiation has hit upon the heart of the matter, then we must also expect to find contradictions between the present kinetic molecular theory and practical experience in other areas of heat theory, contradictions which can be removed in the same way.”**

Định luật **Rayleigh - Jeans** , ra đời trong những năm đầu của thế kỷ 20, biểu thị mật độ năng lượng của bức xạ của vật đen với bước sóng  $\lambda$

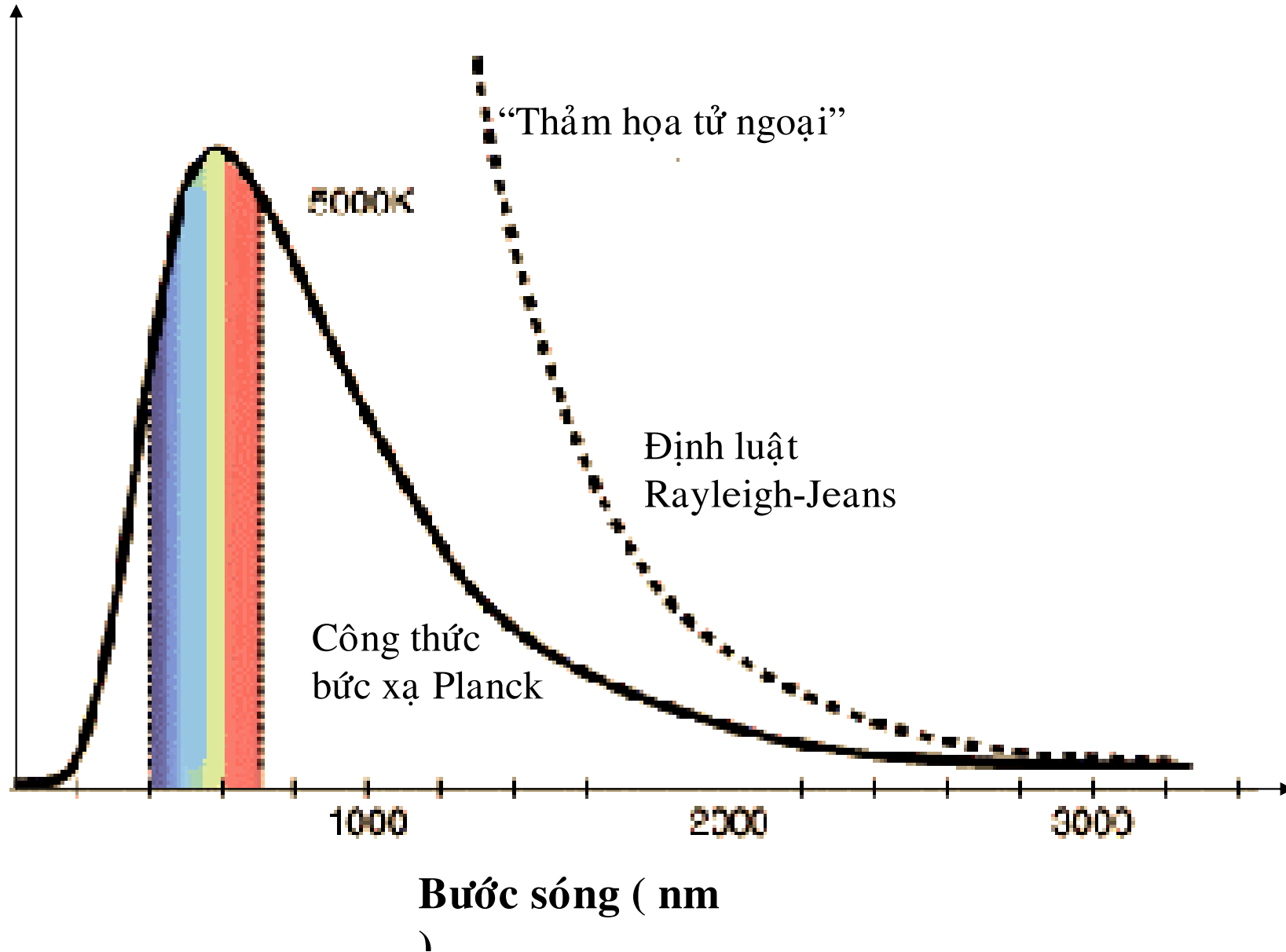
$$f(\lambda) = 8\pi k \frac{T}{\lambda^4}$$

Năm 1900 Max Planck suy ra định luật

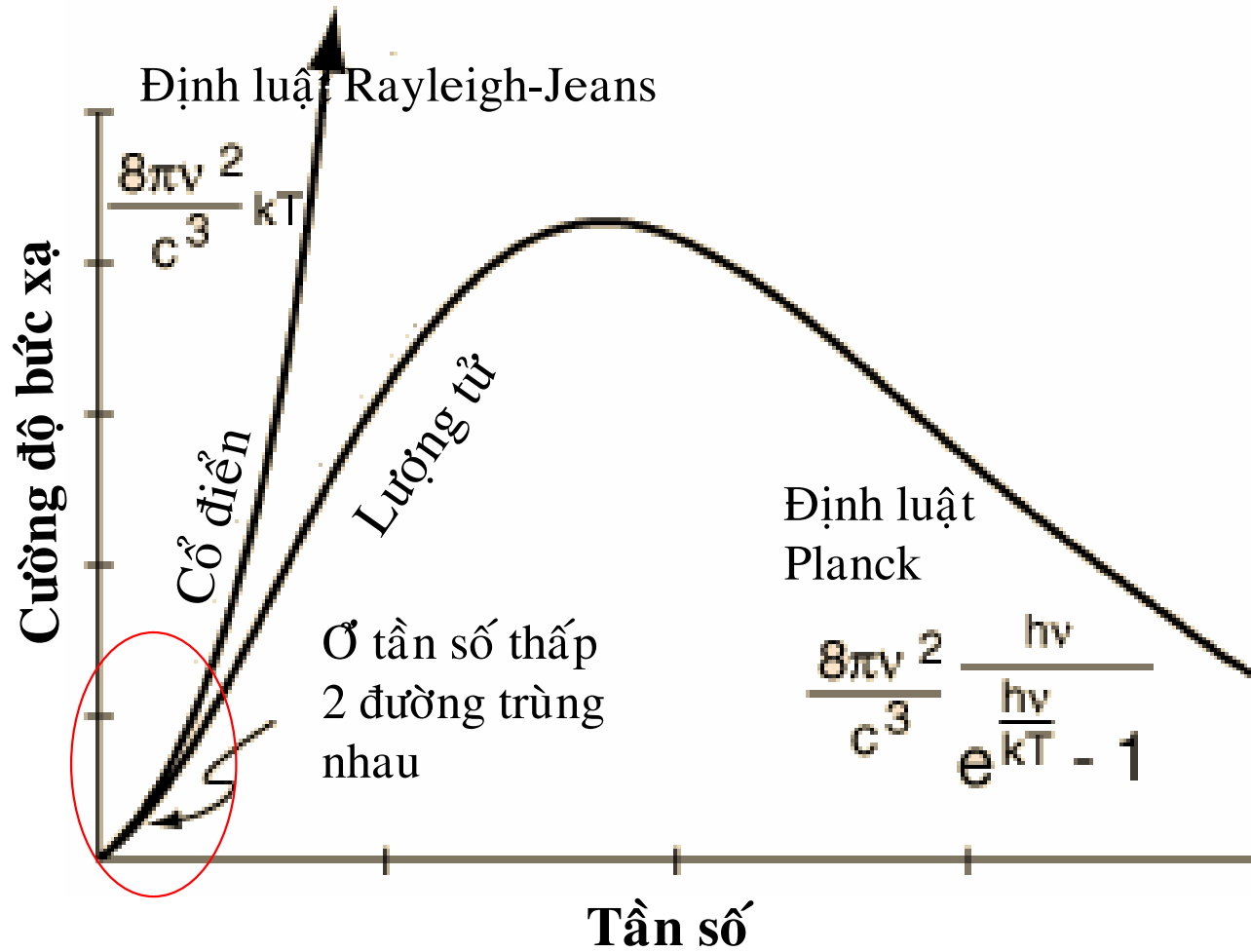
$$f(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

Năng lượng trong đơn vị thể tích  
trên đơn vị bước sóng

$$f(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$



Đến “thảm họa tử ngoại”



# Lý thuyết Einstein:

\* **Mô hình** : chất rắn là một tập hợp  $3N$  DĐT điều hòa độc lập, có cùng tần số  $\nu$ . Năng lượng của mỗi DĐT thay đổi nhảy bậc  $E_n = n h \nu$  với  $n$  là số nguyên.

\* **Tính nhiệt dung** :

Khi cân bằng nhiệt, năng lượng trung bình của một DĐT điều hòa

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu e^{-\frac{n h \nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \nu}{kT}}} = \frac{h \nu (e^{-\frac{h \nu}{kT}} + 2e^{-\frac{2 h \nu}{kT}} + 3e^{-\frac{3 h \nu}{kT}} + \dots)}{(1 + e^{-\frac{h \nu}{kT}} + e^{-\frac{2 h \nu}{kT}} + e^{-\frac{3 h \nu}{kT}} + \dots)} \\
 &= h \nu \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots) \\
 &= h \nu \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{h \nu}{e^{-x} - 1}
 \end{aligned}$$

$$x = -\frac{h \nu}{kT}$$

$$\langle E_\nu \rangle = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

Năng lượng U của hệ gồm 3N DĐT điều hòa

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

- Ở nhiệt độ T cao,  $kT \gg h\nu$

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$$

nên  $U = 3NkT$ , trùng với kết quả cổ điển



- Ở nhiệt độ T thấp ,  $kT \ll h\nu$

$$\langle E \rangle \approx h\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$C = \frac{d}{dT} (3N \langle E \rangle) \approx 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

Bằng cách làm khớp tốt nhất với kết quả thực nghiệm có thể xác định tần số  $\nu$  .

Lý thuyết của Einstein cho phép giải thích :

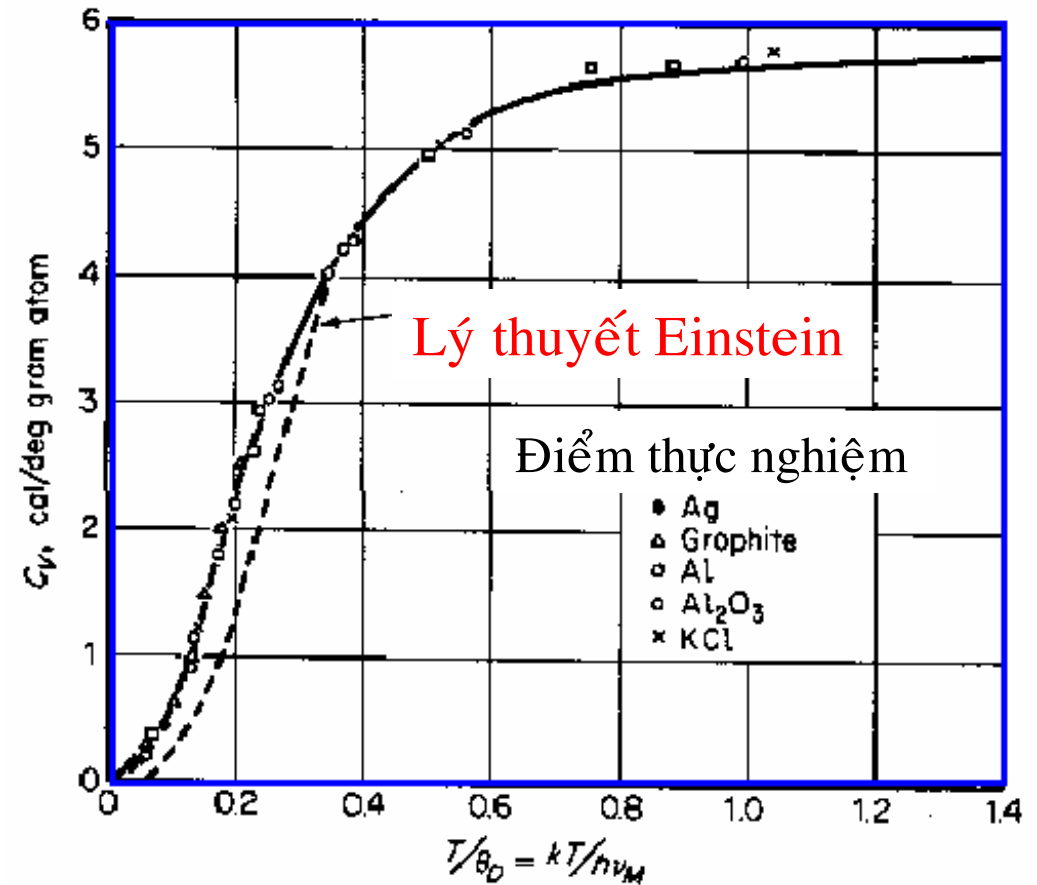
1. C không đổi ở nhiệt độ cao và giảm khi hạ nhiệt độ T
2. C nhỏ hơn 6 cal/(mol.độ) ở nhiệt độ phòng của một số chất như B, C .

$$C = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

Theo mẫu của Einstein, ở nhiệt độ thấp  $C_v$  giảm theo nhiệt độ theo hàm

$$\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

nhanh hơn kết quả đo được bằng thực nghiệm.



### 3. Lý thuyết Debye

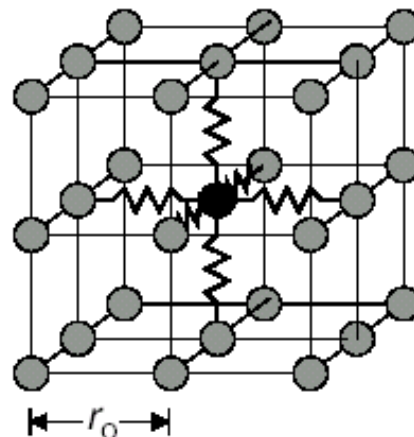
#### \* Mô hình :

- Ở nhiệt độ khác 0 K, các nguyên tử trong mạng tinh thể dao động quanh vị trí cân bằng. Do có sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử, dao động xuất hiện ở một hạt được truyền sang cho hạt bên cạnh : trong tinh thể xuất hiện chuyển động tập thể dưới dạng sóng đàn hồi bao gồm tất cả các hạt của tinh thể.

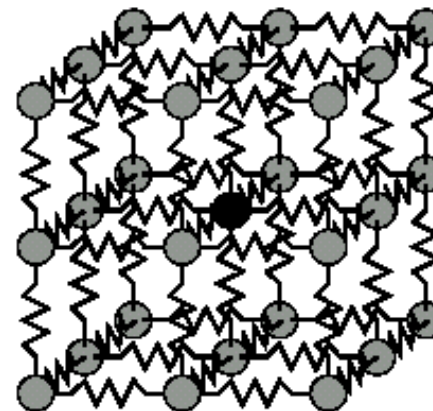


Peter Debye, 1884-1966.

(a)



(b)



- Tinh thể là một môi trường tán sắc : giữa tần số  $\nu$  ( hay  $\omega$  ) và số sóng  $q$  của các sóng có hệ thức tán sắc

$$\omega = q\nu$$

trong đó vận tốc  $\nu$ , nói chung , phụ thuộc vào bước sóng.

- Chuyển động tập thể đó có thể biểu diễn bằng các *dao động chuẩn* của mạng.
- Số dao động chuẩn có thể xuất hiện trong mạng bằng số bậc tự do của các hạt trong tinh thể ( =  $3N$  với  $N$  là số hạt tạo nên tinh thể ).

- Chất rắn gồm các DĐT độc lập trong đó một DĐT không phải biểu thị cho dao động của từng gốc nguyên tử như trong mẫu của Einstein mà biểu thị cho *dao động chuẩn của toàn tinh thể*.
- Tinh thể có N nguyên tử có 3N dao động chuẩn ( 3N DĐT ) trong đó N dao động dọc và 2N dao động ngang .
- Năng lượng trung bình của một DĐT với tần số  $\nu$  bằng

$$\langle E_{\nu} \rangle = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

**\* Tính nhiệt dung :**

Năng lượng của mạng tinh thể chất rắn :

$$U = \text{tổng năng lượng của } 3N \text{ DĐT} \\ = \text{tổng N.L của DĐT dọc} + \text{tổng N.L của DĐT ngang}$$

$$U = \frac{h\nu_1}{\exp\frac{h\nu_1}{kT} - 1} + \frac{h\nu_2}{\exp\frac{h\nu_2}{kT} - 1} + \dots + \frac{h\nu_{3N}}{\exp\frac{h\nu_{3N}}{kT} - 1} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp\frac{h\nu_i}{kT} - 1}$$

**Có hai cách để tính U.**

Cách 1 : Xác định 3N tần số  $\nu$  để tính tổng trên.

Do một số dao động chuẩn có thể có tần số trùng nhau , nên để tính U cần xác định *sự phân bố theo tần số của các dao động chuẩn.*

## Xác định sự phân bố theo tần số của các dao động chuẩn

Khi tinh thể là hữu hạn ( các cạnh dài  $L_x$  ,  $L_y$  và  $L_z$  ), áp dụng điều kiện biên vòng cho hàm sóng

$$\exp i \mathbf{q} (\mathbf{r}+\mathbf{L}) = \exp i \mathbf{q} \mathbf{r}$$

dẫn đến sự gián đoạn của  $q$  :

$$q_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$$

$$q_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y$$

$$q_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z$$

trong đó  $n_x$  ,  $n_y$  và  $n_z$  là các số nguyên dương và âm.

Mỗi giá trị của  $q_i$  (  $i = x, y, z$  ) xác định một dao động chuẩn với một tần số và bước sóng nhất định.

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$$

## Xét trường hợp đơn giản :

- + mẫu tinh thể có dạng lập phương với cạnh bằng  $L$
- + tinh thể là môi trường đẳng hướng
- + vận tốc truyền của các sóng được lấy bằng một giá trị trung bình  $v_0$  không đổi nào đó.

Với các giả thiết trên, hệ thức tán sắc thành

$$\omega_n = v_0 q_n = v_0 \frac{2\pi}{L} n = v_0 \frac{2\pi}{L} \sqrt{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

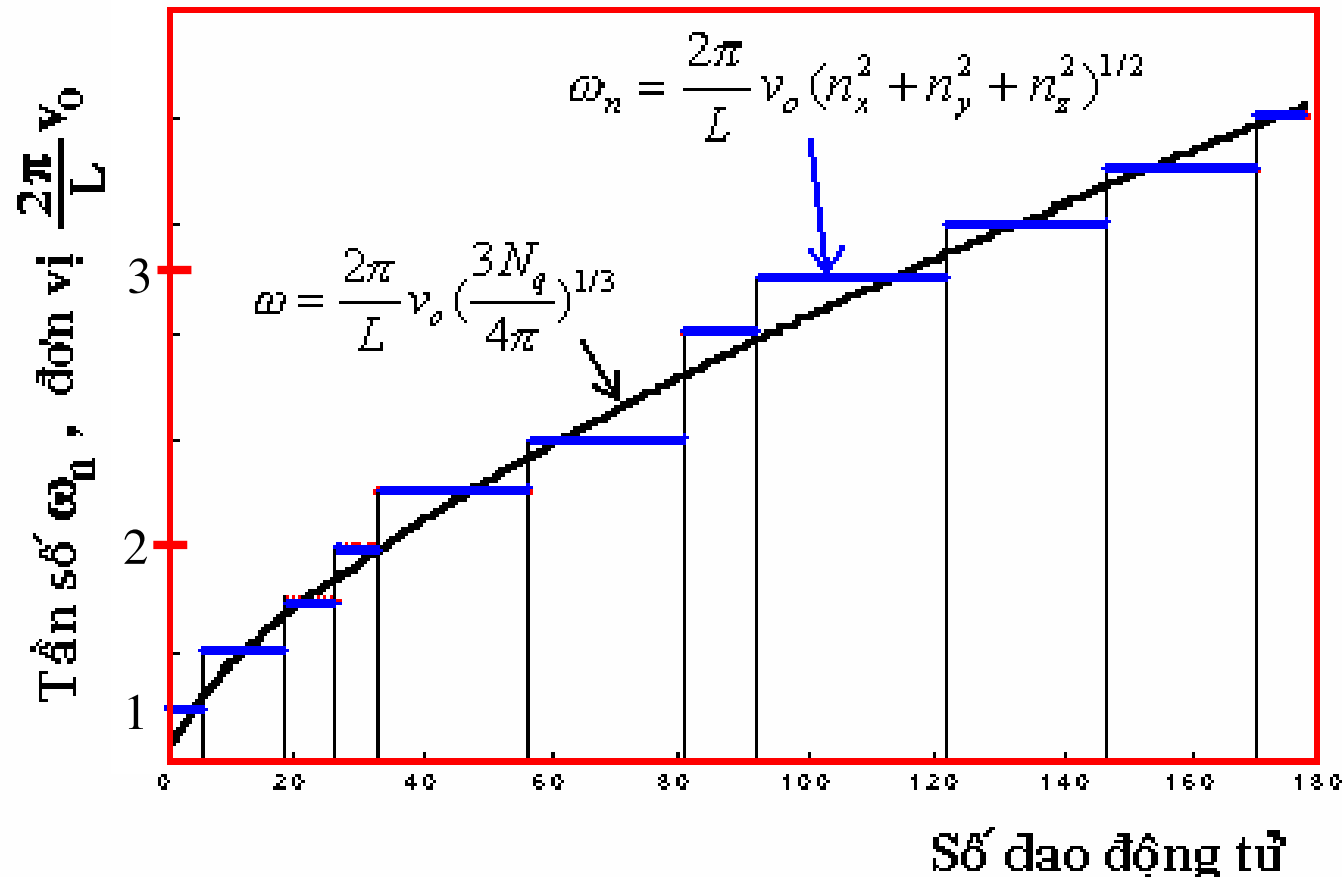
Từ đây, ta thấy có 6 DĐT có tần số  $\omega_1$ , 12 DĐT có tần số  $\omega_2$ , 8 DĐT có tần số  $\omega_3$ , 6 DĐT có tần số  $\omega_4$ , 24 DĐT có tần số  $\omega_5$ , ....

$$\text{số tổ hợp} = \frac{(\text{số } \hat{o})!}{(\text{số } \hat{o} \text{ trùng})!} 2^{(\text{số } \hat{o} \neq 0)}$$

Ví dụ : 2 1 0       $\frac{3!}{0!} 2^2 = 24$



Trên hình , sự phân bố theo tần số của các DĐT có dạng bậc thang ( đường màu xanh ).



Làm theo cách này cho đến khi số DĐT = 3N sẽ được tất cả tần số cần để tính U

## Cách 2 : Xác định đường cong liên tục biểu diễn sự phụ thuộc của tần số theo số DĐT.

Simpopdf Merge and Split Unregistered Version - <http://www.simpopdf.com>

Xét không gian  $q$ . Các giá trị được phép của  $q$  xác định vị trí của các nút của một mạng. Ô nguyên tố của mạng này có dạng lập phương với cạnh bằng

$$(2\pi/L)$$

Mỗi giá trị được phép của  $q$  ( xác định 1 tần số của DĐT ) chiếm 1 thể tích bằng

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$$

trong đó  $V$  là thể tích của tinh thể .

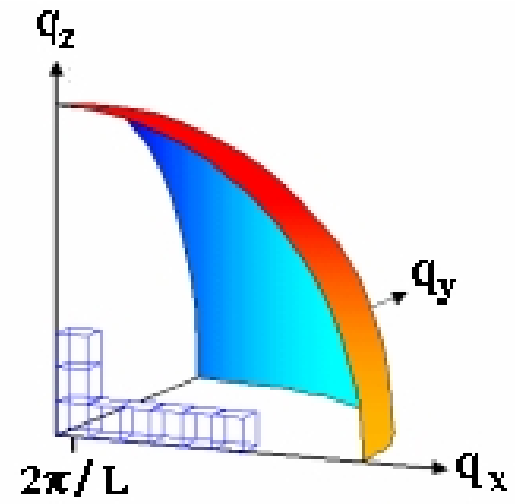
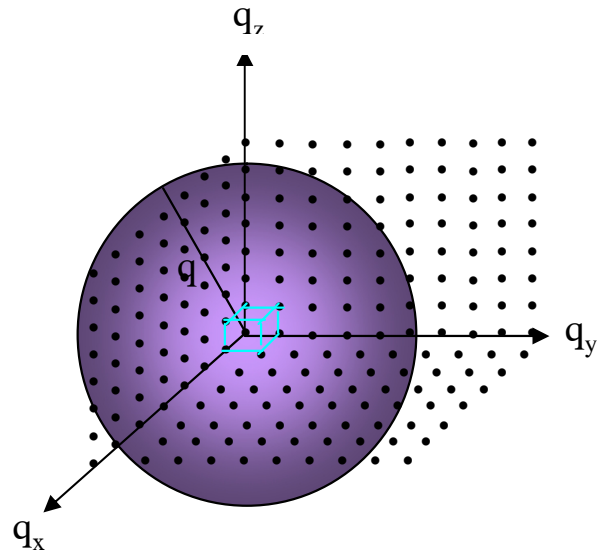
Trong không gian  $q$ , quỹ tích của các điểm có cùng một giá trị  $q$  là một mặt cầu có bán kính bằng  $q$  .

Thể tích của hình cầu =  $(4/3)\pi q^3$  .

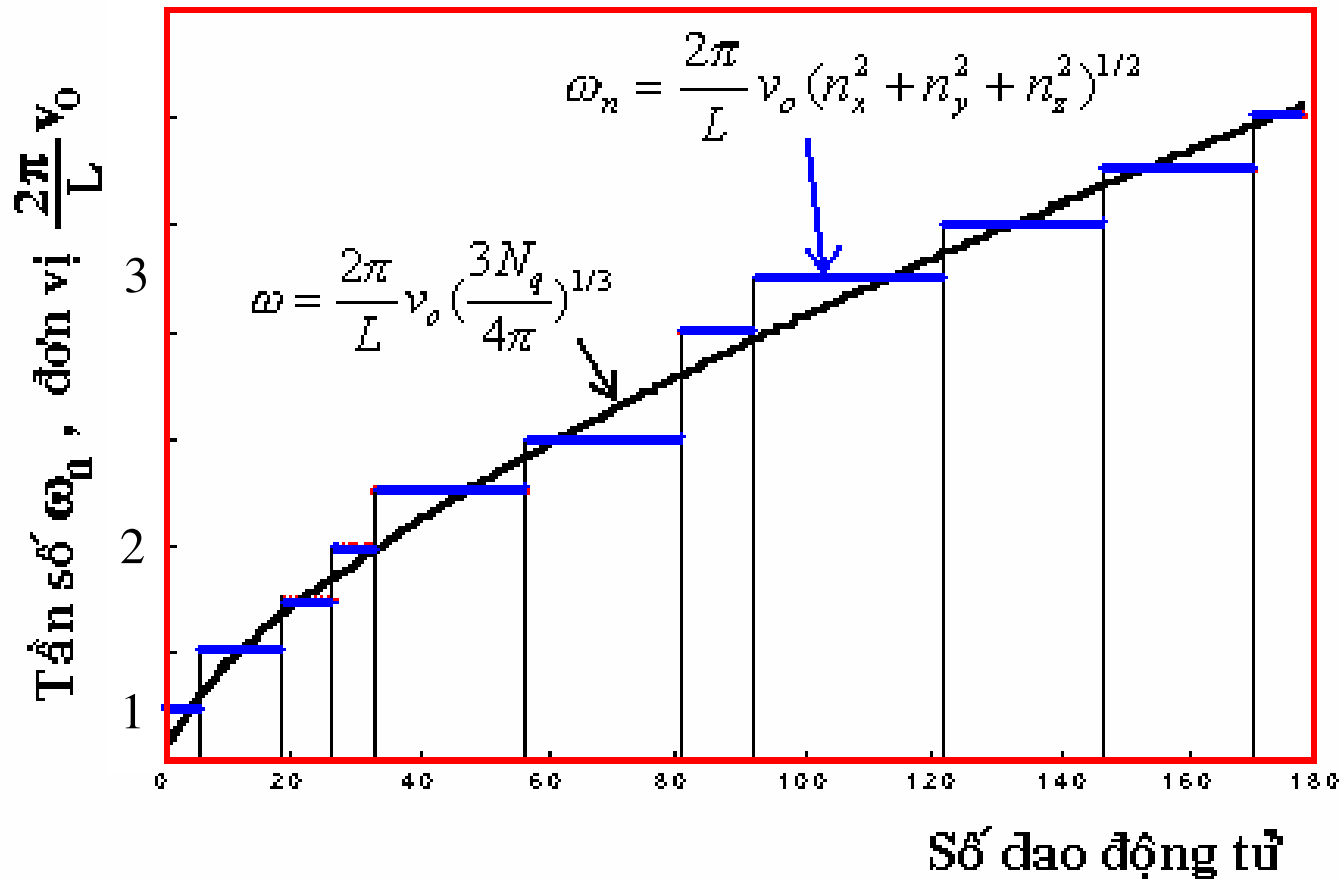
Số giá trị được phép của  $q$  chứa trong thể tích hình cầu :

$$N(q) = \frac{4\pi q^3 / 3}{8\pi^3 / V} = \frac{V}{6\pi^2} q^3 \quad \longrightarrow \quad q = \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}}$$

$N(q)$  chính là số DĐT có số sóng nằm trong khoảng từ 0 đến  $q$ .



$$q = \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}} \quad \longrightarrow \quad \omega = v_o q = v_o \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}}$$



Từ 
$$N(q) = \frac{4\pi q^3 / 3}{8\pi^3 / V} = \frac{V}{6\pi^2} q^3 \quad (*)$$

và hệ thức tán sắc, có thể suy ra số DĐT  $N(\nu)$  có tần số nằm trong khoảng từ 0 đến  $\nu$

$$N(\nu) = V \frac{4\pi}{3\nu_o^3} \nu^3$$

Số DĐT có  $q$  nằm trong khoảng  $q$  đến  $q+dq$  có thể xác định bằng cách lấy vi phân (\*):

$$dN(q) = \frac{V}{2\pi^2} q^2 dq \quad (**)$$

Từ (\*\*), số DĐT có tần số nằm trong khoảng  $\nu$  đến  $\nu + d\nu$

$$dN(\nu) = V \frac{4\pi}{\nu_o^3} \nu^2 d\nu$$

Mật độ trạng thái :

$$g(\nu) = \frac{dN(\nu)}{d\nu} \quad \text{và} \quad g(q) = \frac{dN(q)}{dq}$$

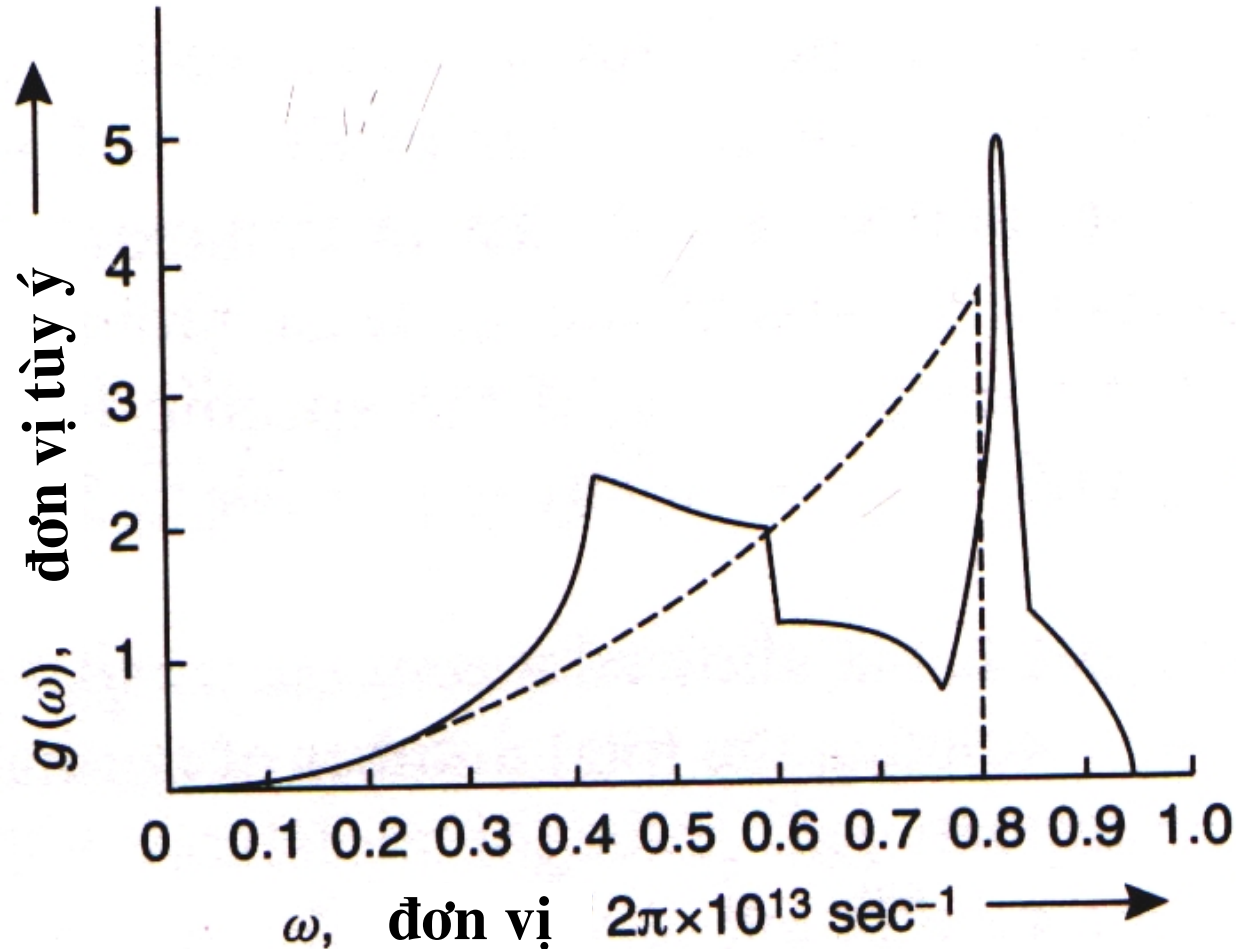
Với  $dN(\nu)$ , để tính nội năng  $U$  của hệ, có thể chuyển tổng sang dạng tích phân:

$$U = \frac{h\nu_1}{\exp\frac{h\nu_1}{kT} - 1} + \frac{h\nu_2}{\exp\frac{h\nu_2}{kT} - 1} + \dots + \frac{h\nu_{3N}}{\exp\frac{h\nu_{3N}}{kT} - 1} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp\frac{h\nu_i}{kT} - 1}$$

$$U = \int \frac{h\nu}{\exp\frac{h\nu}{kT} - 1} dN(\nu) = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp\frac{h\nu}{kT} - 1} V \frac{4\pi}{v_o^3} \nu^2 d\nu$$

sử dụng giá trị trung bình của  $\nu$  theo công thức

$$\frac{1}{v_o^3} = \frac{1}{v_d^3} + \frac{2}{v_{ng}^3} = \text{const}$$



Sự phân bố của mật độ trạng thái  $g(\omega)$  theo tần số của mode chuẩn cho nhôm.

Đường liền nét suy được từ các phép đo tán xạ tia X và đường chấm chấm là gần đúng của Debye.

Dao động âm đóng góp vào tổng nội năng của mạng.

$$U = V \frac{4\pi}{v_0^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \nu^2 d\nu$$

trong đó  $v_{\max}$  là tần số cực đại của dao động chuẩn.  $v_{\max}$  có thể xác định từ

$$\int_0^{v_{\max}} dN(\nu) = 3N$$

Thay biểu thức của  $dN(\nu)$  vào, tính được tần số cực đại

$$v_{\max} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}} v_0$$



Tổng nội năng của mạng :

$$U = V \frac{4\pi}{v_0^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} \nu^2 d\nu$$

Đặt 
$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

$$x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3 v_0^3} k^4 T^4 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3 v_0^3} k^4 T^4 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

❖ Ở nhiệt độ cao :  $kT \gg hv$  nên  $x \ll 1$

$$e^x = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \approx 1 + x$$

$$\int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{x_{\max}} x^2 dx = \frac{1}{3} x_{\max}^3 = \frac{1}{3} \frac{h^3 v_{\max}^3}{k^3 T^3}$$

$$U = \frac{4\pi V}{3v_0^3} kT v_{\max}^3$$

Thay giá trị của  $v_{\max}$

$$v_{\max} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}} v_0$$

$$U = 3NkT$$

trùng với kết quả cổ điển .

❖ Ở nhiệt độ thấp :  $x \gg 1$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

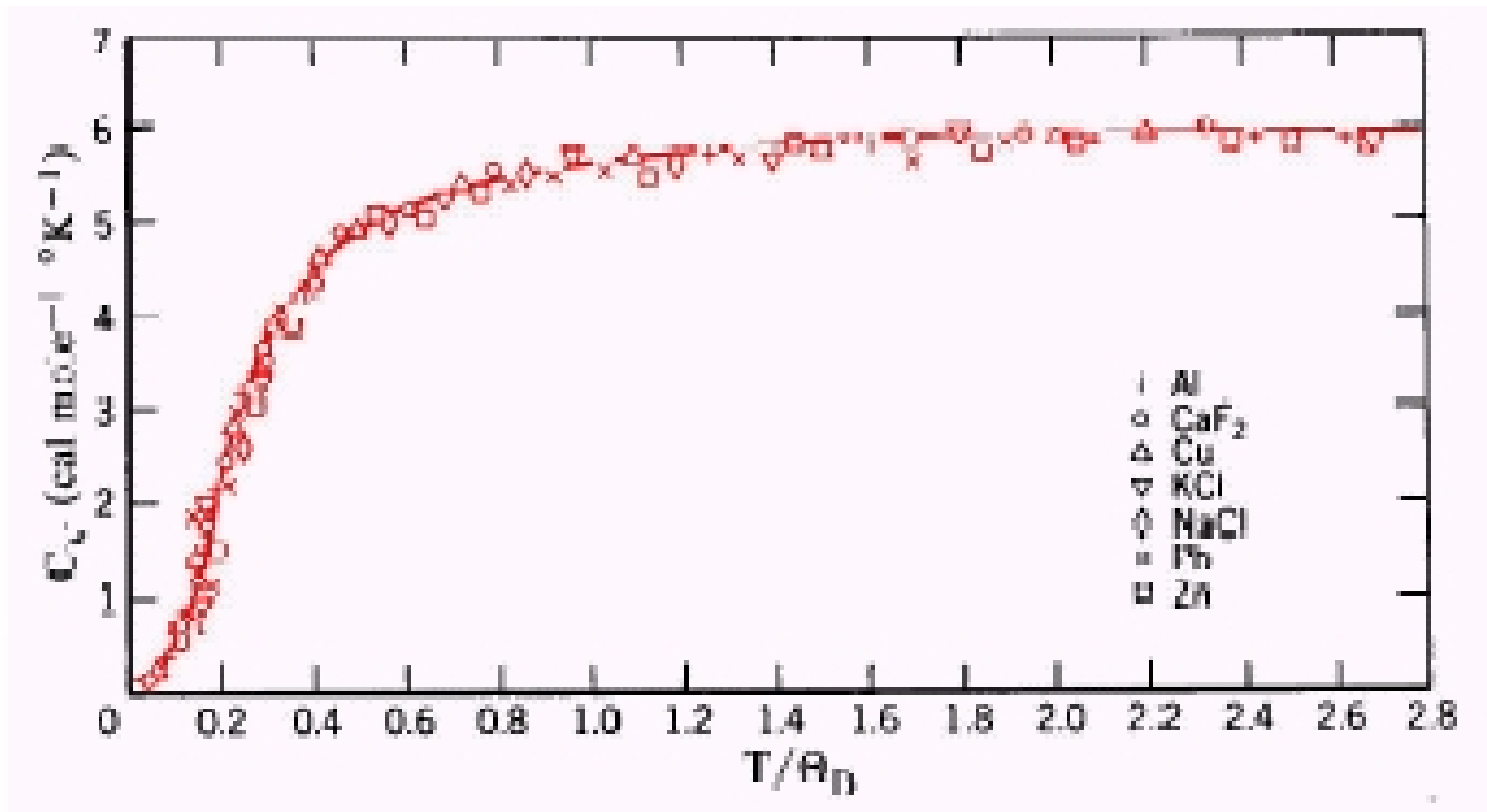
$$U = \frac{9N\pi^4}{15h^3 v_{\max}^3} k^4 T^4$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \approx 234Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

Ở nhiệt độ thấp, nhiệt dung của mạng tinh thể  $C \sim T^3$  phù hợp với thực nghiệm.

# Lý thuyết Debye

Lý thuyết Debye cho kết quả phù hợp với nhiều loại vật liệu khác nhau

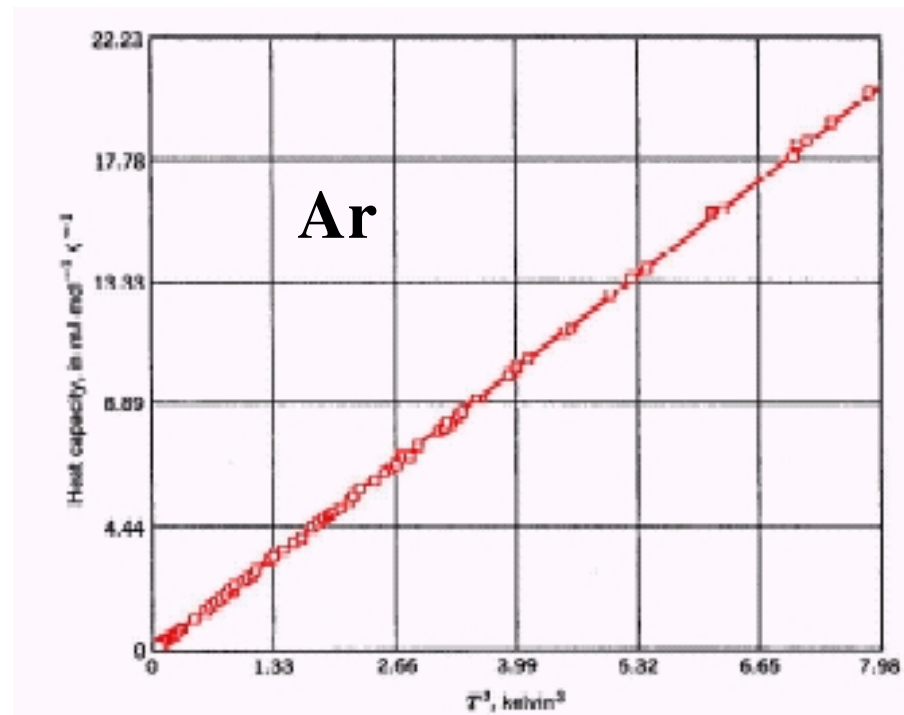


$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \approx 234Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

Trong công thức trên chỉ chứa một thông số chưa được xác định  $\Theta_D$ , được gọi là *nhật độ Debye*.

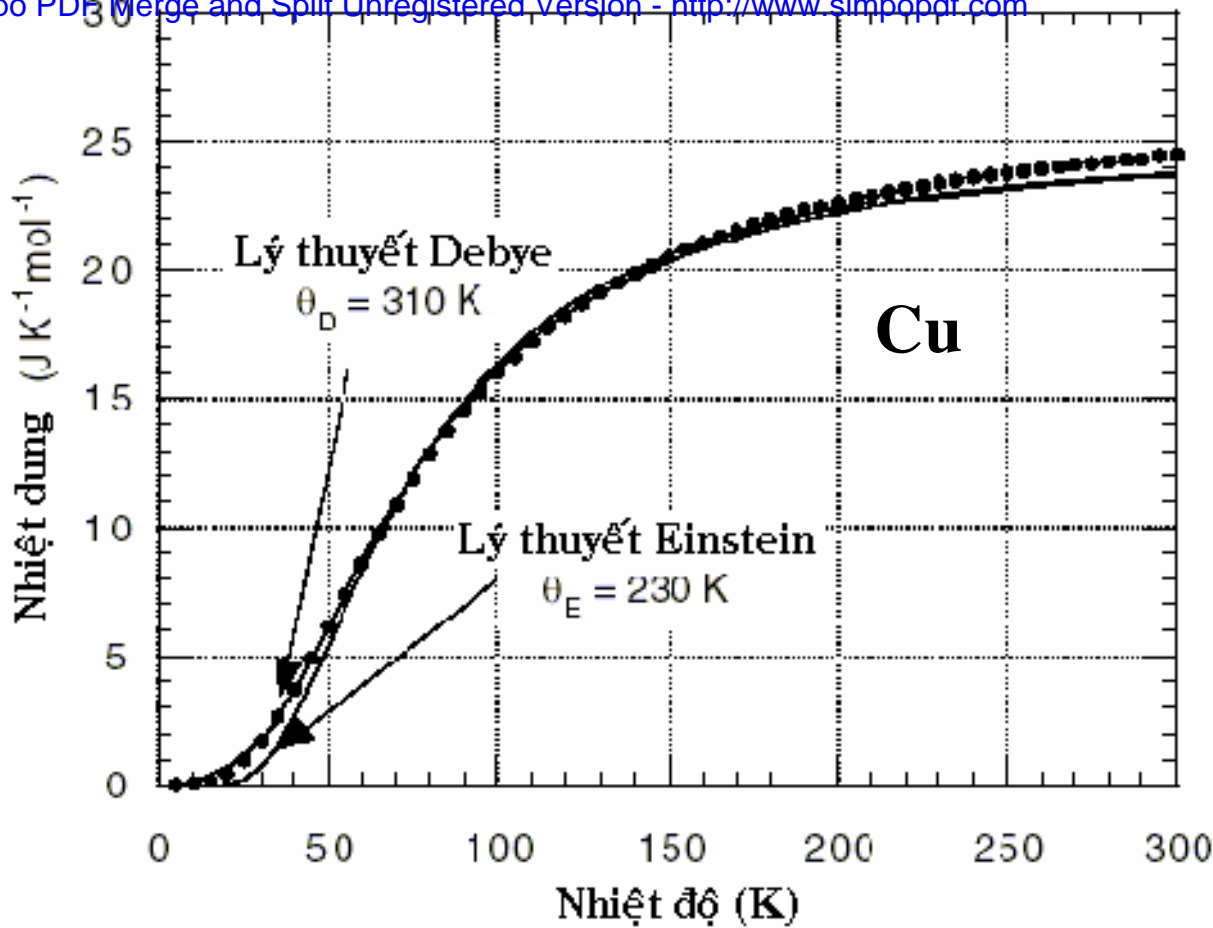
Nhiệt độ Debye có thể xác định bằng cách so sánh lý thuyết với kết quả thực nghiệm.

Nhiệt dung ở nhiệt độ thấp của chất rắn Ar so với dự đoán  $T^3$  của lý thuyết Debye với  $\theta_D = 92$  K (đường liền nét).



## Nhiệt độ Debye của một số chất

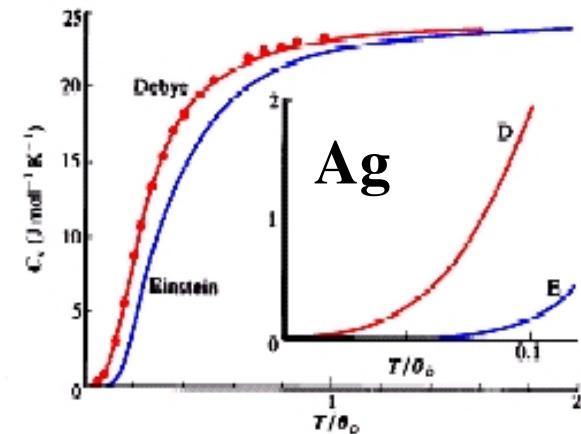
Chất	$\Theta_D$ (K)	Chất	$\Theta_D$ (K)	Chất	$\Theta_D$ (K)
Be	1160	Fe	467	Al	418
Mg	406	Co	445	In	109
Ca	219	Ni	456	Tl	89
La	132	Pd	257	C (kim cương)	
Ti	278	NaCl	320		1910
Pt	229	KCl	227	Si	658
V	273	Cu	339	Ge	366
Nb	252	Ag	225	Sn (xám)	212
Ta	231	Au	165	Sn (trắng)	189
Cr	402	Zn	308	Pb	94,5
Mo	425	Cd	300	Bi	117
W	(379)	Hg	71,9	KBr	174
				CaF <sub>2</sub>	474



$$1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$$

So sánh lý thuyết Debye và Einstein với kết quả thực nghiệm của Bạc.

Hình nhỏ cho thấy chi tiết ở nhiệt độ thấp.



# Phonon

Trường và hạt không mâu thuẫn nhau mà thể hiện hai mặt của cùng một thực thể. Bản chất đó được thể hiện trong hệ thức de Broglie

$$E = h\nu$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Mỗi hạt chuyển động với năng lượng  $E$  và xung lượng  $p$  có thể được biểu thị bằng một quá trình sóng với tần số  $\nu$  ( hay  $\omega$  ) và bước sóng  $\lambda = (2\pi/k)$  .

Tương tự, sóng có tần số  $\nu$  và vectơ sóng  $k$  có thể xem như một “ hạt “

có năng lượng  $h\nu$

và có xung lượng  $\hbar k$



# Photon và Phonon

- Với sóng ánh sáng ( sóng điện từ ) có tần số  $\nu$  và bước sóng  $\lambda$  , hạt đó là *photon* có năng lượng  $h\nu$  và xung lượng. Một hốc của vật đen tuyệt đối được lấp đầy bởi các bức xạ nhiệt cân bằng. Theo quan điểm lượng tử, bức xạ đó được xem như một chất khí photon .
- Tương tự, sự lượng tử hóa của năng lượng của các sóng đàn hồi truyền trong tinh thể có thể quan niệm trong tinh thể có chứa một chất khí của một loại hạt nào đó : *phonon* .

# Phonon

- Phonon có năng lượng và xung lượng.
- Khác với photon ( có thể tồn tại trong chân không ), phonon chỉ có trong các môi trường có thể truyền sóng đàn hồi.

Photon : hạt thực. Phonon : *chuẩn hạt* .

- Năng lượng trung bình  $\langle E \rangle$  của một DĐT bằng

$$\langle E_v \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

Nếu viết lại công thức này dưới dạng  $\langle E_v \rangle = \langle n \rangle h\nu$  thì

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

là *số phonon trung bình có năng lượng  $h\nu$*  .

- Ở một nhiệt độ xác định, tinh thể có thể xem chứa một số phonon nhất định.

# Sự dẫn nhiệt và nở nhiệt của chất rắn

## Sự dẫn nhiệt

Lý thuyết động học của các chất khí cho biểu thức của hệ số dẫn nhiệt

$$K = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \Lambda$$

trong đó  $c_v$  là nhiệt dung của *một đơn vị thể tích* chất khí

$\langle v \rangle$  là vận tốc trung bình của các phân tử khí

$\Lambda$  là quãng đường bay tự do trung bình của các hạt

Khi xem chất rắn là một hộp chứa khí phonon trong đó các phonon có thể chuyển động từ thành này đến thành kia và có thể có va chạm, Debye đã sử dụng công thức trên với

$c_v$  là nhiệt dung của mạng tinh thể

$\langle v \rangle$  là vận tốc truyền âm ( vận tốc của phonon ) =  $v_0$

$\Lambda$  là quãng đường bay tự do trung bình của các phonon  $\Lambda_p$

$\Lambda_p$  được xác định chủ yếu bởi 2 quá trình :

- + tán xạ hình học ( tán xạ trên các mặt tinh thể , sai hỏng ... )
- + tán xạ phonon - phonon .

Nếu giữa các nguyên tử chỉ có lực tương tác dạng  $-fx$  thì các phonon sẽ không va chạm với nhau. Chúng là các sóng của các DĐT điều hòa và theo nguyên lý chồng chất, chúng không ảnh hưởng đến nhau khi đi qua nhau.

Thực nghiệm cho thấy có tán xạ phonon - phonon. Điều đó chứng tỏ thế năng tương tác giữa các nguyên tử không có dạng đơn giản  $U \sim x^2$  mà phải chứa các số hạng bậc cao hơn :

$$U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4 \dots$$

## Hệ số dẫn nhiệt K ở nhiệt độ phòng

Chất	$\frac{K}{\text{m} \cdot ^\circ\text{K}}$	Chất	$\frac{K}{\text{m} \cdot ^\circ\text{K}}$
Al	237	K cương	550
Cu	401	Si	137
Fe	80,4	Ge	54
Ag	407	-----	-----
Au	296	Khg khí	0,026
Ni	60	Nước	0,61

Li 344 0.85	Be 1440 2.00	Nhiệt độ Debye và độ dẫn nhiệt										B ...	C 2230	N ...	O ...	F ...	Ne 75	
		Giới hạn nhiệt độ thấp của nhiệt độ Debye ( Kelvin )										...	...	...	...	...	...	...
		Độ dẫn nhiệt ở 300K ( W/cmK )										0.27	1.29	...	...	...	...	...
Na 158 1.41	Mg 400 1.56	...										Al 428 2.37	Si 645 1.48	P ...	S ...	Cl ...	Ar 92	
K 91 1.02	Ca 230 ...	Sc 360 0.16	Ti 420 0.22	V 380 0.31	Cr 630 0.94	Mn 410 0.08	Fe 470 0.80	Co 445 1.00	Ni 450 0.91	Cu 343 4.01	Zn 327 1.16	Ga 320 0.41	Ge 374 0.6	As 282 0.50	Se 90 0.02	Br ...	Kr 72	
Rb 56 0.58	Sr 147 ...	Y 280 0.17	Zr 291 0.23	Nb 275 0.54	Mo 450 1.38	Tc ... 0.51	Ru 600 1.17	Rh 480 1.50	Pd 274 0.72	Ag 225 4.29	Cd 209 0.97	In 108 0.82	Sn 200 0.67	Sb 211 0.24	Te 153 0.02	I ...	Xe 64	
Cs 38 0.36	Ba 110 ...	La 142 0.14	Hf 252 0.23	Ta 240 0.58	W 400 1.74	Re 430 0.48	Os 500 0.88	Ir 420 1.47	Pt 240 0.72	Au 165 3.17	Hg 71.9 ...	Tl 78.5 0.46	Pb 105 0.35	Bi 119 0.08	Po ...	At ...	Rn 64	
Fr ... ...	Ra ... ...	Ac ... ...	...															
...			Ce ... 0.11	Pr ... 0.13	Nd ... 0.16	Pm ... ...	Sm ... 0.13	Eu ... ...	Gd 200 0.11	Tb ... 0.11	Dy 210 0.11	Ho ... 0.16	Er ... 0.14	Tm ... 0.17	Yb 120 0.35	Lu 210 0.16	...	
...			Th 163 0.54	Pa ... ...	U 207 0.28	Np ... 0.06	Pu ... 0.07	Am ... ...	Cm ... ...	Bk ... ...	Cf ... ...	Es ... ...	Fm ... ...	Md ... ...	No ... ...	Lr ... ...	...	

# Sự nở nhiệt

- Khi xem mạng tinh thể như một hệ của các ĐĐT có thể giải thích hiện tượng này là do sự tăng của biên độ dao động .
- Để tính đến độ nở nhiệt cần xét đến các số hạng không điều hòa trong hàm thế năng.
- Độ dịch chuyển trung bình của các nút mạng ( sự thay đổi kích thước dài ) được tính theo phân bố Boltzmann :

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx}$$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left[-(ax^2 - bx^3 - cx^4) / kT\right] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-(ax^2 - bx^3 - cx^4) / kT\right] dx}$$

# Nếu các số hạng không điều hòa là nhỏ

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x + \frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx} \quad (*)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x) dx = 0 \quad \rightarrow \quad \langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (\frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx}$$

Đặt  $u = \frac{ax^2}{kT}$

có thể đưa tử số về hàm  $\Gamma(5/2)$  và mẫu số về hàm  $\Gamma(1/2)$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x + \frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx} = \frac{3}{4} \frac{b}{a^2} kT$$

$\rightarrow \langle x \rangle \sim T.$



Hệ số nở dài vì nhiệt  $\alpha$  theo định nghĩa

$$\alpha = \frac{\partial \langle x \rangle}{x_0 \partial T}$$

trong đó  $x_0$  là khoảng cách giữa hai nút mạng.

Ở nhiệt độ cao, từ (\*) ta có

$$\alpha = \frac{\partial \langle x \rangle}{x_0 \partial T} = \frac{3kb}{4a^2 x_0}$$

→ hệ số nở nhiệt không phụ thuộc nhiệt độ .

## Hệ số nở dài vì nhiệt ở nhiệt độ phòng

Chất	$\alpha \times 10^6$ (K <sup>-1</sup> )	Chất	$\alpha \times 10^6$ (K <sup>-1</sup> )
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17,0	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Au	13,9	Ir	6,5
Ca	22,5	Pd	11,6
Al	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8	Ge	5,8
		Si	2,5
		GaAs	5,9

# Nhiệt dung của kim loại

Theo kết quả thực nghiệm, ở nhiệt độ thấp ( $T \ll \Theta_D$ )

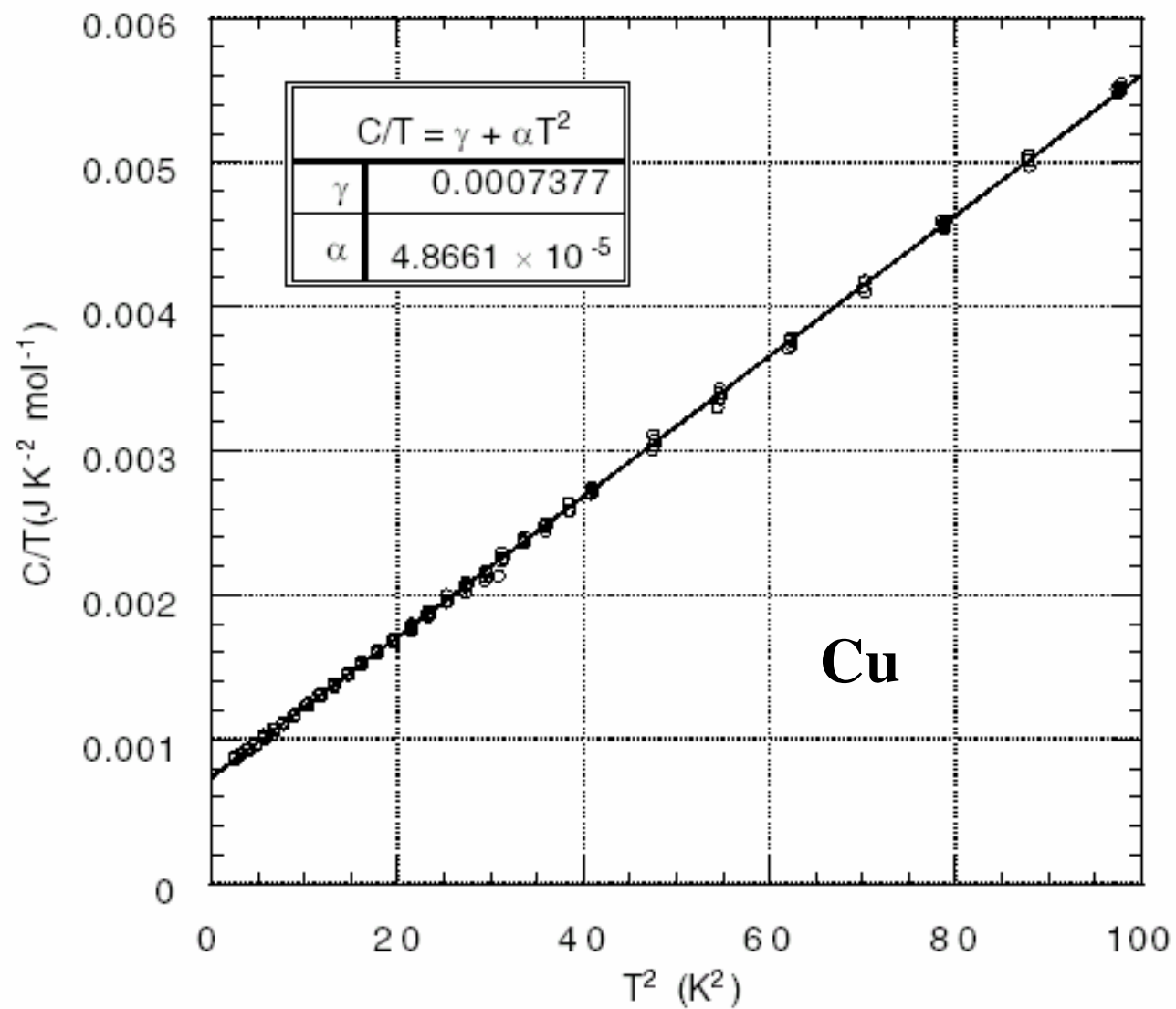
$$C = C_{\text{mạng}} + C_{\text{electron}} = \alpha T^3 + \gamma T$$

với 
$$\alpha = \frac{234Nk}{\Theta_D^3}$$

và  $\gamma$  là hệ số tỷ lệ.

Giá trị thực nghiệm của  $\gamma$  được cho trong Bảng sau

(  $1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$  ).



## Giá trị của $\gamma$ của nhiệt dung electron

Chất	$\gamma$ , mJ/(mol.độ <sup>2</sup> )	Chất	$\gamma$ , mJ/(mol.độ <sup>2</sup> )
Li	1,63	Fe	4,98
Na	1,38	Co	4,73
K	2,08	Ni	7,02
Rb	2,41	Cu	0,695
Cs	3,20	Zn	0,64
Be	0,17	Al	1,35
Mg	1,3	Ga	0,596
Ca	2,9	In	1,69
Sr	3,6	Tl	1,47
Ba	2,7	Pb	2,98

Ở nhiệt độ phòng,  $C_{\text{electron}}$  chỉ vào khoảng  $10^{-1}$  đến  $10^{-2}$  cal/(mol.độ) trong khi theo lý thuyết cổ điển ( xem các electron như các hạt tự do ) thì nhiệt dung  $C_V$  do electron phải bằng 3 cal/(mol.độ).

*Lý thuyết cổ điển không giải thích được tại sao  $C_{\text{electron}}$  lại nhỏ đến như vậy!*

# *Bài 5*

*Khí electron tự do  
trong kim loại*

# I. Lý thuyết cổ điển về khí điện tử

## 1) Mô hình Drude - Lorentz ( 1900 - 1905 )

Kim loại gồm các ion dương nặng nằm ở các nút mạng và các electron hóa trị rời khỏi nguyên tử có thể chuyển động tự do trong tinh thể.

Các electron dẫn điện trong kim loại như các hạt cổ điển chuyển động tự do trong “hộp tinh thể”



Paul Drude

# Mô hình cổ điển về khí điện tử của Drude

Các electron tự do trong kim loại được xem như các hạt của một chất khí và do đó, có thể dùng thuyết động học phân tử để mô tả tính chất của nó với các giả thiết cơ bản sau :

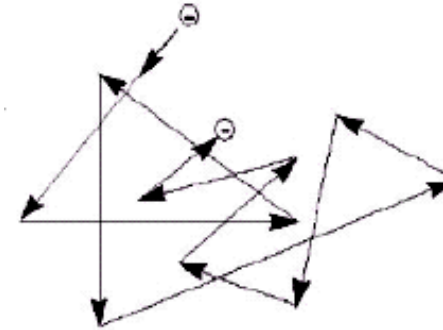
- các electron trong quá trình chuyển động luôn luôn chịu va chạm
- giữa các va chạm electron chuyển động theo các định luật của Newton
- thời gian bay tự do trung bình  $\tau$  của các electron không phụ thuộc vào vị trí và vận tốc của electron
- va chạm xảy ra tức thời làm thay đổi đột ngột vận tốc của electron và là cơ chế chính làm cho các electron cân bằng nhiệt với môi trường xung quanh hoặc trở lại trạng thái cân bằng khi thôi tác dụng ngoại lực.



# Chuyển động nhiệt

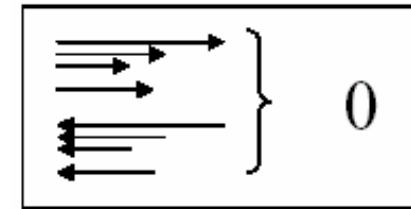
Trong điều kiện cân bằng, vận tốc tổng cộng bằng 0.

Thời gian bay tự do giữa hai lần va chạm khoảng 0,1 ps.

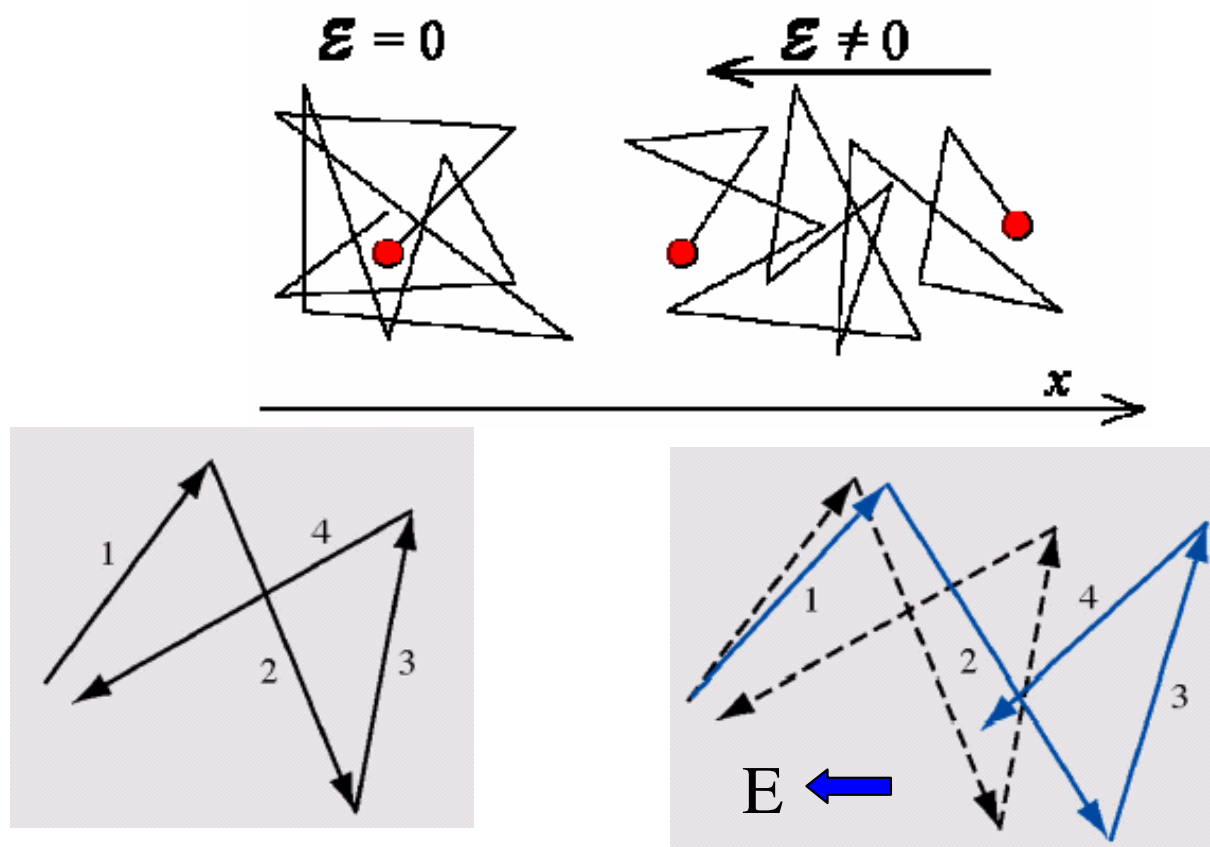


## Vận tốc chuyển động nhiệt

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{eff}}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.26 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}}}$$
$$= 2.3 \times 10^5 \text{ m/s} = 2.3 \times 10^7 \text{ cm/s}$$



Tùy thuộc vào nhiệt độ, vận tốc chuyển động nhiệt vào khoảng 1/500 – 1/1000 vận tốc ánh sáng



Khi không có điện trường, các electron chuyển động nhanh và thường xuyên thay đổi chiều.

Khi có điện trường :

1. Vẫn có chuyển động hỗn loạn
2. Thêm chuyển động trung bình có hướng theo phương của điện trường

## 2) Sự dẫn điện của kim loại

- Khi đặt điện trường  $E$  xuất hiện dòng điện có mật độ  $j$  tuân theo định luật Ohm : 
$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

trong đó  $\sigma$  được gọi là độ dẫn điện riêng của vật dẫn .

- Dòng điện xuất hiện chứng tỏ các electron trở nên chuyển động có hướng.
- Lực do điện trường  $E$  tác dụng lên electron 
$$\vec{F} = -e\vec{E}$$

Electron được gia tốc ngược chiều với điện trường. Ngoài ra, trong quá trình chuyển động electron luôn bị tán xạ( chủ yếu trên mạng tinh thể ) và bị mất vận tốc chuyển động có hướng. Có thể biểu thị cho tác dụng này bằng lực cản  $F_{ms}$  tỷ lệ với vận tốc và ngược chiều với nó :

$$\vec{F}_{ms} = -\frac{1}{\tau} m \vec{v}$$

$1/\tau$  là hệ số tỷ lệ

Phương trình chuyển động có hướng của electron có dạng

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{1}{\tau} m\mathbf{v}$$

Nghiệm của phương trình này với điều kiện ban đầu  $\mathbf{v}(0) = 0$  là

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

Khi các lực tác dụng lên electron ( lực điện và lực ma sát ) bù trừ nhau thì electron chuyển động đều với vận tốc không đổi  $v_d$

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \tau$$

Vận tốc này có thể đánh giá từ định nghĩa của mật độ dòng điện

$$\mathbf{j} = -n e \mathbf{v}_d$$

trong đó  $n$  là nồng độ electron .

Với  $j \sim 1 \text{ A/cm}^2$  ,  $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  thì  $v_d \sim 10^{-3} \text{ cm/s}$ .

Với khí electron, có thể xác định vận tốc chuyển động nhiệt  $v_T$  của chúng theo công thức

$$\frac{1}{2} m v_T^2 = \frac{3}{2} kT$$

Ở nhiệt độ phòng  $v_T \sim 10^7$  cm / s . Như vậy,  $v_d \ll v_T$ .

Từ  $j = - n e v_d$  và theo định luật Ohm  $j = \sigma E$  suy ra

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} = n e u$$

$$u = \frac{e \tau}{m}$$

$u$  được gọi là *độ linh động* của hạt tải điện

Độ dẫn điện  $\sigma$   
và điện trở  
suất  $\rho$  của kim  
loại ở 295 K.

kim loại	$\sigma$ $10^7$ $(\Omega\text{m})^{-1}$	$\rho$ $10^{-4}$ $\Omega\text{m}$	kim loại	$\sigma$ $10^7$ $(\Omega\text{m})^{-1}$	$\rho$ $10^{-4}$ $\Omega\text{m}$
Li	1,07	9,32	Fe	1,02	9,8
Na	2,11	4,75	Ru	1,35	7,4
K	1,39	7,19	Os	1,10	9,1
Rb	0,80	12,5	Co	1,72	5,8
Cs	0,50	20,0	Rh	2,08	4,8
Be	3,08	3,25	Ir	1,96	5,1
Mg	2,33	4,30	Ni	1,43	7,0
Ca	2,78	3,6	Pd	0,95	10,5
Sr	0,47	21,5	Pt	0,96	10,4
Ba	0,26	39	Cu	5,88	1,70
Sc	0,21	46,8	Ag	6,21	1,61
Y	0,17	58,5	Au	4,55	2,20
La	0,13	79	Zn	1,69	5,92
Ti	0,23	43,1	Cd	1,38	7,27
Zr	0,24	42,4	Hg (lỏng)	0,10	95,9
Hf	0,33	30,6	Al	3,65	2,74
Cr	0,78	12,9	Ga	0,67	14,85
Mo	1,89	5,3	In	1,14	8,75
W	1,89	5,3	Tl	0,61	16,4
Mn	0,072	139	Sn (trắng)	0,91	11,0
Tc	0,7	14	Pb	0,48	21,0
Re	0,54	18,6	Bi	0,086	116
			Po	0,22	46

<b>Kim loại</b>	<b>Độ dẫn điện (<math>\Omega.m</math>)<sup>-1</sup></b>
Bạc	$6,8 \cdot 10^7$
Đồng	$6,0 \cdot 10^7$
Vàng	$4,3 \cdot 10^7$
Nhôm	$3,8 \cdot 10^7$
Sắt	$1,0 \cdot 10^7$
Đồng thau (70Cu-30Zn)	$1,6 \cdot 10^7$
Bạch kim	$0,94 \cdot 10^7$
Thép không rỉ	$0,2 \cdot 10^7$

## Thời gian hồi phục

Giả sử sau khi electron đã đạt được vận tốc dừng  $v_d$  ta ngắt điện trường.

Do tán xạ với mạng tinh thể, vận tốc đó giảm dần và khí electron dần trở lại trạng thái cân bằng. Quá trình trở về trạng thái ban đầu sau khi bị làm lệch khỏi trạng thái đó được gọi là *sự hồi phục*.

Phương trình chuyển động có dạng 
$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\tau} m v$$

Nghiệm với điều kiện ban đầu  $t = 0$ ,  $v = v_d$

$$v(t) = v_d \exp(-t/\tau)$$

càng nhỏ thì hệ nhiễu loạn trở lại cân bằng càng nhanh.

$\tau$  - thời gian mà sau đó  $v_d$  giảm đi  $e = 2,718$  lần, được gọi là *thời gian hồi phục*.



## Ý nghĩa vật lý của $\tau$ :

$\tau$  có thứ nguyên thời gian và đặc trưng cho tốc độ thiết lập trạng thái cân bằng của hệ

Vì quá trình hồi phục là do va chạm nên  $\tau$  cũng có thể xem là thời gian trung bình giữa hai lần va chạm hay thời gian bay tự do trung bình của electron .

$\tau$  phụ thuộc vào vận tốc chuyển động của electron : electron chuyển động càng nhanh thì càng dễ bị va chạm và do đó  $\tau$  sẽ nhỏ.

## Định luật Ohm

Trong điện trường, electron có hai loại vận tốc :  $v_T$  và  $v_d$ .

Vì  $v_d \ll v_T$  nên chuyển động có hướng của tập thể electron không ảnh hưởng đáng kể đến thời gian bay tự do  $\tau$  và do đó độ dẫn điện  $\sigma$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

nói chung không phụ thuộc điện trường ngoài  $E$  :

*trong các kim loại có sự phụ thuộc tuyến tính giữa  $j$  và  $E$*

Đó chính là nội dung của Định luật Ohm.

Đo  $\sigma$  có thể đánh giá độ lớn của  $\tau \approx 10^{-14} \div 10^{-15} \text{ s}$

Quãng đường bay tự do trung bình  $\Lambda = v_T \tau$

Với các kim loại tinh khiết, độ dẫn điện  $\sigma$  ở nhiệt độ thấp rất lớn hơn  $\sigma$  ở nhiệt độ phòng.

Với các tinh thể đồng rất sạch  $\Lambda(4^\circ\text{K}) \sim 0,3 \text{ cm}$ . Trong một số kim loại khác,  $\Lambda$  có thể đạt đến 10 cm.

Khi xem tán xạ chính của electron là do mạng tinh thể thì không thể giải thích tại sao quãng đường bay tự do trung bình của electron trong mạng lại có thể rất lớn hơn hằng số mạng ( $a$  chỉ vài  $\text{Å}$ ) đến như vậy.

Lý thuyết cổ điển cũng gặp khó khăn khi xét sự phụ thuộc của  $\sigma$  vào nhiệt độ trong kim loại.

### 3) Sự dẫn nhiệt của khí electron

Electron trong kim loại không những là các hạt tải dòng mà còn là hạt tải nhiệt khi có chênh lệch nhiệt độ.

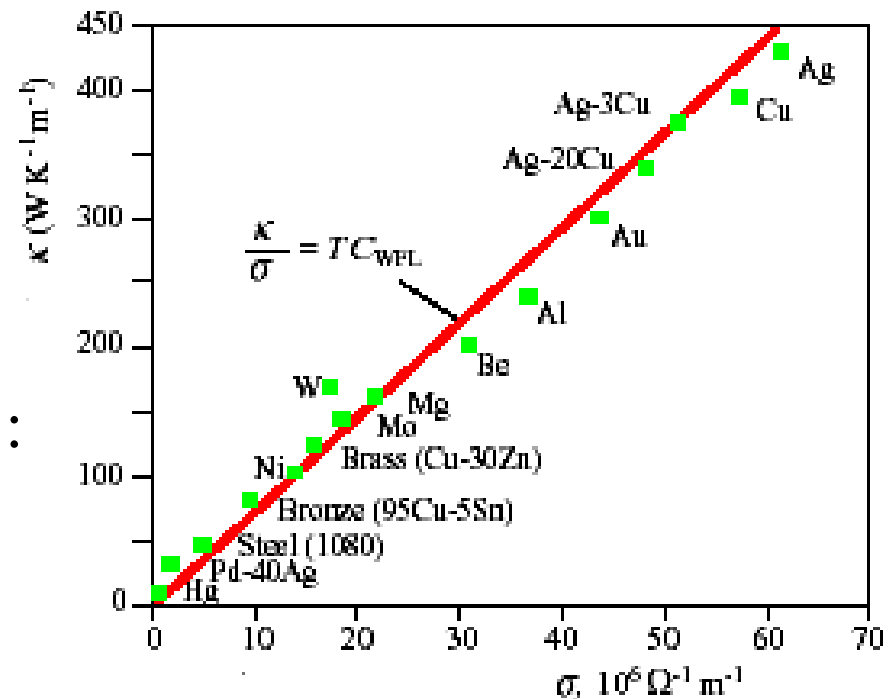
→ có mối liên hệ giữa độ dẫn điện  $\sigma$  và hệ số dẫn nhiệt  $K$  do electron. Mối quan hệ đó đã được Wiedemann và Franz thiết lập bằng thực nghiệm và bằng lý thuyết bởi L. Lorentz.

Sự phụ thuộc của hệ số dẫn nhiệt  $K$  vào độ dẫn điện  $\sigma$  của một số kim loại ở  $20^\circ\text{C}$ .

**Định luật Wiedemann – Franz :**

$$\frac{K}{\sigma} = LT$$

$L$  là một hằng số bằng  $2,3 \cdot 10^{-8}$  ( watt. $\Omega$  / độ<sup>2</sup> )



## Giá trị thực nghiệm của hằng số Lorentz

( đơn vị  $10^{-8} \text{ watt} \cdot \Omega / \text{K}^2$  )

Kim loại	273 K	373 K
Cu	2,23	2,33
Mo	2,61	2,79
Pd	2,59	2,74
Ag	2,31	2,37
Sn	2,52	2,49
Pt	2,51	2,60
Bi	3,31	2,89

Áp dụng thuyết động học phân tử, hệ số dẫn nhiệt của khí electron trong kim loại

$$K = \frac{1}{3} c v \Lambda = \frac{1}{3} \left( \frac{3}{2} n k_B \right) (v_T) (v_T \tau) = \frac{1}{2} n k_B v_T^2 \tau$$

Kết hợp với biểu thức của độ dẫn điện ta có tỷ số

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\frac{1}{2} n k_B v_T^2 \tau}{\frac{m n e^2 \tau}{m}} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Vế phải tỷ lệ với T. Hệ số tỷ lệ chỉ phụ thuộc vào các hằng số vũ trụ  $k_B$  và  $e$  và do đó phương trình này có dạng của định luật

Wiedemann - Franz với

$$L = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

được gọi là *số Lorentz*.

Thay số của các hằng số này vào, ta tính được  $L = 1,11 \cdot 10^{-8}$  (W.Ω / K<sup>2</sup>) tương đối phù hợp với thực nghiệm.

# Những khó khăn của lý thuyết Drude

- quãng đường bay tự do trung bình của electron  $\Lambda$  có thể rất lớn hơn hằng số mạng  $a$
- nhiệt dung của khí electron đo được rất nhỏ so với kết quả tính.

Do đó cần phát triển một lý thuyết mới khắc phục được những khó khăn đó.

# II. Lý thuyết về khí electron tự do của Sommerfeld

## 1. Mô hình của Sommerfeld

- các electron tự do trong kim loại tạo nên khí electron .
- Các electron tuân theo phân bố Fermi – Dirac
- Các electron chuyển động tự do trong kim loại nhưng không vượt ra khỏi nó : electron được xem là chuyển động tự do bên trong một hố thế có bề rộng bằng kích thước dài của tinh thể.
- Trạng thái của electron được mô tả bởi phương trình Schrodinger

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta\psi = E\psi$$



Nghiệm của phương trình có dạng sóng phẳng  $\Psi = C \exp(ikr)$

trong đó  $\mathbf{k}$  là vec-tơ sóng có độ lớn bằng  $2\pi/\lambda$

và trị riêng 
$$E = \frac{\eta^2 k^2}{2m}$$

Toán tử xung lượng : 
$$\hat{p} = -i\eta\nabla$$

Từ  $\hat{p}\Psi = p\Psi$  có thể suy ra sóng phẳng  $\psi = C \exp i\mathbf{k}\mathbf{r}$

là hàm riêng của toán tử xung lượng với trị riêng bằng

$$p = \eta k$$

Vận tốc của electron

$$v = \frac{\eta k}{m}$$

Xét trường hợp đơn giản : tinh thể đẳng hướng có dạng một khối lập phương cạnh  $L$ .

Từ điều kiện biên vòng  $\psi(\vec{r} + \vec{L}) = \psi(\vec{r})$

suy ra  $\exp(i\vec{k}_i L) = 1 = \exp(i2\pi n)$

Trong tinh thể hữu hạn, vec-tơ sóng lấy các giá trị gián đoạn

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$$

$i = x, y, z$  ;  $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

và do đó năng lượng cũng trở nên gián đoạn

$$E = \frac{\eta^2 k^2}{2m} = \frac{\eta^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

## 2) Tính số trạng thái có năng lượng E : cách 1 .

Trạng thái của các electron trong nguyên tử được đặc trưng bởi 4 số lượng tử  $n$ ,  $l$ ,  $m$  và  $s$ .

Trạng thái của electron trong tinh thể được đặc trưng bởi 4 số lượng tử :  $k_x$ ,  $k_y$  và  $k_z$  ( hoặc  $n_x$ ,  $n_y$  và  $n_z$ ) và  $m_s$ .

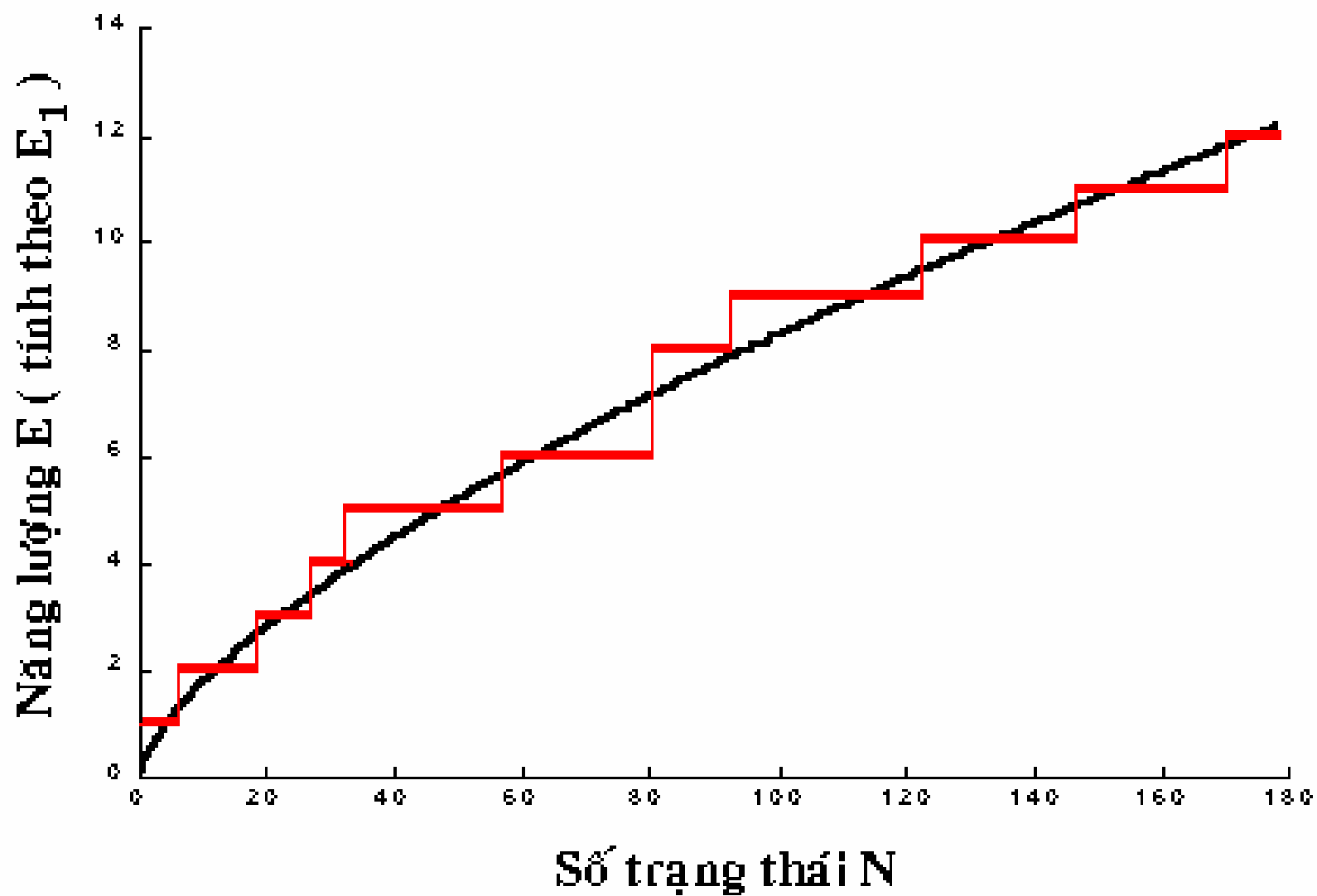
Muốn tính đến spin của electron thì cần thêm số lượng tử chỉ hướng spin .

$$E = \frac{\eta^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Khi chưa tính đến spin,

có 6 trạng thái có cùng năng lượng  $E_1 = \frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$

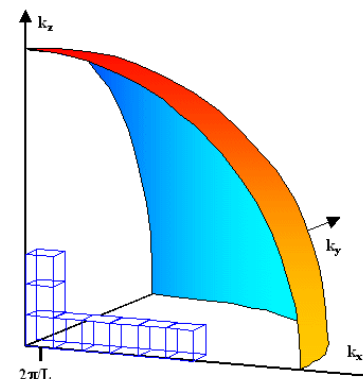
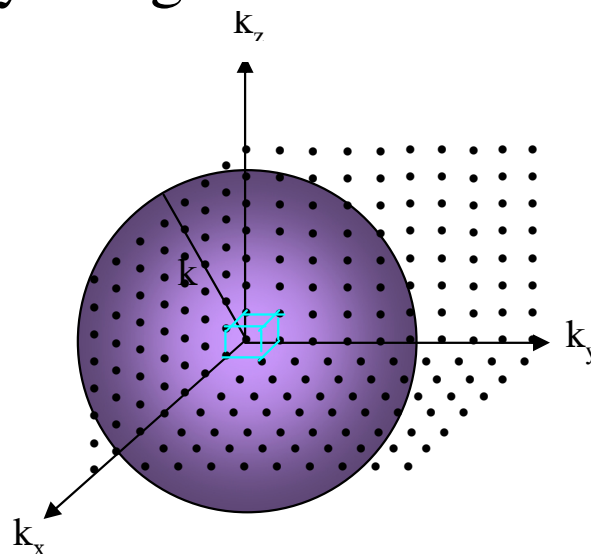
12 trạng thái có năng lượng  $E_2 = 2E_1$ , 8 trạng thái có năng lượng  $E_3 = 3E_1$ , 6 trạng thái có năng lượng  $E_4 = 4E_1$ , ... ( đường bậc thang trên hình sau).



## Tính số trạng thái cơ năng lượng E : cách 2 .

Trong không gian k , mặt đẳng năng E là mặt cầu bán kính k .  
 Thể tích của khối cầu này bằng

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k^3$$



Mỗi trạng thái, ứng với một giá trị được phép của k chiếm thể tích  $(2\pi/L)^3$ .

Số giá trị được phép  $N_k$  của k trong thể tích của hình cầu nói trên ( cũng là số trạng thái ) có số sóng k nằm trong khoảng từ 0 đến k bằng

$$N_k = \frac{\frac{4}{3} \pi k^3}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V}{6\pi^2} k^3$$

V là thể tích của tinh thể

Vì giữa  $E$  và  $k$  có hệ thức 
$$E = \frac{\eta^2 k^2}{2m}$$

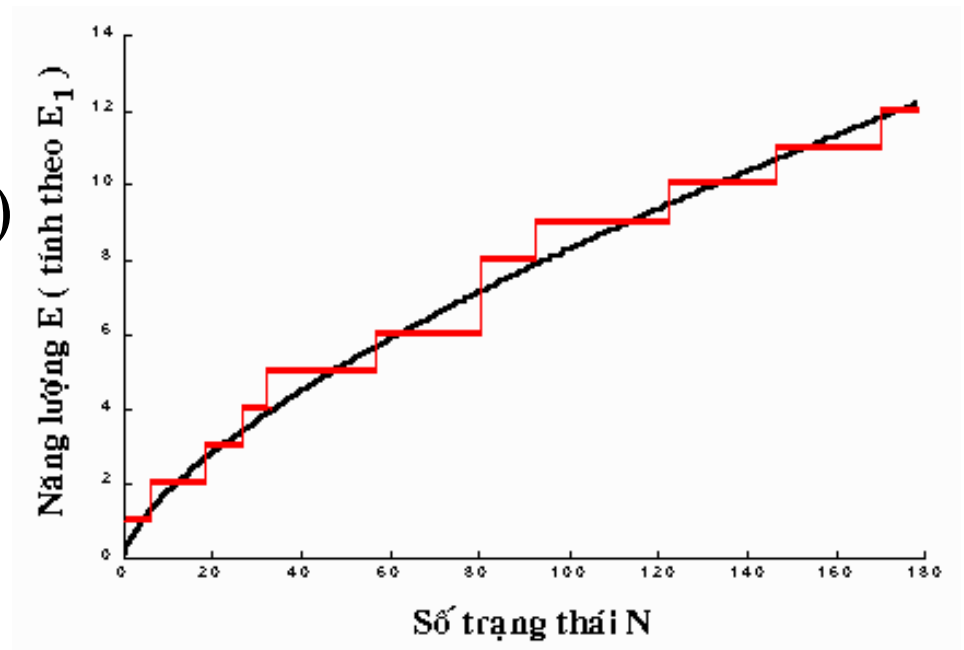
có thể suy ra số trạng thái  $N_E$  có năng lượng  $E$  nằm trong khoảng từ 0 đến  $E$  bằng

$$N_E = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2}$$

Suy ra

$$E = \frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \left(\frac{3N_E}{4\pi}\right)^{2/3} = E_1 \left(\frac{3N_E}{4\pi}\right)^{2/3}$$

Nếu biểu diễn  $E$  theo  $N_E$  từ công thức này ta được đường cong liên tục như ở hình vẽ trước.



Số trạng thái cơ vectơ sóng  $k$  nằm trong khoảng  $k \div k + dk$

$$dN_k = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = g(k)dk$$

Số trạng thái có năng lượng  $E$  nằm trong khoảng  $E \div E + dE$

$$dN_E = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = g(E)dE$$

$g(k)$  và  $g(E)$  được gọi là *mật độ trạng thái*.

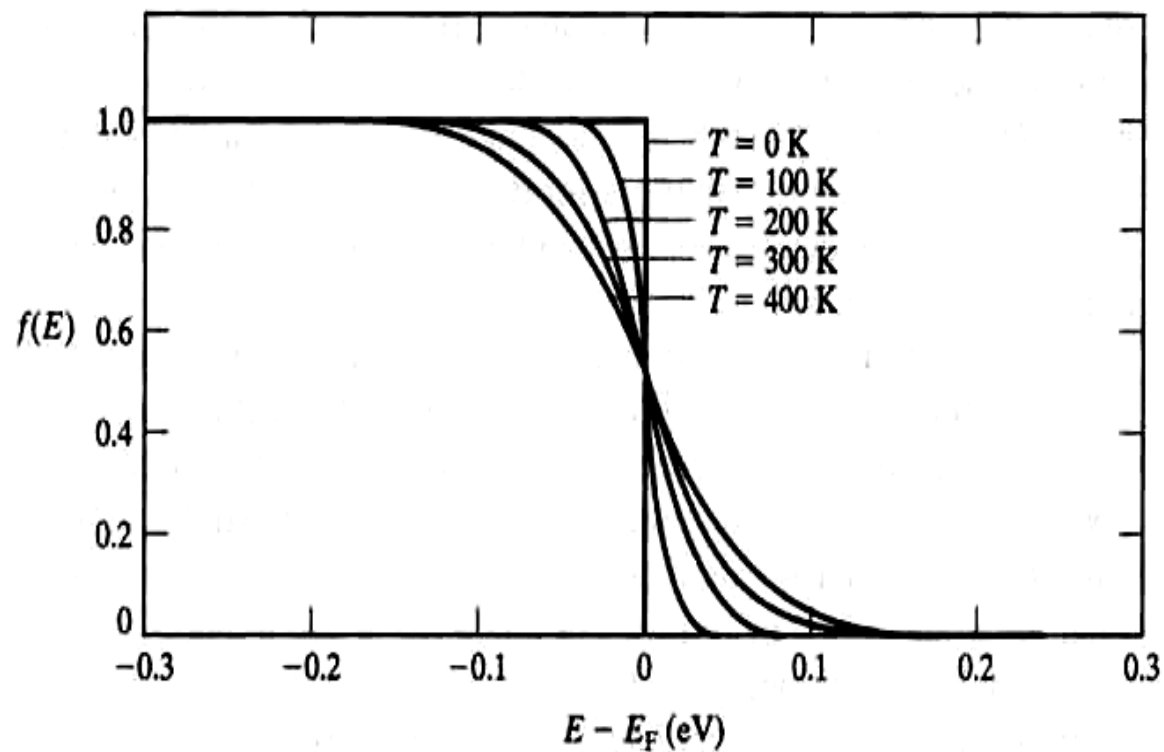
Số electron trong thể tích  $V$  có năng lượng nằm trong khoảng  $E \div E + dE$

$$dN = 2 g ( E ) f ( E ) dE$$

trong đó  $f(E)$  là hàm phân bố Fermi-Dirac , có thừa số 2 vì trên mỗi trạng thái có thể chứa 2 electron .

# Hàm phân bố Fermi - Dirac

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$





Theo nguyên lý Pauli, trong chất rắn các electron phân bố theo các trạng thái có năng lượng lần lượt từ thấp đến cao.

Ở 0 K, mức năng lượng cao nhất có electron chiếm được gọi là *mức Fermi*  $E_F$ .

Vectơ sóng ứng với mức năng lượng đó là  $k_F$ .

**Xác định  $k_F$**  : Trong không gian  $k$ , mặt có cùng năng lượng bằng  $E_F$  ( mặt đẳng năng ) được gọi là *mặt Fermi*. Trong trường hợp đang xét mặt Fermi là mặt cầu bán kính  $k_F$ .

Số trạng thái có trong mặt cầu này bằng  $\frac{V}{6\pi^2} k_F^3$

Gọi  $N$  là số electron có trong thể tích  $V$  của tinh thể

$$N = 2 \frac{V}{6\pi^3} k_F^3$$

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( 3\pi^2 n \right)^{\frac{1}{3}}$$

Biết  $n$  , có thể tính  $k_F$  .

Với giá trị của  $k_F$  có thể tính  $v_F$  ,  $E_F$  và  $T_F$  theo các công thức

$$E_F = \frac{\eta^2 k_F^2}{2m}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

$$v_F = \frac{\eta k_F}{m}$$

Kết quả cho ở Bảng sau.

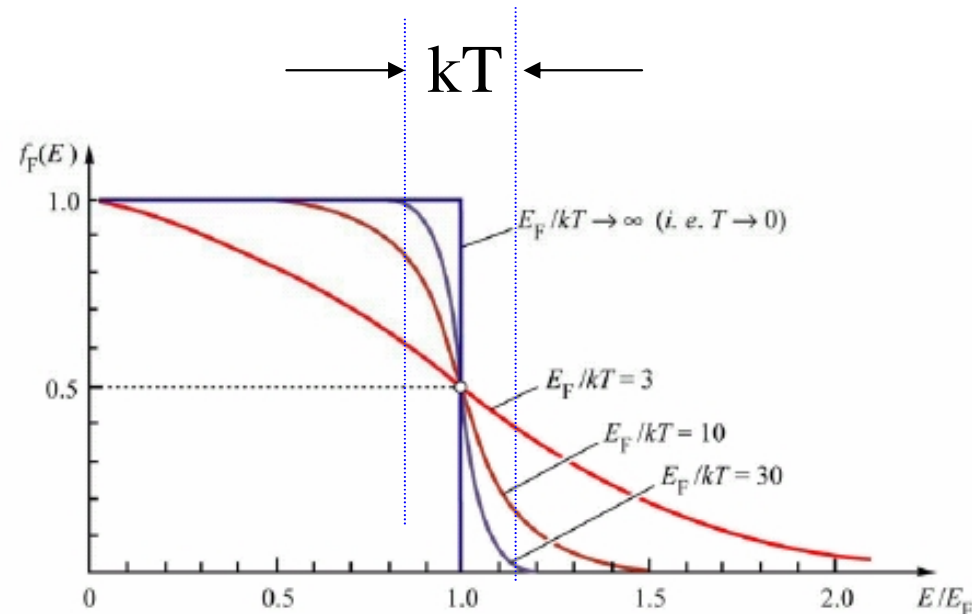
Một số  
thông số  
liên quan  
đến  
electron  
nằm trên  
mức Fermi

Hóa trị	Kim loại	$n \times 10^{28}$ ( $m^{-3}$ )	$k_F \times 10^8$ ( $cm^{-1}$ )	$v_F \times 10^6$ (m/s)	$E_F$ (eV)	$T_F \times 10^4$ (K)
1	Li	4,70	1,11	1,29	4,72	5,48
	Na	2,65	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	1,20	1,39	5,51	6,39
2	Be	24,2	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	1,37	1,58	7,13	8,27
	Ca	4,60	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	1,02	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	1,40	1,62	7,46	8,66
3	Al	18,06	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	1,50	1,74	8,60	9,98
4	Pb	13,20	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (trắng)	14,48	1,62	1,88	10,03	11,64

### 3) Áp dụng lý thuyết Sommerfeld : *Nhiệt dung của khí electron*

Theo lý thuyết của Sommerfeld, *chỉ các electron gần mức Fermi* mới tham gia vào quá trình trao đổi nhiệt.

Hàm phân bố Fermi-Dirac ở nhiệt độ  $T$  và  $0^\circ\text{K}$  có dạng như ở hình .



Ở nhiệt độ  $T$ , do chuyển động nhiệt một số electron từ dưới mức Fermi có thể nhảy lên trên mức đó làm thay đổi sự phân bố theo trạng thái của chúng.

Tuy nhiên, trong khoảng nhiệt độ mà năng lượng chuyển động nhiệt  $kT$  còn rất nhỏ so với năng lượng Fermi  $E_F$  thì chỉ có thể kích thích nhiệt các electron nằm trong một dải năng lượng  $\Delta E \approx k_B T$  gần mức Fermi .

Ta hãy tính số electron đó

$$\Delta n = g ( E_F ) f ( E ) \Delta E$$

$$g(E_F) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{1}{2}}$$

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \qquad E_F = \frac{\eta^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$E_F^{3/2} = \left(\frac{\eta^2}{2m}\right)^{3/2} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right) \qquad \left(\frac{2m}{\eta^2}\right)^{3/2} \frac{V}{\pi^2} = \frac{3N}{E_F^{3/2}}$$

$$g(E_F) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\eta^2}\right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{1}{2}}$$

$$g(E_F) = \frac{3N}{4E_F} \approx \text{số electron dẫn / năng lượng Fermi}$$

$$dN = 2 g ( E ) f ( E ) dE$$

- Gần đúng, lấy hàm phân bố  $f ( E ) \approx 1$  ,  $dE = k_B T$

$$\Delta n = \frac{3}{2} N \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

Năng lượng mà khí electron thu được ở nhiệt độ T

$$\Delta U = \Delta n \cdot k_B T = \frac{3}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3 N k_B}{T_F} T = \gamma T$$

- Đúng hơn, phải dùng  $f(E)$  là hàm phân bố Fermi-Dirac. Khi đó, tính toán phức tạp hơn sẽ cho kết quả :

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Thay các giá trị đã biết vào, nhiệt dung của một mol khí electron

$$C = \frac{\pi^2 N_A k_B^2 Z}{2E_F} T = \gamma T$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 N_A k_B^2 Z}{2E_F}$$

$z$  là hóa trị của kim loại.

Theo lý thuyết Sommerfeld : nhiệt dung của khí electron phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ và có độ lớn tương đối phù hợp với thực nghiệm.



# Áp dụng lý thuyết Sommerfeld :

## *Sự dẫn nhiệt và dẫn điện của khí electron*

❖ **Tính hệ số dẫn nhiệt** : Vì các electron tự do trong kim loại có thể xem là một chất khí, nên áp dụng công thức của thuyết động học phân tử

$$K = \frac{1}{3} c v \Lambda$$

với  $c = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}$        $v = v_F$        $\Lambda = v_F \cdot \tau_F$

ta được hệ số dẫn nhiệt của khí electron

$$K = \frac{\pi^2 n k_B^2 \tau_F T}{3m}$$

Ở nhiệt độ phòng, các kim loại sạch bình thường có độ dẫn nhiệt lớn hơn 10 hoặc 100 lần so với chất rắn cách điện : electron đóng vai trò chính trong quá trình dẫn nhiệt.

Trong các kim loại không sạch hoặc trong các hợp kim không trật tự, phần đóng góp của phonon có thể so sánh với phần đóng góp của electron.

❖ **Tính độ dẫn điện**

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m}$$

$\tau_F$  có ý nghĩa thời gian bay tự do trung bình các electron ở gần mức Fermi.

❖ **Tính số Lorentz** trong định luật Wiedemann - Franz

$$L = \frac{K}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \left( \frac{W\Omega}{\text{độ}^2} \right)$$

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giá trị đo được của L cho nhiều kim loại trong khoảng nhiệt độ từ 0° đến 100° C .

$$2,3 \cdot 10^{-8} \text{ ( watt.}\Omega / \text{độ}^2 \text{ )}$$

Ở nhiệt độ thấp (  $T \ll \Theta_D$  ), số Lorentz có xu hướng giảm.

Với kim loại đồng sạch, gần 15 K giá trị đo được của L vào khoảng  $2 \cdot 10^{-9}$  (  $W\Omega/\text{độ}^2$  ). Sự sai khác này đòi hỏi phải tính đến sự khác nhau của thời gian hồi phục  $\tau$  trong các quá trình nhiệt và điện.

## Hệ số Lorentz

Kim loại	$\kappa/\sigma T$ ( $10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ )
Cu	2,23
Ag	2,31
Au	2,35
Zn	2,31
Cd	2,42
Sn	2,52
Mo	2,61
Pb	2,47
Pt	2,51

# *Bài 6*

## **Electron trong trường tuần hoàn của tinh thể**

# I. Phương trình Schrodinger của tinh thể

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + V_o(\mathbf{R}_\alpha)$$

**Các phép gần đúng :**

**Phép gần đúng đoạn nhiệt**

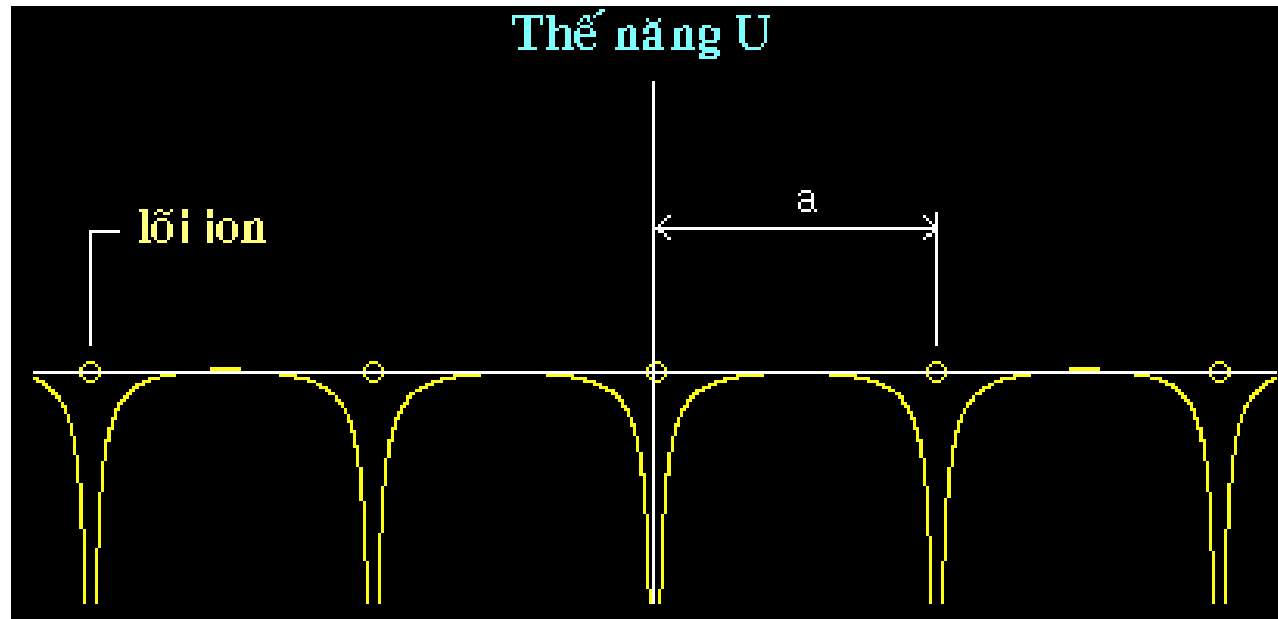
**Phép gần đúng một electron**

## Phương trình Schrodinger của một electron trong tinh thể

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$



Simpd FDF Model for the Simulation of the Version - http://www.simpd.com

## II. Hàm sóng $\psi$ và năng lượng $E$ của electron trong trường thế tuần hoàn

Không thể suy ra các tính chất của chất bán dẫn nếu không tính đến sự tuần hoàn của thế trong tinh thể. Do đó chúng ta cần giải phương trình Schrodinger với một thế năng tuần hoàn thích hợp.

Có một số cách để thực hiện điều đó. Nhưng người ta đã chứng minh được rằng *tất cả* các nghiệm phải có một số tính chất chung.

Các tính chất chung đó có thể dùng để cho tính toán được dễ dàng hơn và để hiểu được một cách tổng quát những ảnh hưởng của thế năng tuần hoàn lên các trạng thái của các sóng electron.

**Điểm xuất phát :**

*thế năng tuần hoàn theo chu kỳ của mạng tinh thể.*

# 1) Định lý Bloch

*'When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal....*

*By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation'*

*F. BLOCH*

Về cơ bản, định lý Bloch phát biểu điều kiện mà *tất cả* nghiệm  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  cho một thế tuần hoàn bất kỳ  $U(\mathbf{r})$  phải thỏa mãn

Hàm sóng của electron trong trường thế tuần hoàn có dạng

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

hay

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



# Định lý Bloch

Định lý Bloch có thể viết dưới hai dạng tương đương

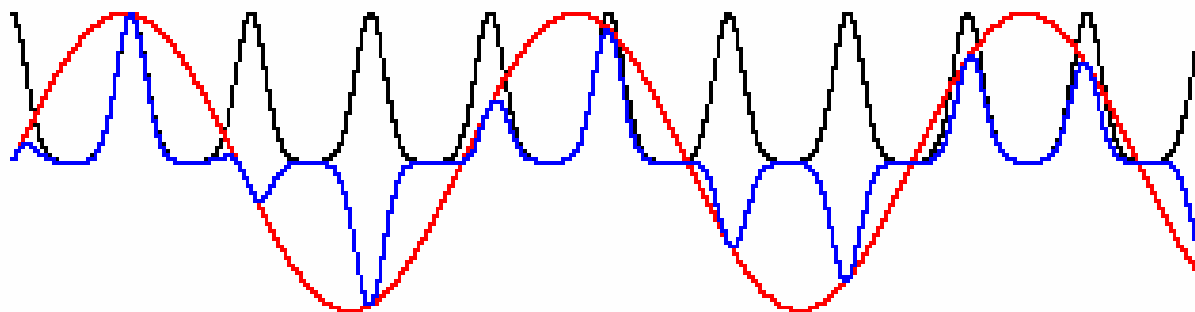
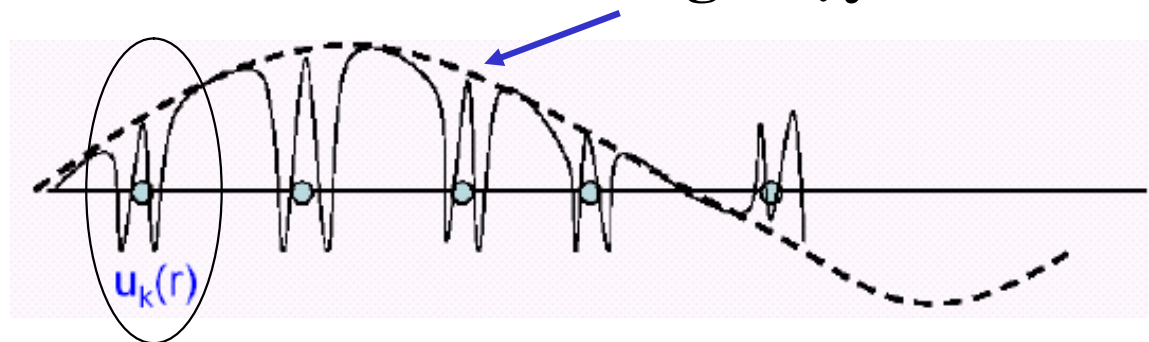
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

hay

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

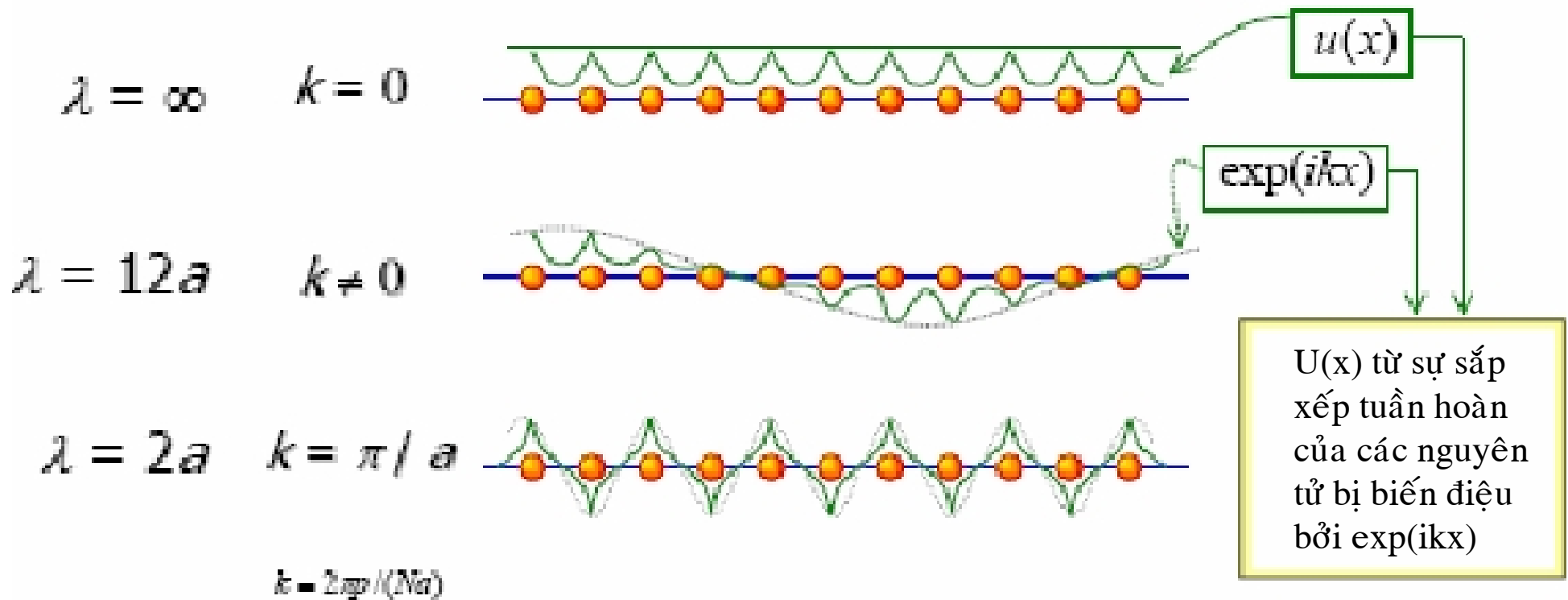
với  $u_k^\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k^\rho(\mathbf{r})$

Sóng chạy  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$



# Hàm sóng của electron trong chuỗi nguyên tử

*Hàm Bloch :  $\psi(x) = u(x).exp(ikx)$*



## 2) Năng lượng electron trong tinh thể

Hàm sóng là một hàm của  $k$  nên trị riêng của Hamiltonian - năng lượng của hệ - cũng phụ thuộc vào  $k$  :  $E = E(\mathbf{k})$

\*  $E$  là một hàm chẵn của  $k$  :  $E(-\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$ .

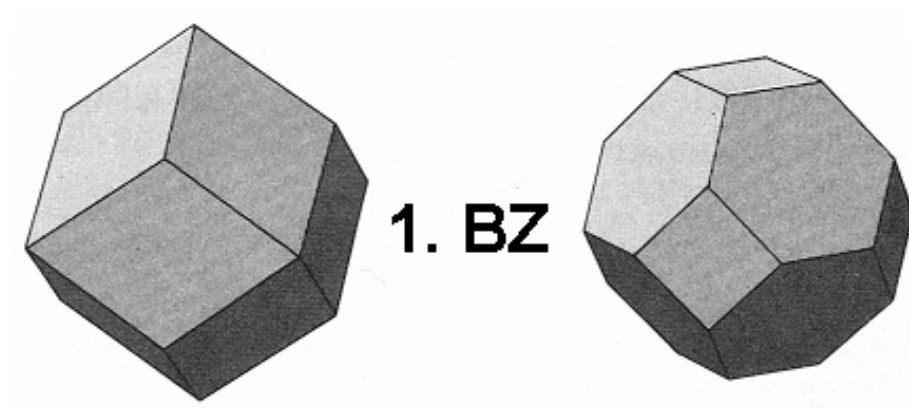
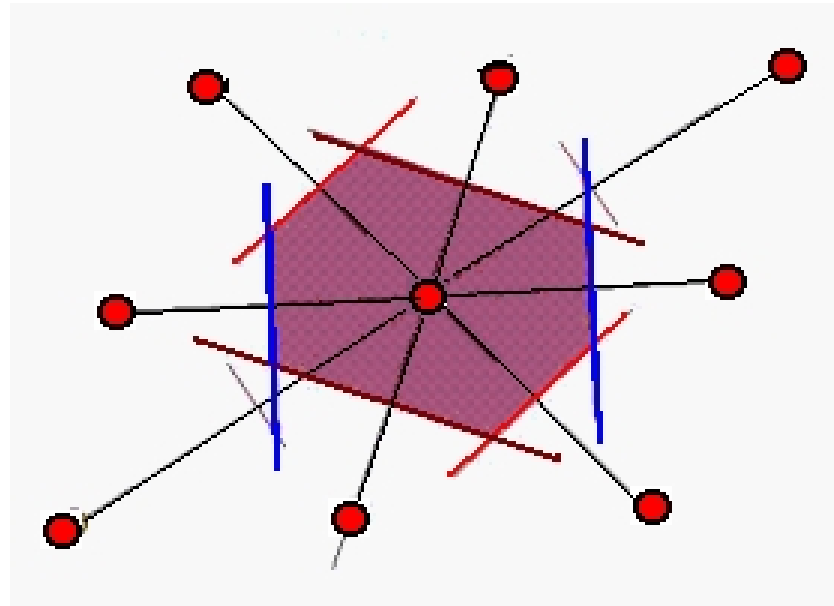
\*  $E(k)$  là một hàm tuần hoàn với chu kỳ của mạng đảo.

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E(\mathbf{k})$$
$$\mathbf{G} = l_1 \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{b}_2 + l_3 \mathbf{b}_3$$

Do tính chất này, người ta thường giới hạn việc nghiên cứu sự phụ thuộc của  $E$  theo  $k$  trong trường hợp một chiều trong khoảng

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Trong không gian  $k$  ba chiều, miền giới hạn đó, được gọi là *vùng Brillouin thứ nhất*, là ô nguyên tố Wigner - Seitz của mạng đảo



# III. Giải phương trình Schrodinger.

## 1. Phép gần đúng electron tự do

\* Bài toán không nhiễu loạn được mô tả bởi phương trình của electron tự do

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_0(\mathbf{r}) = E_0 \Psi_0(\mathbf{r}) \right]$$

\* Nhiễu loạn trong phép gần đúng này là thế năng của trường tinh thể  $U(\mathbf{r})$

electron tự do được mô tả bởi sóng chạy dạng  $exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$  truyền trong môi trường có tính tuần hoàn ( tinh thể ). Do đó sẽ có phản xạ Bragg khi thỏa mãn điều kiện

$$2d \sin \theta = \pm m \lambda$$

Khi electron chuyển động vuông góc với mặt phẳng nguyên tử  $\theta = 90^\circ$  và  $d = a$ , phương trình Bragg thành

$$k = \pm m \frac{\pi}{a}$$

# Giải phương trình Schrodinger.

## Phép gần đúng electron tự do

Khi electron có  $k$  thỏa mãn  $k = \pm m \frac{\pi}{a}$  thì sóng tương ứng với chúng sẽ phản xạ trên mặt nguyên tử.

Sóng tới và sóng phản xạ có thể tổ hợp với nhau tạo nên sóng đứng dọc theo chiều vuông góc với các mặt nguyên tử đang xét.

Có hai cách tổ hợp các sóng đó. Xét các sóng truyền theo phương của trục  $x$ :

$$\Psi_+ = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2 \cos \frac{\pi}{a}x$$

$$\Psi_- = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2 \sin \frac{\pi}{a}x$$

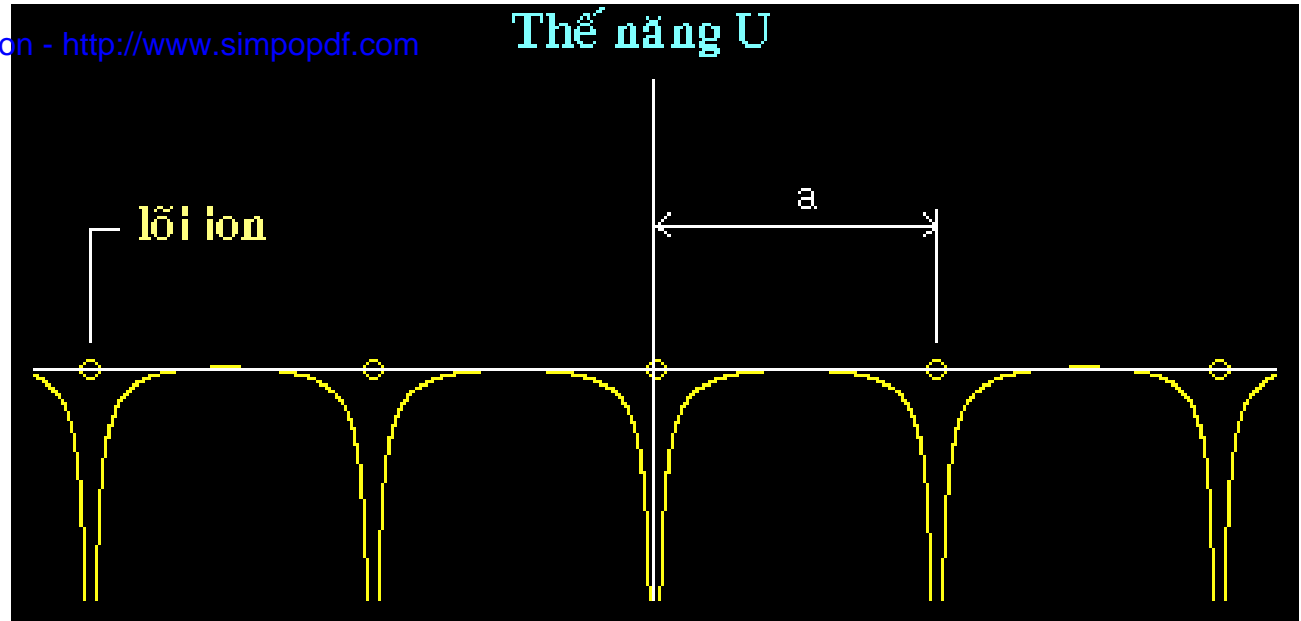
Xác suất tìm thấy electron  $\rho$  tỷ lệ với  $|\psi|^2$

### Thế năng U

Với sóng đứng

$$\rho_+ = |\Psi_+|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

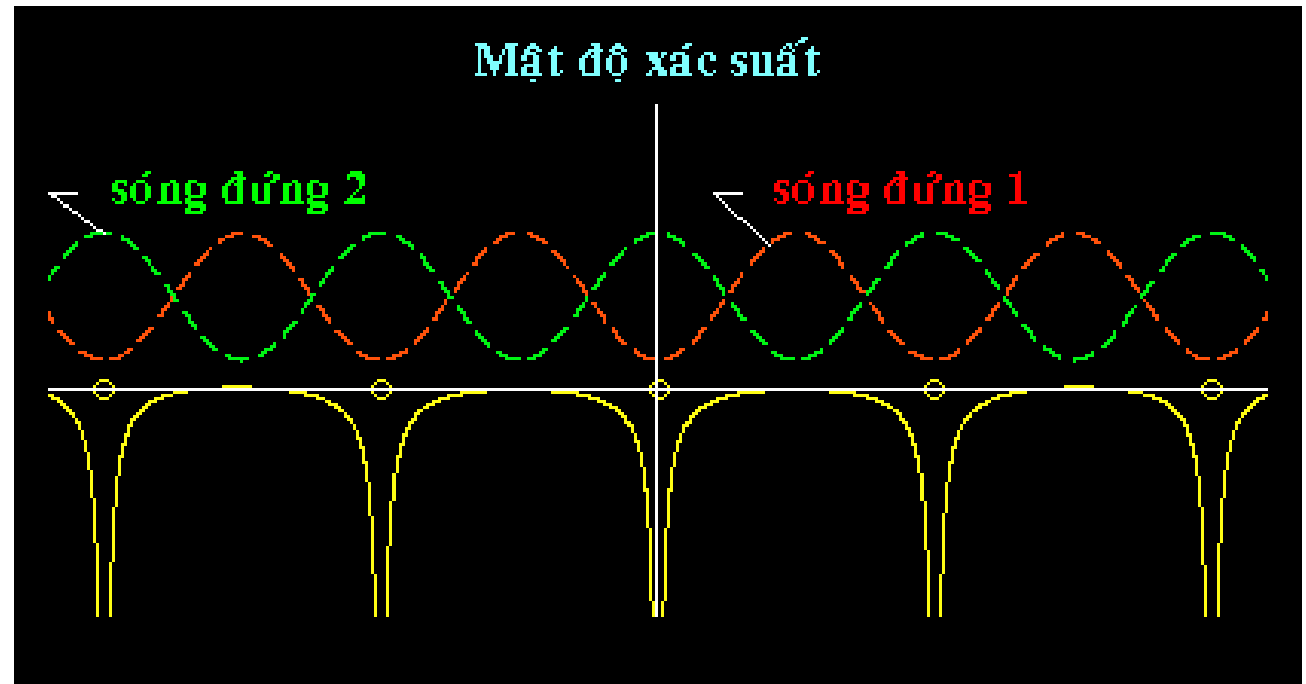
các electron tập trung gần các ion + tại  $x = 0, a, 2a, \dots$



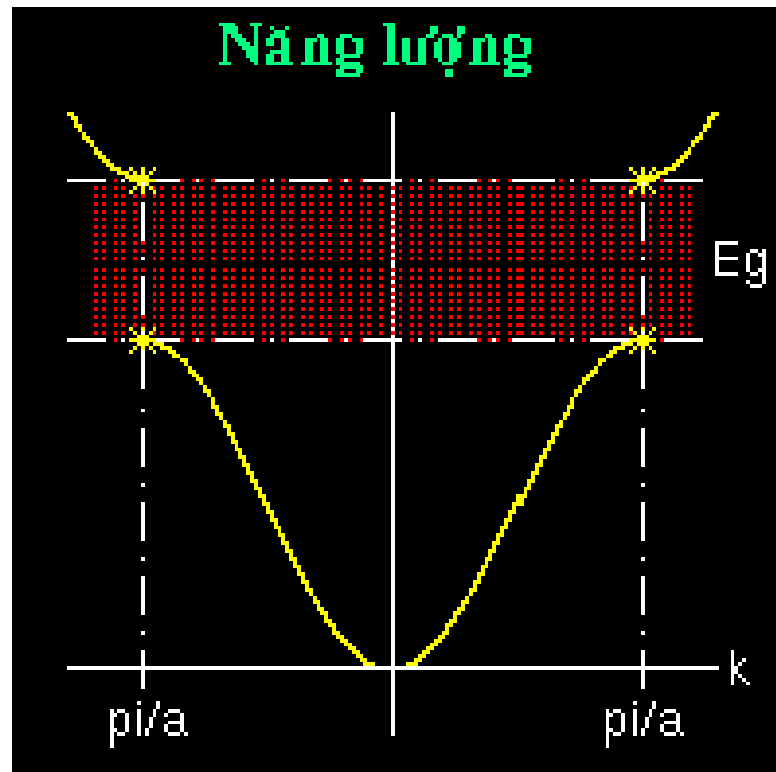
### Thế tuần hoàn một chiều

$$\rho_- = |\Psi_-|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

các electron có xu hướng tập trung ở giữa các ion +



Hai cách sắp xếp trên phải tương ứng với các năng lượng khác nhau. Thế năng của electron dọc theo mạng tinh thể một chiều có dạng như hình vẽ. Gần các gốc nguyên tử, thế năng thấp hơn giá trị trung bình của nó. Do đó, thế năng trong trạng thái  $\psi_+$  phải nhỏ hơn trong trạng thái  $\psi_-$  (động năng của chúng bằng nhau do có cùng  $k$ ).





Từ những kết quả trên suy ra :

+ Năng lượng của electron trong tinh thể bị gián đoạn khi  $k = \pm m \frac{\pi}{a}$

+ Với  $k = \pm m \frac{\pi}{a}$  hình thành sóng đứng .

Do sóng đứng không truyền năng lượng nên vận tốc nhóm :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\eta} \frac{dE}{dk} = 0$$

hàm  $E(k)$  đạt cực trị tại

$$k = \pm m \frac{\pi}{a}$$

+ Khi  $k \approx 0$ ,  $\lambda \rightarrow \infty$ . Các electron có bước sóng rất dài không cảm thấy sự thay đổi tuần hoàn của trường thế năng của tinh thể :

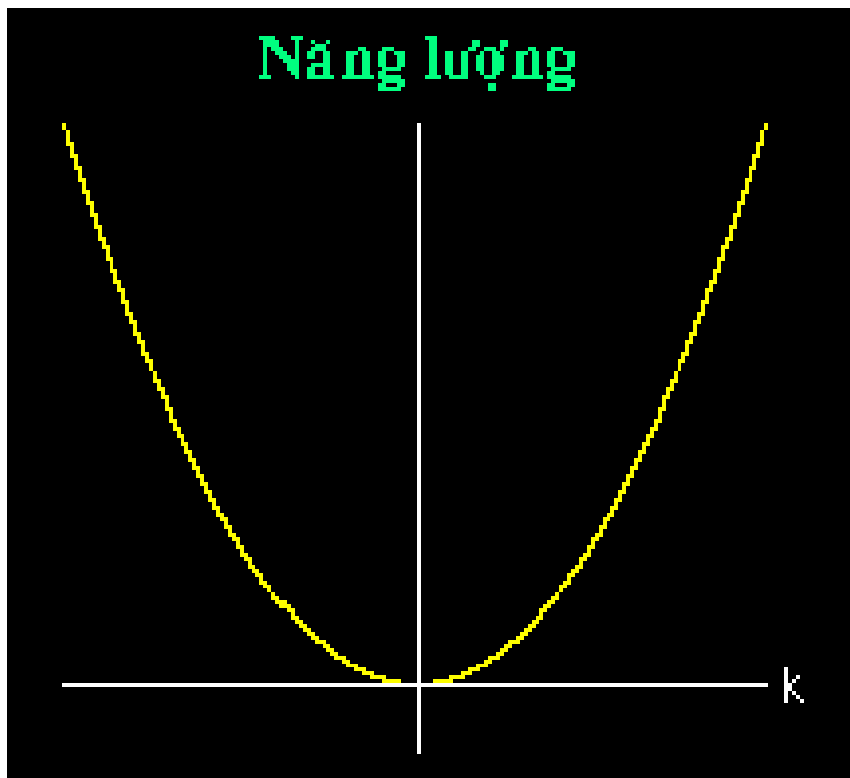
$E(k)$  có dạng như của electron tự do, nghĩa là

$$\text{với } k \approx 0, E(k) \sim k^2 .$$

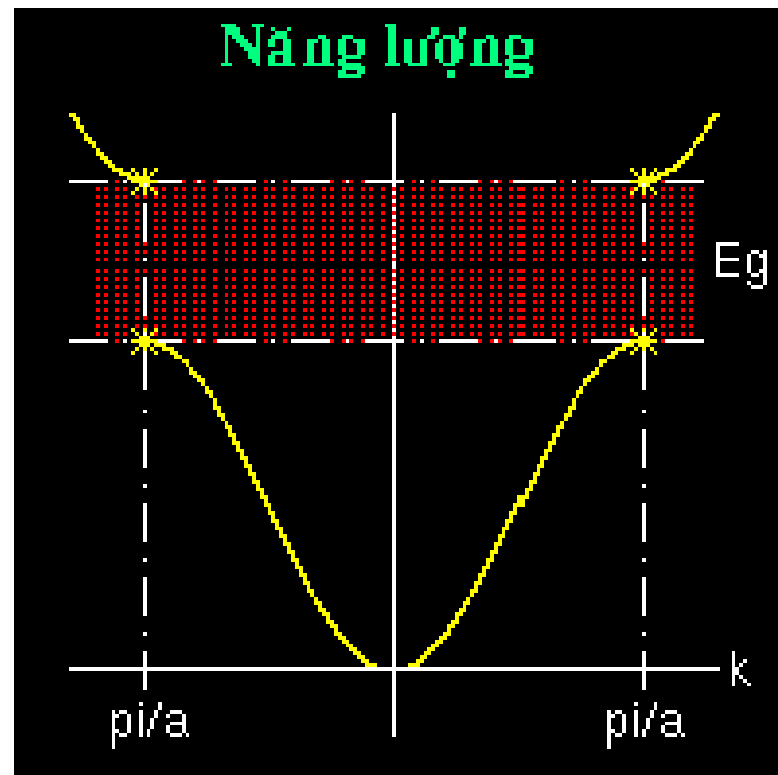
Simon PDF Messenger & File Manager - Virusio - <https://www.virusio.com/>

# Giải phương trình Schrodinger.

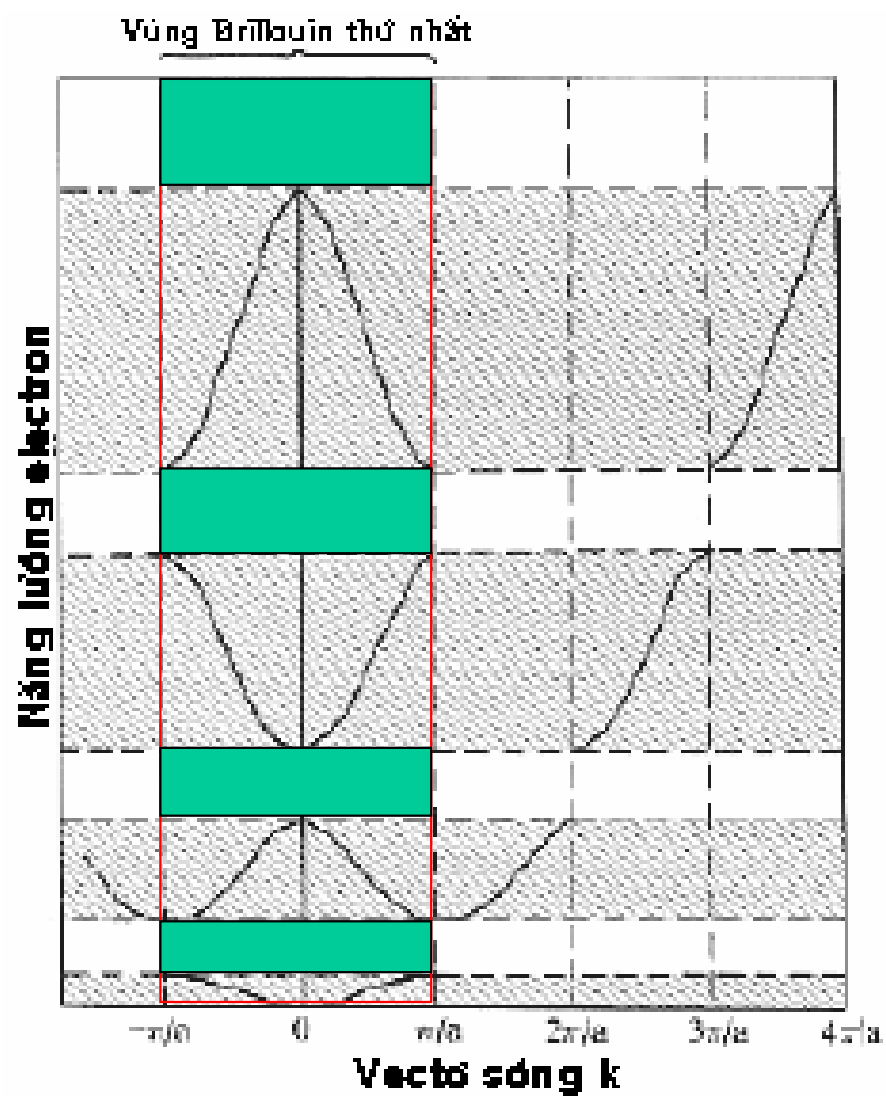
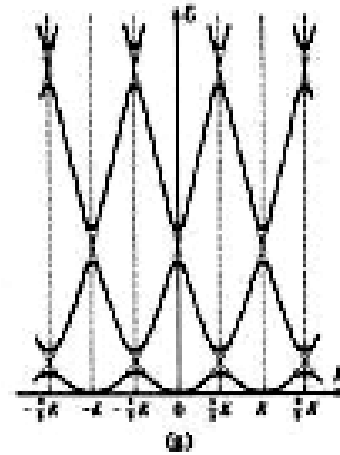
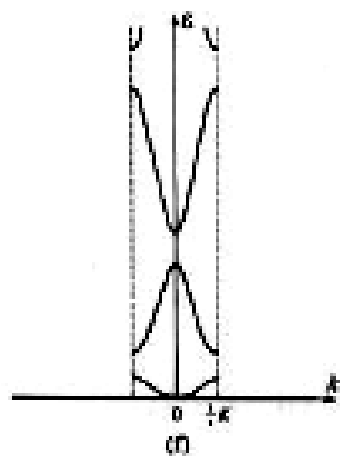
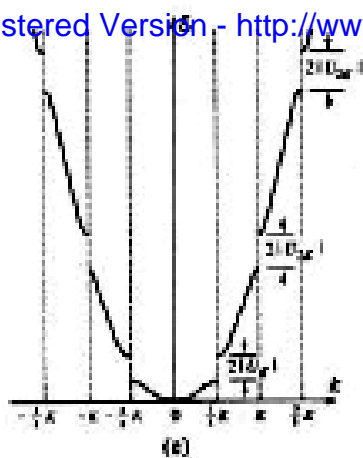
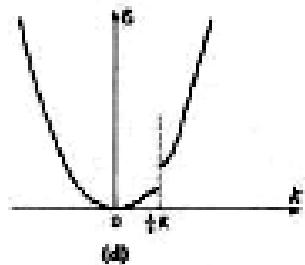
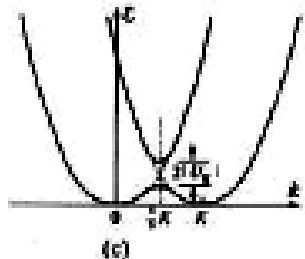
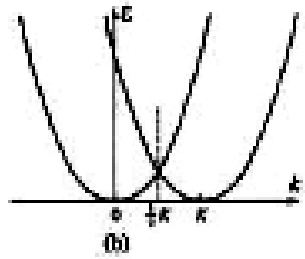
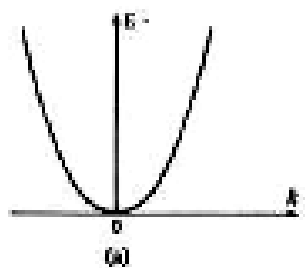
## Phép gần đúng electron tự do



Năng lượng của electron tự do



Năng lượng của electron trong tinh thể



# Giải phương trình Schrodinger.

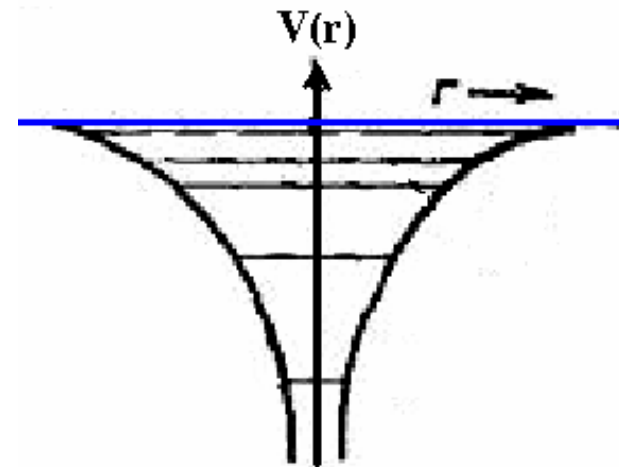
## 2. Phép gần đúng liên kết mạnh

\* Phương trình cho bài toán không nhiễu loạn được lấy là phương trình của electron trong nguyên tử

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_a(\mathbf{r}) = E_a \psi_a(\mathbf{r})$$

trong đó  $V(\mathbf{r})$  là thế năng của electron trong nguyên tử

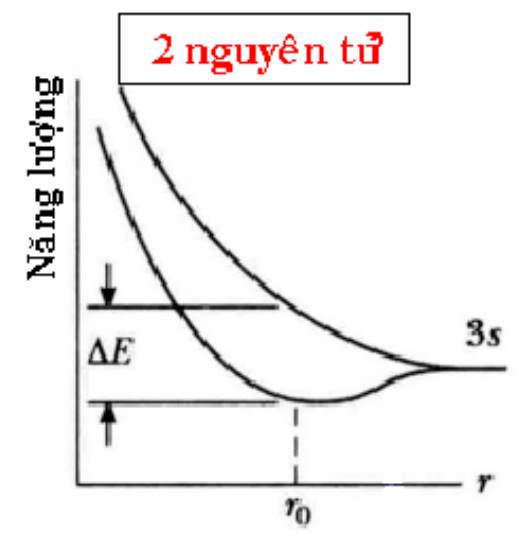
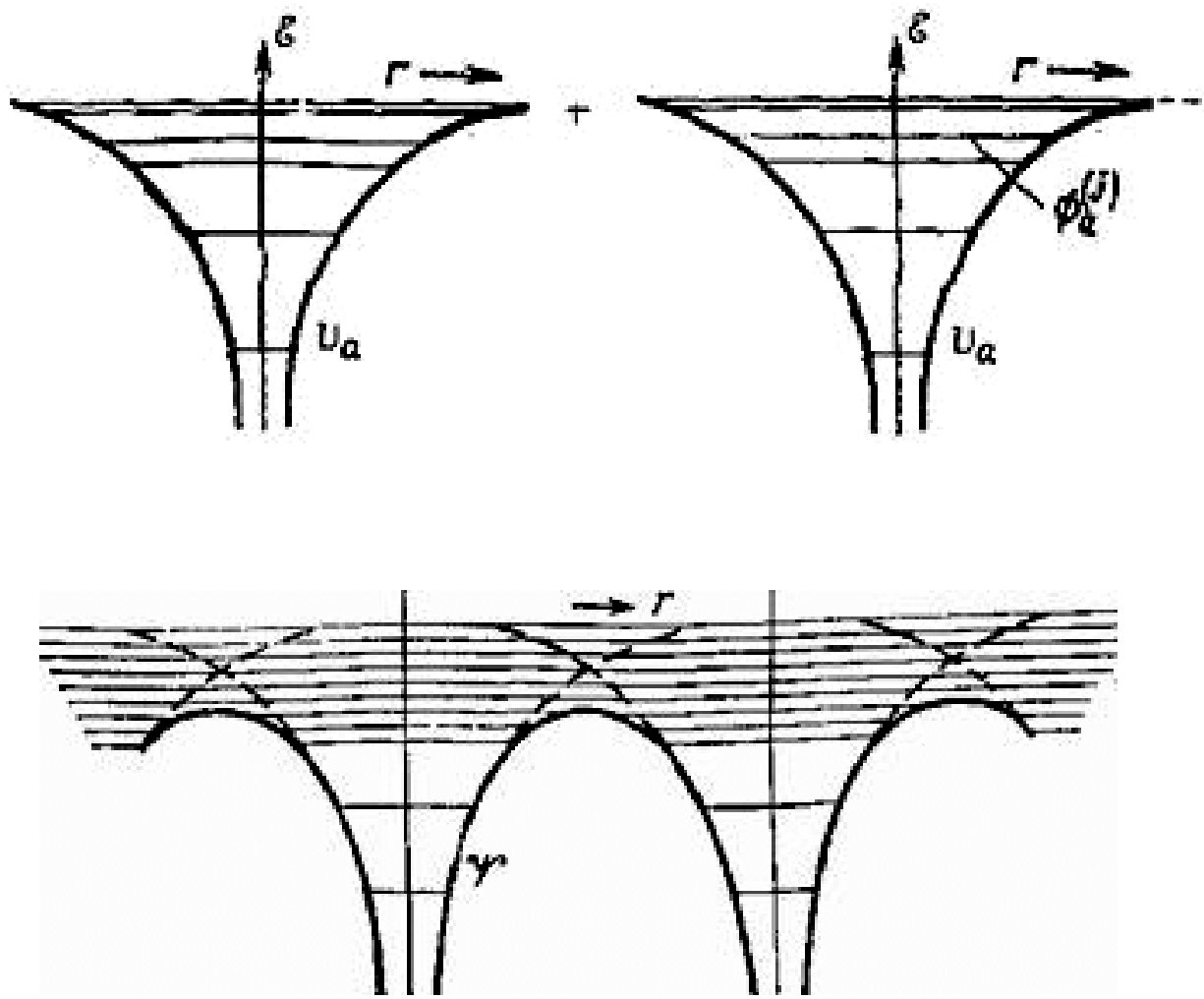
\* Thế năng của trường tinh thể  $U(\mathbf{r})$  được xem là nhiễu loạn trong phép gần đúng này.



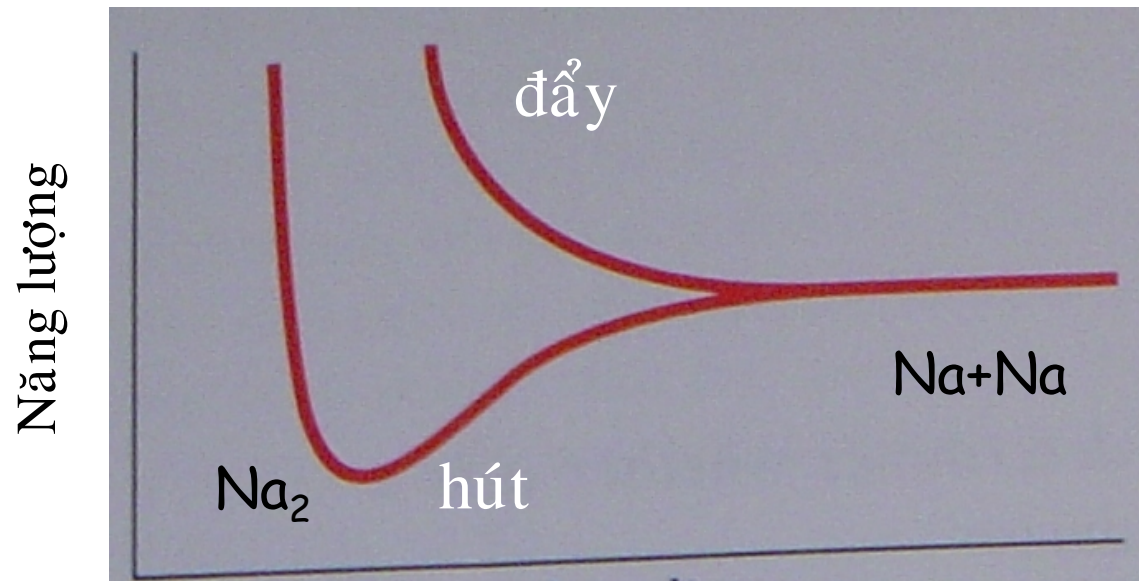
Simon PDF Merger and Split Utility for Windows - <https://www.pdfmerger.com/>

# Giải phương trình Schrodinger.

## Phép gần đúng liên kết mạnh



## 2 nguyên tử Na



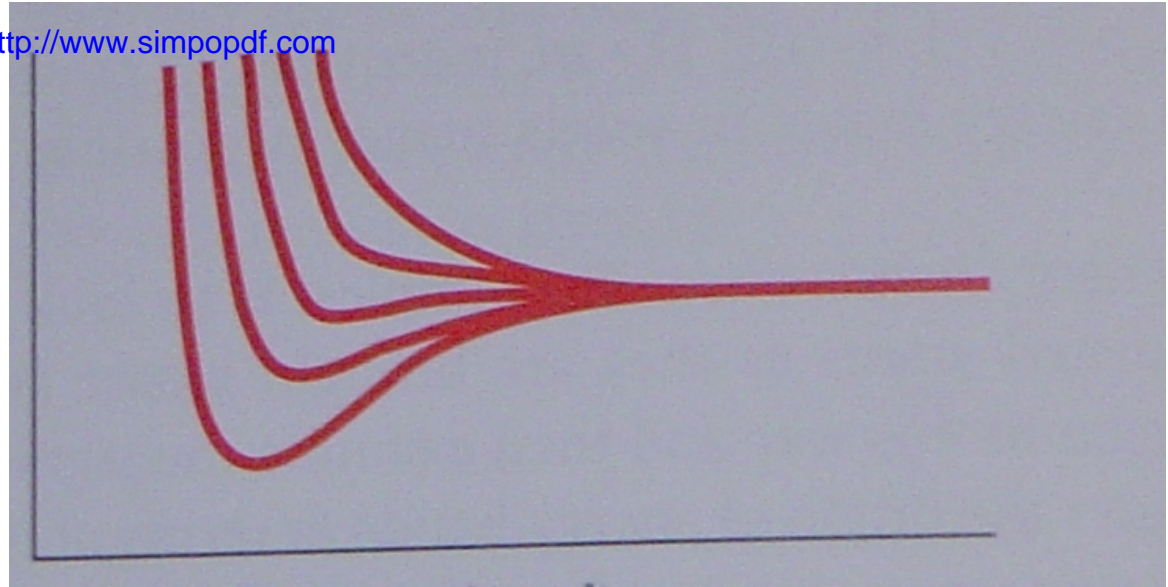
Khoảng cách giữa hai nguyên tử

Sự phủ của các hàm sóng làm tách các trạng thái :

- Trạng thái hút : mật độ electron giữa các nguyên tử cao hơn ,  
chấn nhiều hơn
- Trạng thái đẩy : mật độ electron giữa các nguyên tử nhỏ hơn ,  
chấn ít hơn

## 5 nguyên tử Na

Năng lượng

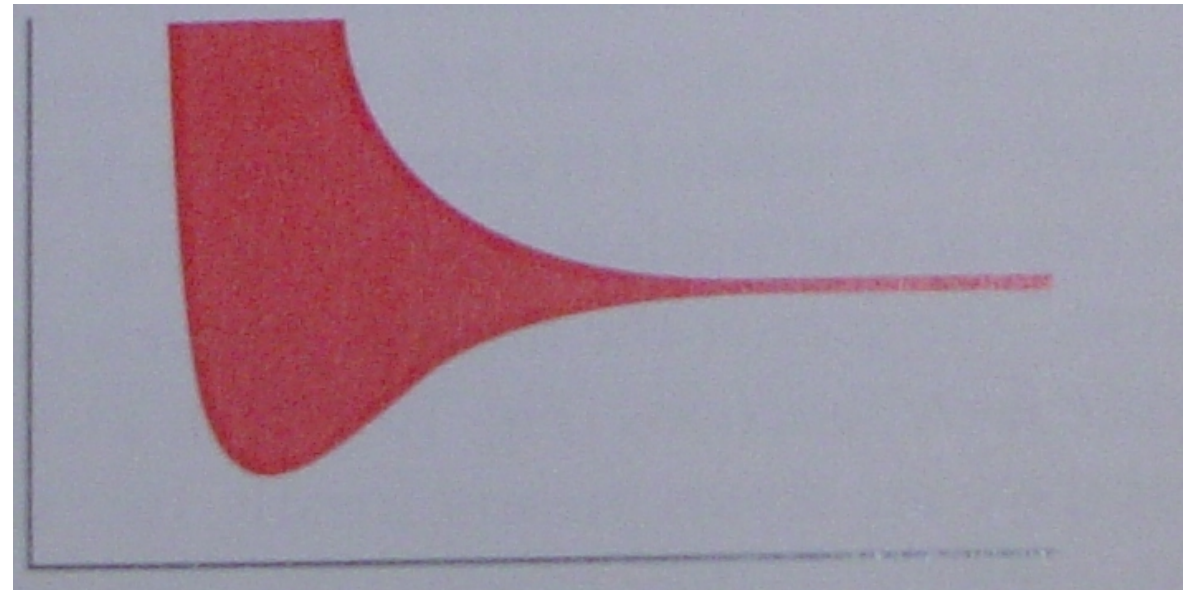


Khoảng cách giữa hai nguyên tử

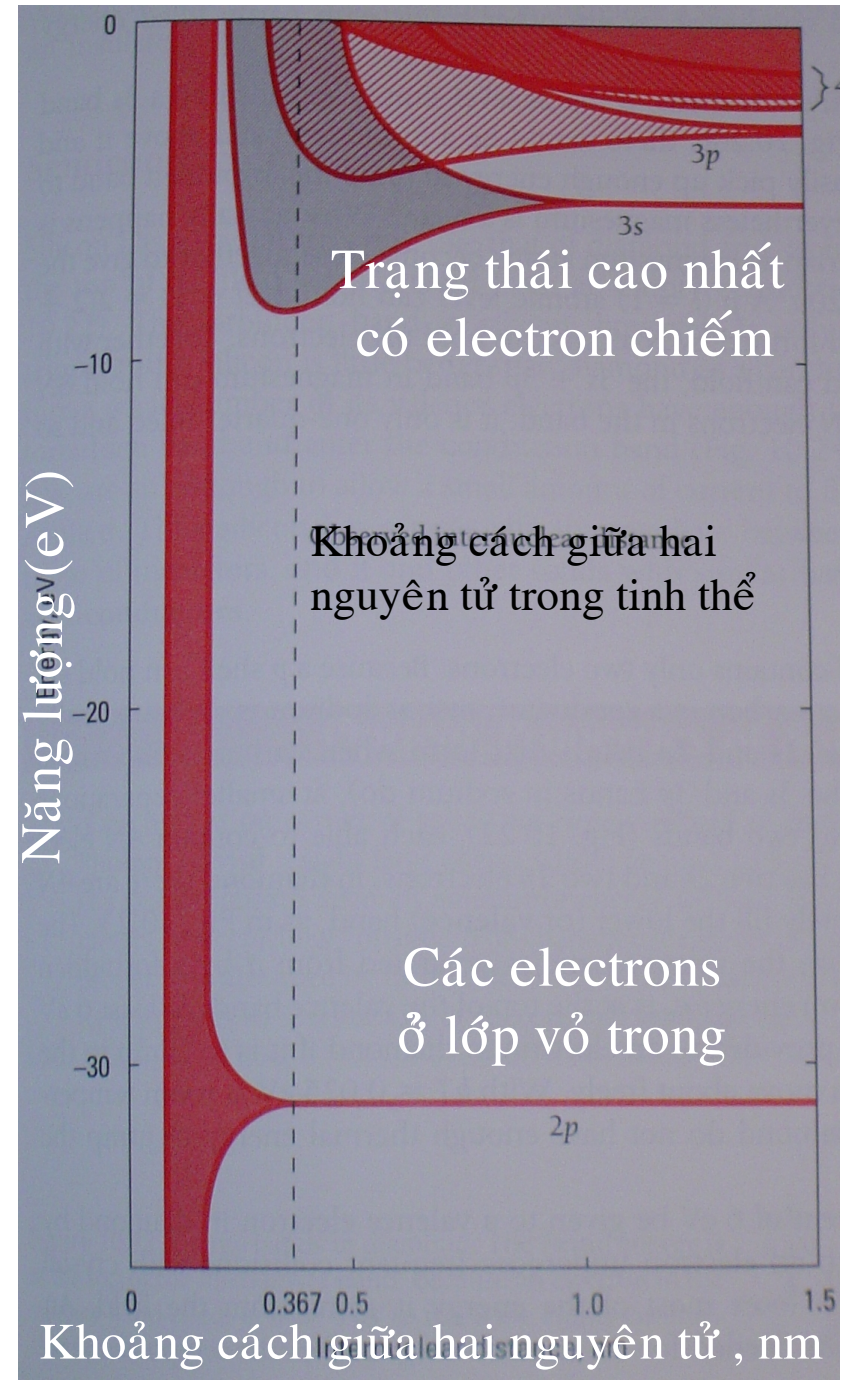
## $10^{23}$ nguyên tử Na

Vùng năng lượng  
gồm các mức năng  
lượng sát nhau

Năng lượng



- Các trạng thái có năng lượng cao ( electron xa hạt nhân ) bị tách mức ở khoảng cách lớn
- Các trạng thái của các electron liên kết mạnh với hạt nhân vị tách ở khoảng cách gần
- Khoảng cách trung bình giữa hai hạt nhân gần cực tiểu của trạng thái hóa trị.





Simon PDF Messenger & File Manager - Virus free - https://www.simonpdf.com

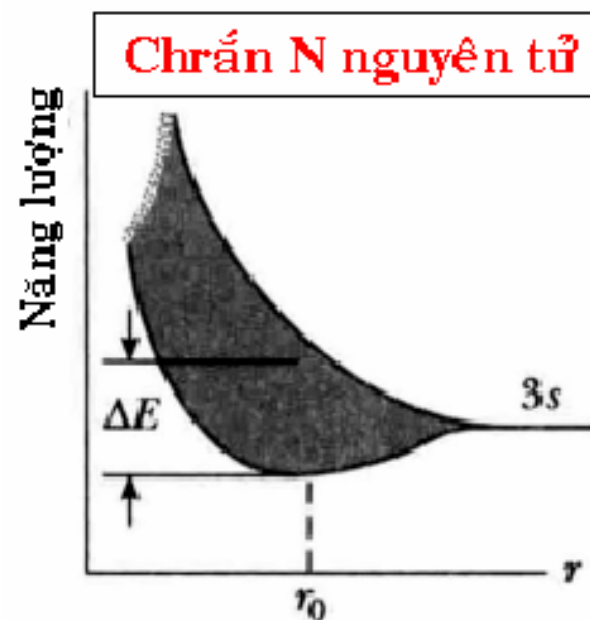
# Giải phương trình Schrodinger.

## Phép gần đúng liên kết mạnh

Giả thử lúc đầu có  $N$  nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn nhưng ở khá xa nhau để có thể bỏ qua tương tác giữa chúng.

Mỗi nguyên tử có năng lượng của một nguyên tử riêng biệt.

Hệ nguyên tử này có các mức năng lượng giống như của một nguyên tử nhưng mỗi mức năng lượng có độ suy biến bậc  $N$ .



# Giải phương trình Schrodinger.

## Phép gần đúng liên kết mạnh

+ Đưa  $N$  nguyên tử lại gần nhau để tạo nên tinh thể . Sự tương tác của chúng khi lại gần nhau dẫn đến :

- các mức năng lượng bị dịch chuyển

- sự giảm suy biến của các mức năng lượng :  $N$  mức trước đây trùng vào nhau có thể tách ra tạo nên vùng năng lượng . Tùy theo độ tách của các mức năng lượng ( do tương tác giữa các nguyên tử mạnh hay yếu ) độ rộng của các vùng có thể khác nhau.

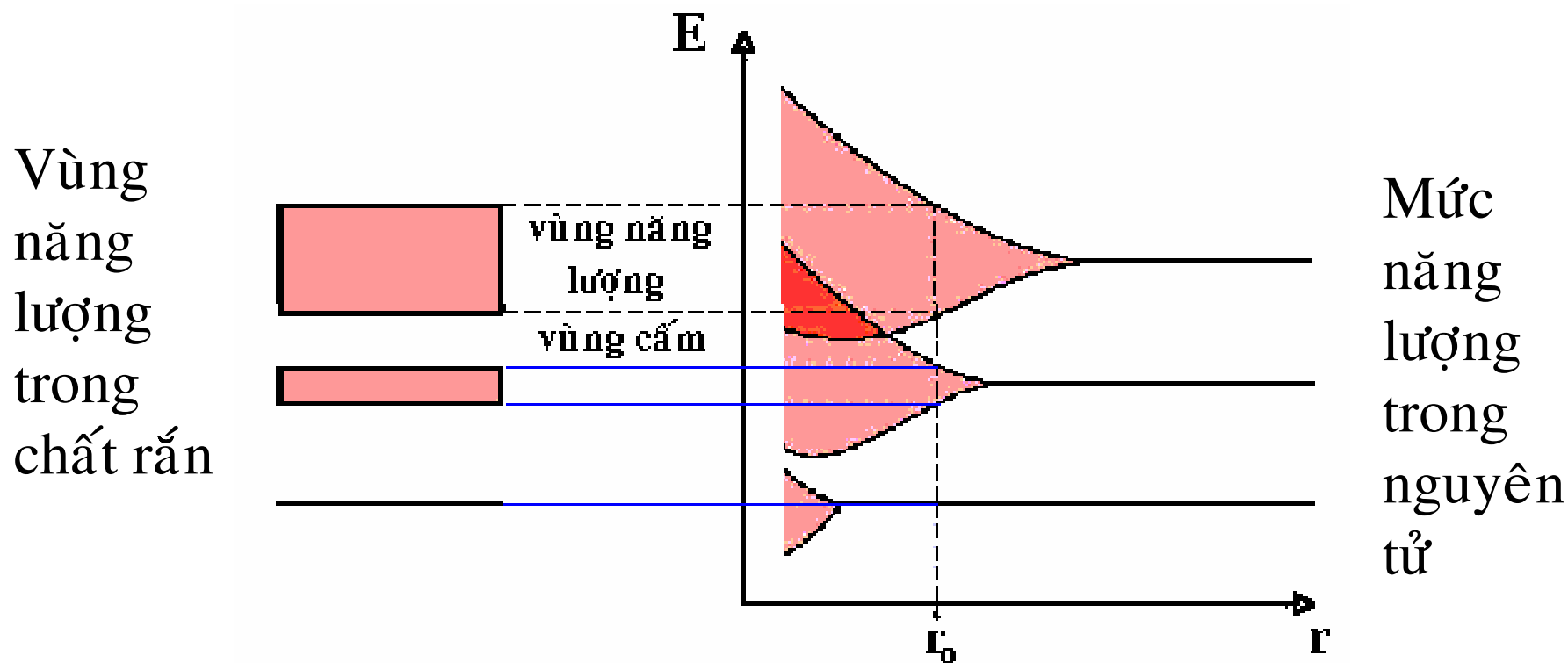
- các electron ở lớp ngoài chịu tác dụng của các nguyên tử lân cận mạnh nhất. Các vùng ứng với năng lượng lớn có độ rộng vùng lớn. Các vùng có thể chồng lên nhau một phần.

Simon PDF Maker and PDF Navigator - <https://www.simonpdf.com/>

# Giải phương trình Schrodinger.

## Phép gần đúng liên kết mạnh

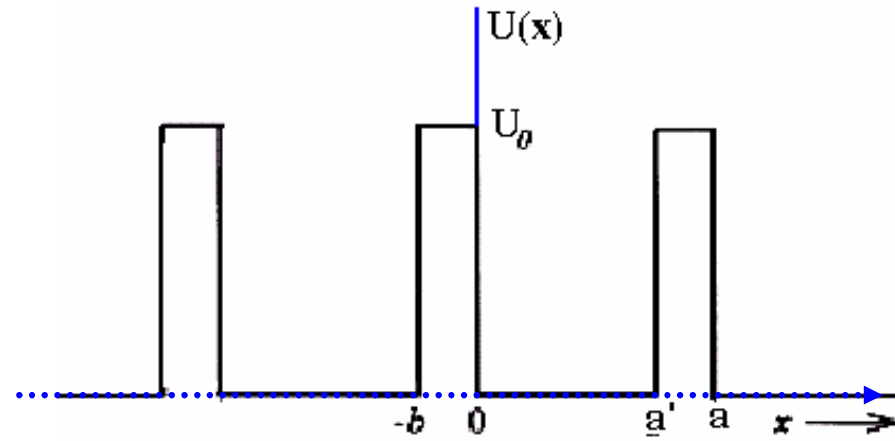
Sự hình thành vùng năng lượng trong chất rắn



Simon PDF Merge and Split Utility for Music - <https://www.simonpdf.com>

# Giải phương trình Schrodinger.

## 3. Phương pháp Penney - Kronig



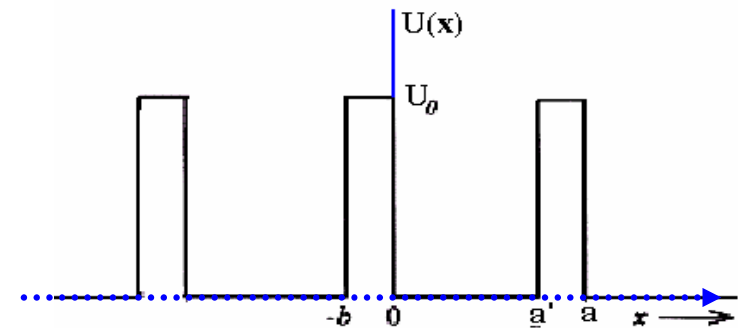
# Giải phương trình Schrodinger.

## Phương pháp Penney - Kronig

Giải phương trình Schrodinger  $\left[ -\frac{\eta^2}{2m} \nabla^2 + U(x) \right] \Psi(x) = E \Psi(x)$

cho trường hợp thế năng của trường tinh thể có dạng đơn giản

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{với } -b \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{với } 0 \leq x \leq a' \end{cases}$$



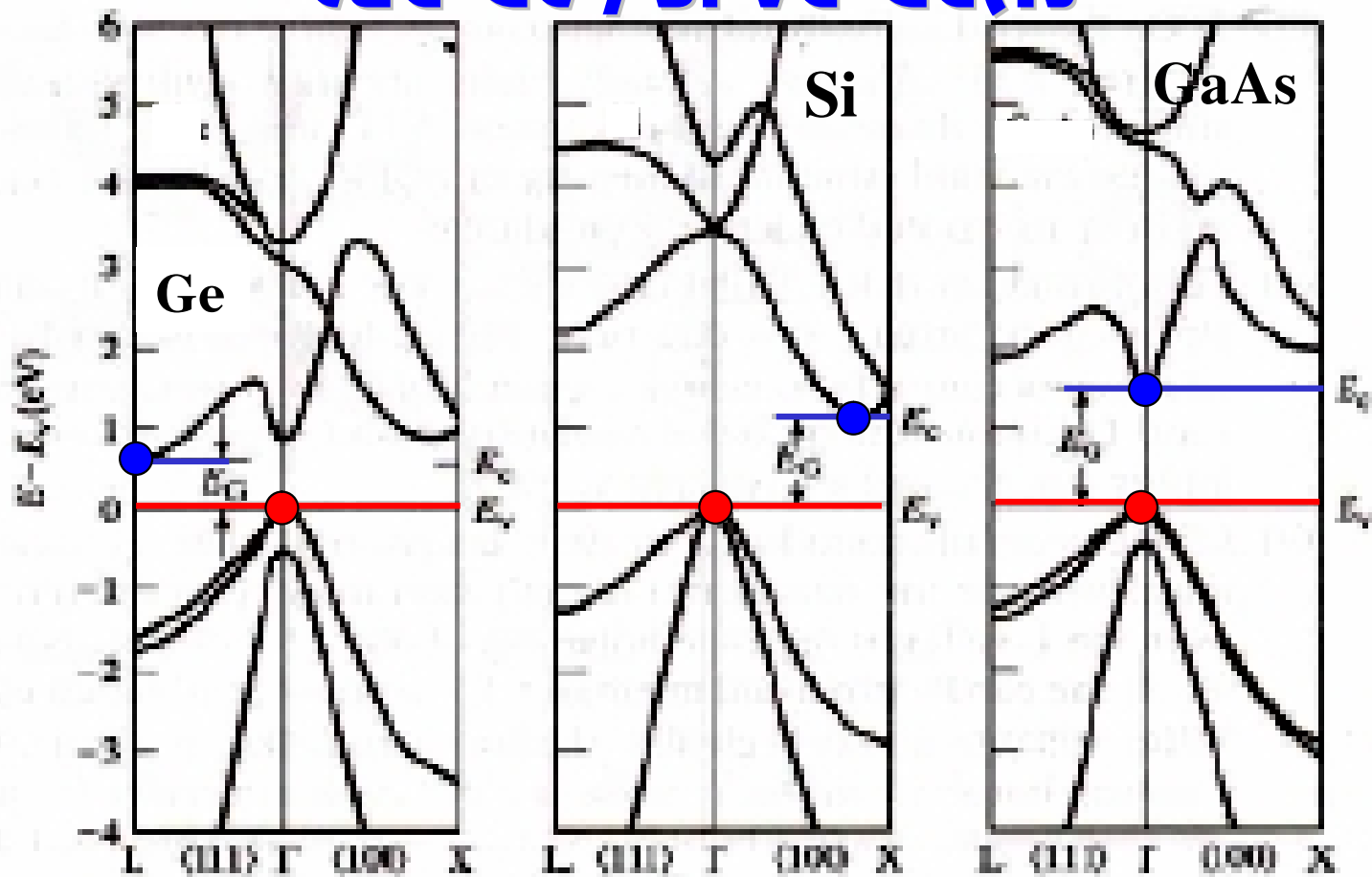
trong đó  $a = a' + b$

Phương trình Schrodinger tách thành hai cho hai miền

$$\nabla^2 \psi_2(x) - \frac{2m(U_0 - E)}{\eta^2} \psi_2(x) = 0 \quad \text{với } -b \leq x \leq 0$$

$$\nabla^2 \psi_1(x) - \frac{2mE}{\eta^2} \psi_1(x) = 0 \quad \text{với } 0 \leq x \leq a'$$

# 4. Cấu trúc vùng năng lượng của Ge, Si và GaAs



Vectơ sóng  $k$

## IV. Khối lượng hiệu dụng

1. Với electron tự do, dưới tác dụng của ngoại lực  $F$  nó chuyển động theo quy luật

$$F = m a$$

trong đó  $m$  là khối lượng và  $a$  là gia tốc của electron .

Trong tinh thể :  $F + F_{\text{nội}} = m a$

$F_{\text{nội}}$  khó xác định nên trong một số trường hợp nào đó ( chẳng hạn khi  $k \sim 0$  tức là gần các cực trị của vùng năng lượng , ở đó có sự phụ thuộc  $E \sim k^2$  ) có thể viết dưới dạng

$$F = m^* a$$

trong đó  $m^*$  có thứ nguyên là khối lượng được gọi là *khối lượng hiệu dụng*.

## Khối lượng hiệu dụng

$$F = m^* a$$

Có dạng của phương trình chuyển động của hạt tự do với khối lượng  $m^*$ .

- Với khối lượng hiệu dụng, phương trình Schrodinger cho electron trong trường tinh thể có dạng phương trình của electron tự do :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x})$$

- Trong phép gần đúng khối lượng hiệu dụng :

*electron chuyển động trong trường tinh thể có thể xem như electron tự do nếu gán cho nó khối lượng hiệu dụng  $m^*$ .*



# Khối lượng hiệu dụng

2. Khối lượng hiệu dụng  $m^*$  có thể được xác định từ cấu trúc vùng năng lượng của electron .

Khai triển hàm  $E(k)$  gần các cực trị của vùng năng lượng

$$E(k) = E(k_0) + \left[ \frac{dE}{dk} \right]_{k=k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2E}{dk^2} \right]_{k=k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

Tại cực trị đạo hàm bậc nhất bằng 0 nên gần đúng

$$E(k) - E(k_0) = \frac{\eta^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$



$$m^* = \frac{\eta^2}{\left[ \frac{d^2E}{dk^2} \right]_{k=k_0}}$$

# Khối lượng hiệu dụng

Sự phụ thuộc

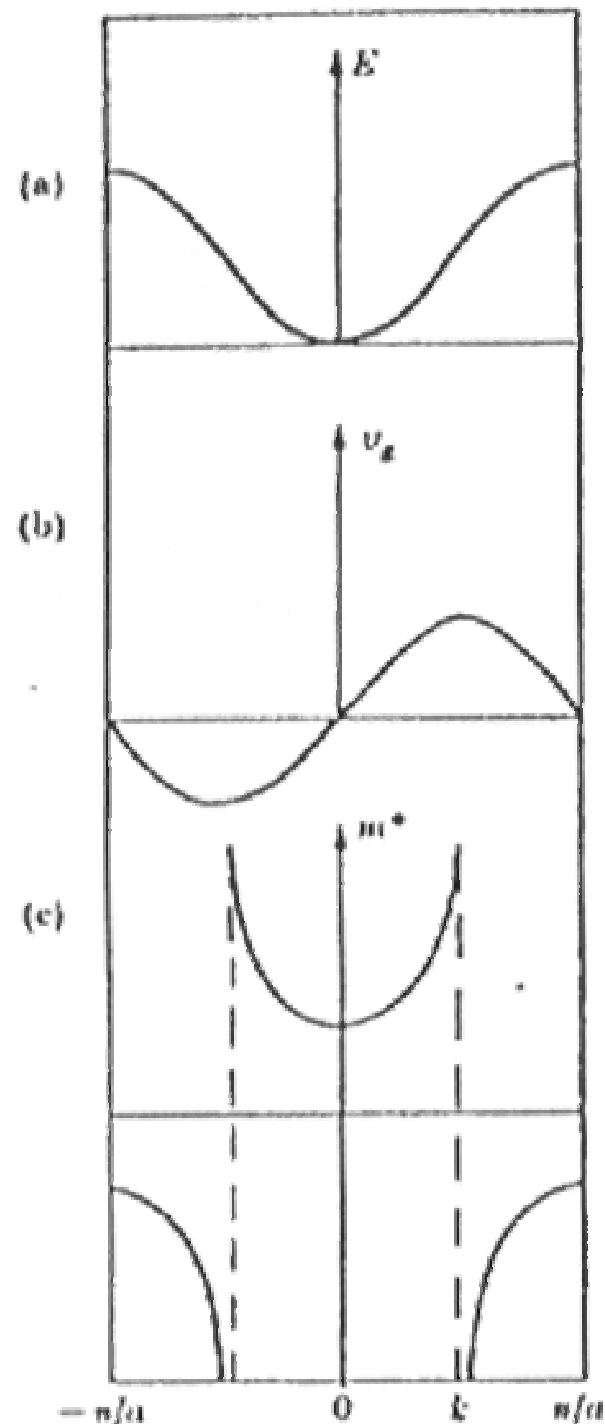
của vận tốc nhóm

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

và khối lượng hiệu dụng

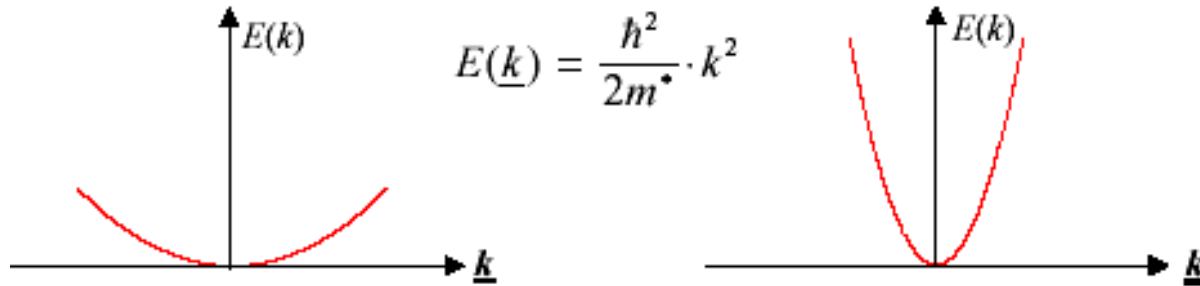
$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)}$$

của electron vào cấu trúc vùng năng lượng.

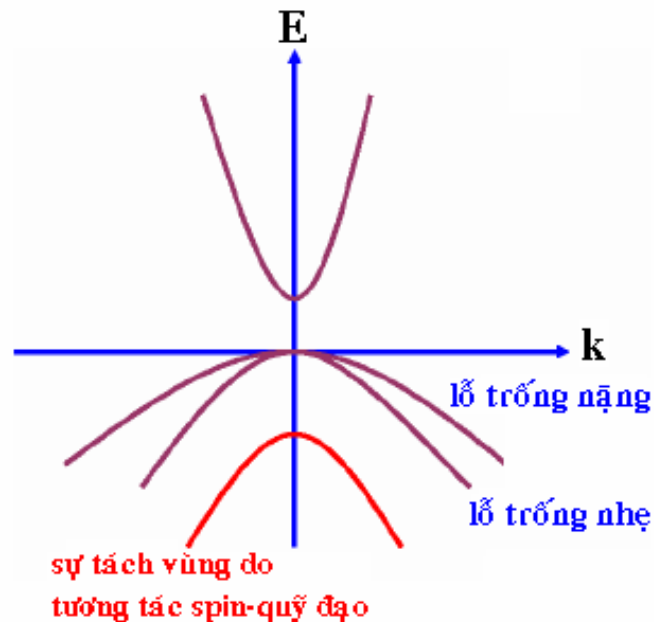




# Khối lượng hiệu dụng



Khối lượng hiệu dụng  $m^*$   
 lớn nhỏ



## Khối lượng hiệu dụng

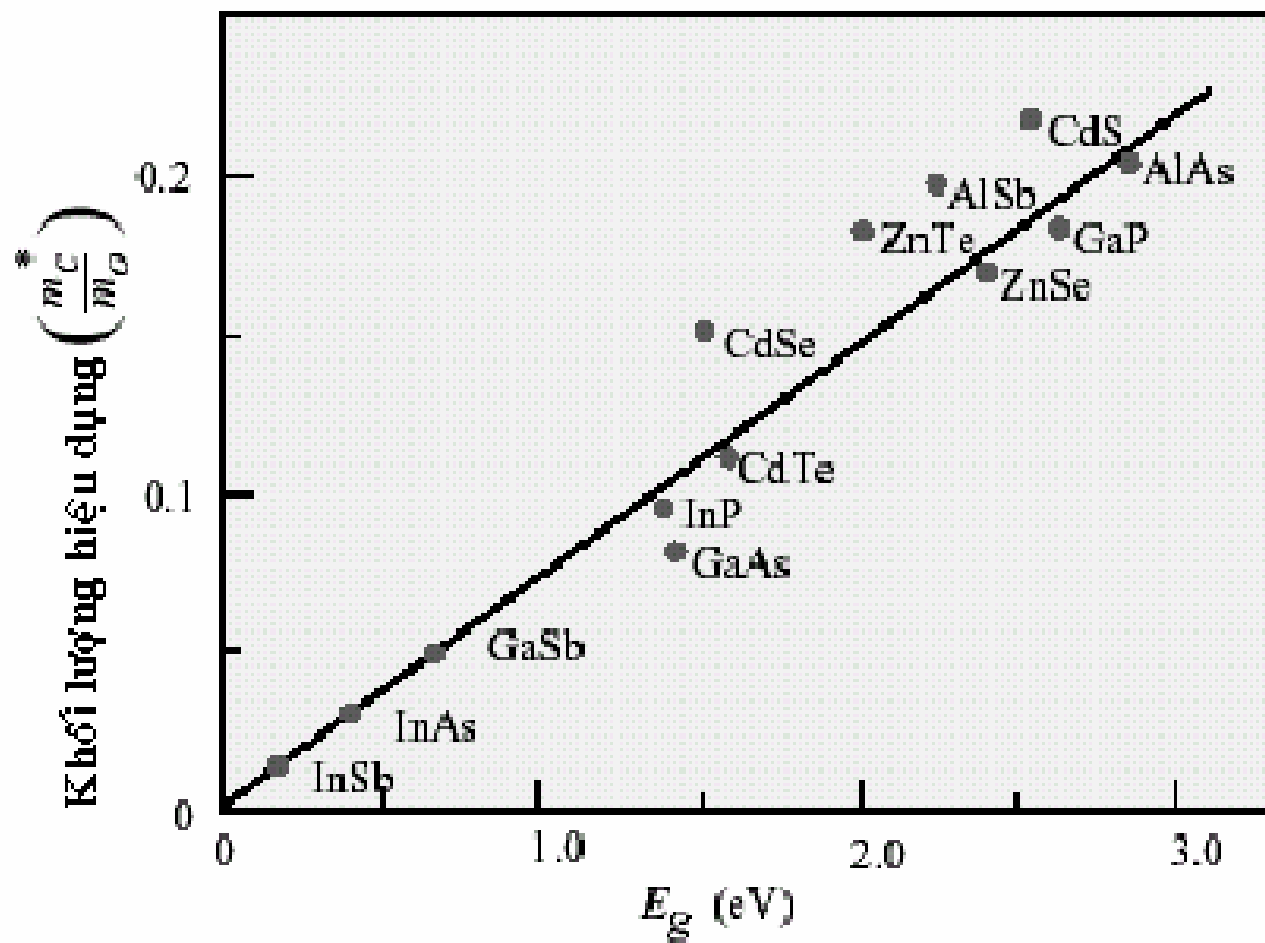
Trong trường hợp tinh thể không hoàn toàn đẳng hướng, năng lượng của electron gần điểm cực trị  $k_0$  có thể viết dưới dạng

$$E(k) - E(k_0) = \frac{\eta^2 (k_x - k_{0x})^2}{2m_1} + \frac{\eta^2 (k_y - k_{0y})^2}{2m_2} + \frac{\eta^2 (k_z - k_{0z})^2}{2m_3}$$

$m_1$ ,  $m_2$  và  $m_3$  là khối lượng hiệu dụng tương ứng dọc theo trục  $x$ ,  $y$  và  $z$ .

Khối lượng hiệu dụng của các hạt tải có thể xác định bằng thực nghiệm ( cộng hưởng cyclotron )

# Khối lượng hiệu dụng



## V. Lỗ trống

Mật độ dòng do  $n$  electron có trong vùng hóa trị

$$j_j = -e \sum_s v_s \rho_s$$

trong đó tổng được lấy theo mọi trạng thái có electron chiếm.

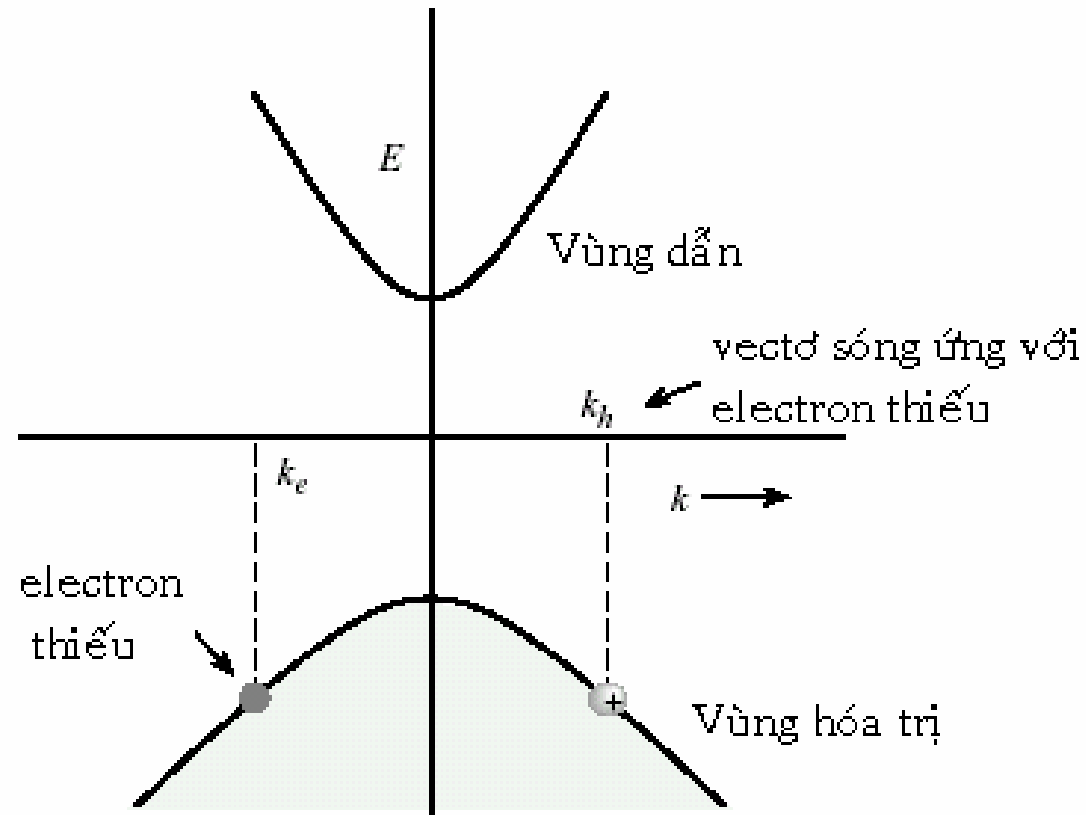
Nếu vùng hóa trị hoàn toàn đầy electron thì mật độ dòng tổng cộng bằng 0 vì khi nào cũng có 2 electron với vận tốc bằng và ngược chiều nhau.

Trong trường hợp vùng hóa trị hoàn toàn đầy electron trừ một mức  $i$  còn trống thì

$$j_j = -e \sum_{s \neq i} v_s \rho_s = -e \sum_{\text{mọi } s} v_s \rho_s + e v_i \rho_i$$

Tập thể electron ở trong vùng hóa trị chỉ còn một mức trống có tác dụng dẫn điện như một hạt tích điện dương : *lỗ trống*.

# Lỗ trống





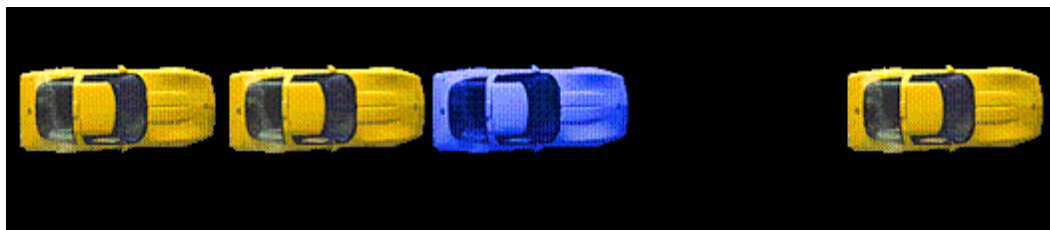
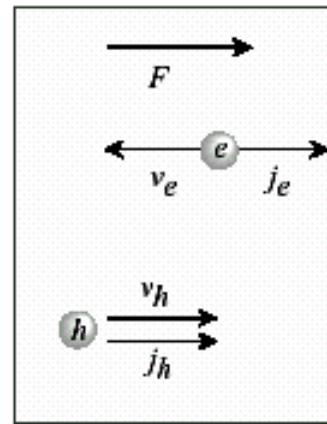
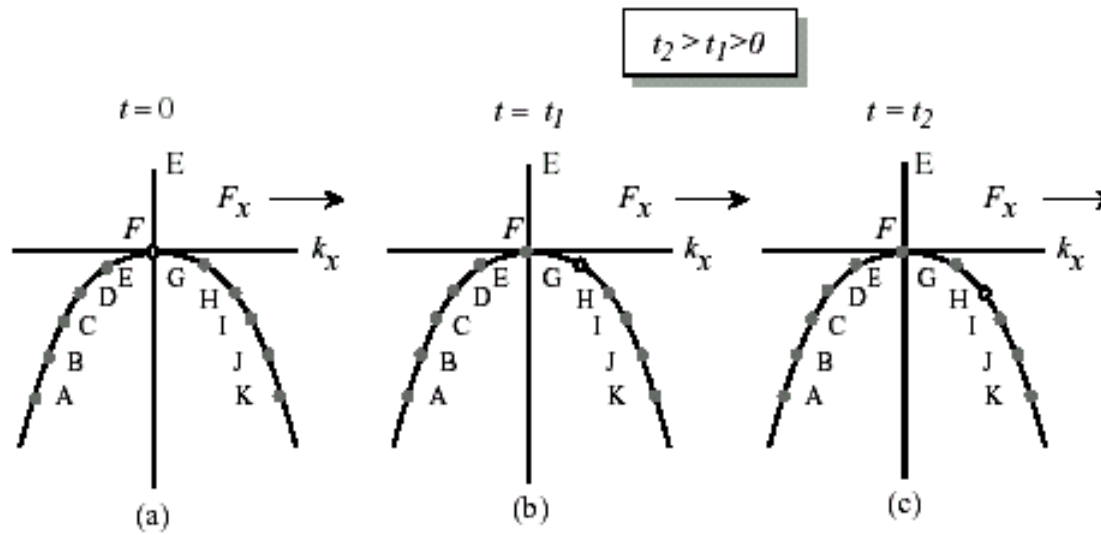
# Lỗ trống

- Nếu vùng hóa trị đã hoàn toàn đầy thì khi tác dụng ngoại lực  $F$  lên hệ, gia tốc tổng cộng của các electron trong vùng đó bằng 0 .
- Gia tốc của tập thể electron trong một vùng hoàn toàn đầy trừ một mức trống :

$$a = \eta \frac{d}{dt} \sum_{s \neq i} \frac{\hbar k_s}{m^*(k_s)} \rho = \eta \frac{d}{dt} \sum_{m \neq i, s} \frac{\hbar k_s}{m^*(k_s)} \rho - \eta \frac{d}{dt} \frac{\hbar k_i}{m^*(k_i)} \rho = - \frac{F}{m^*(k_i)} \rho$$

Tập hợp các electron đó được gia tốc như khi hệ chỉ có một hạt ( lỗ trống ) với vectơ sóng  $k_i$  và với khối lượng hiệu dụng bằng và ngược dấu với khối lượng hiệu dụng của electron khuyết .

# Lỗ trống

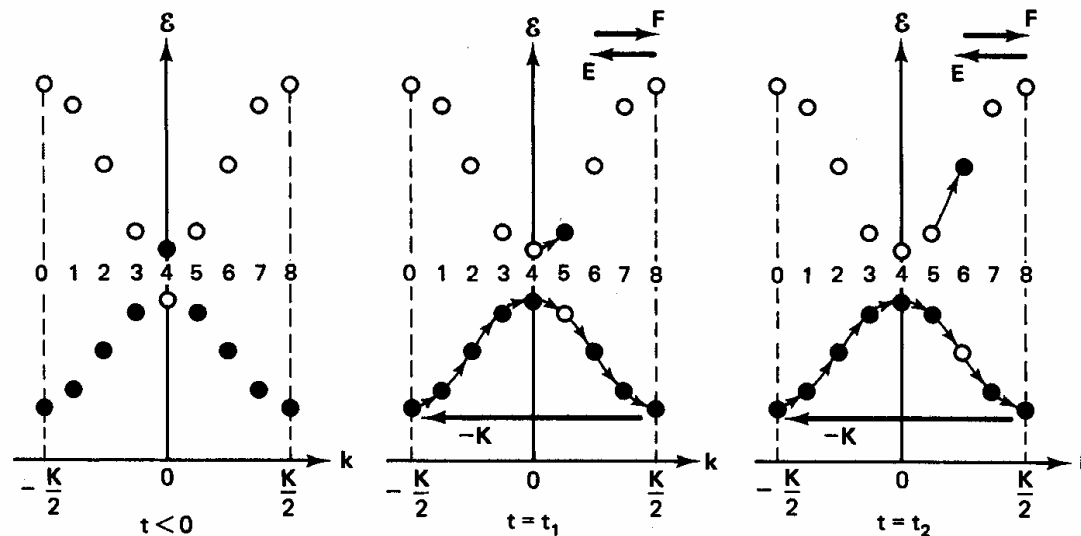


# Lỗ trống

Các lỗ trống xuất hiện ở các đỉnh của vùng năng lượng. Ở đó khối lượng hiệu dụng của electron là âm: lỗ trống có khối lượng hiệu dụng dương.

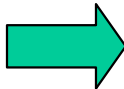
Năng lượng của lỗ trống được tính theo chiều ngược với chiều của electron

Lỗ trống có spin = 1/2 và tuân theo các phương trình chuyển động như electron.



## VI. Phân biệt các chất bán dẫn điện, kim loại và điện môi dựa vào cấu trúc vùng năng lượng

- Dòng điện là dòng chuyển động có hướng của các hạt mang điện dưới tác dụng của điện trường ngoài. Vận tốc của tập thể electron dưới tác dụng của điện trường ngoài phải có thành phần khác 0 dọc theo phương của điện trường .
- Trong một vùng hoàn toàn đầy electron , các electron chỉ có thể thay đổi vị trí cho nhau và dọc theo một chiều nào đó, vectơ vận tốc tổng cộng bằng 0.
- Khi đặt điện trường lên tinh thể , electron có thể thu được năng lượng khi chuyển động trong trường đó. Năng lượng mà electron thu được trên quãng đường bay tự do  $\Lambda$  bằng  $eE\Lambda$ . Trên thực tế  $eE\Lambda \ll E_g$ .

 năng lượng mà electron thu được trong điện trường ngoài không đủ để cho nó nhảy qua vùng cấm lên vùng dẫn.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpo.com

## **muốn dẫn điện tốt, chất phải có vùng năng lượng chứa đầy electron .**

- Năng lượng dao động nhiệt của mạng tinh thể có thể cung cấp năng lượng cho electron nhảy từ một vùng đầy lên vùng trống ở trên.

Ở một nhiệt độ  $T$  nào đó, động năng trung bình của các nguyên tử bằng  $3kT/2$  ( khoảng  $0,037 \text{ eV}$  ) ở nhiệt độ phòng. Trên thực tế bao giờ cũng có các nguyên tử có năng lượng rất lớn hơn giá trị trung bình đó. Theo phân bố Boltzmann, xác suất để nguyên tử dao động có năng lượng bằng  $E$  tỷ lệ với  $\exp(-E_g/kT)$  . Các nguyên tử , khi va chạm với các electron , nhường cho chúng một phần hay toàn bộ năng lượng của mình. Nếu năng lượng đó bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm  $E_g$  thì electron có thể nhảy lên vùng trên.

Với những điều vừa nói, dựa vào cấu trúc vùng năng lượng của một chất ta có thể biết chất đó dẫn điện hay cách điện.

## 1. Kim loại

*Chất có vùng hóa trị chỉ đầy một phần hay đã đầy hoàn toàn nhưng có một phần trùng với vùng nằm ở trên .*

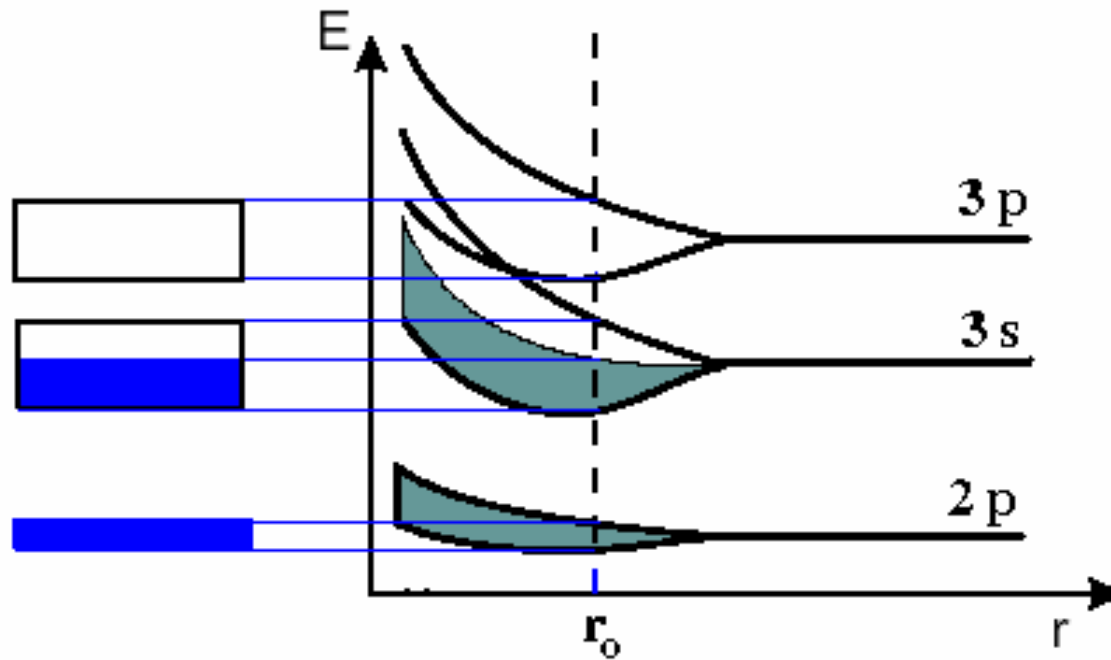
Dưới tác dụng của điện trường ngoài, các electron có thể chuyển động dễ dàng trong phạm vi của vùng hóa trị.

**Ví dụ .** Các kim loại kiềm : Li, Na, K, Rb và Cs .

Các electron hóa trị trong các kim loại này nằm ở trạng thái  $ns$ . Khi tạo thành tinh thể chất rắn, các vùng năng lượng trừ vùng hóa trị, đều hoàn toàn đầy electron . Vùng hóa trị ( hình thành từ mức  $ns$  ) có  $2N$  trạng thái nhưng chỉ có  $N$  electron : vùng hóa trị chỉ đầy một nửa.

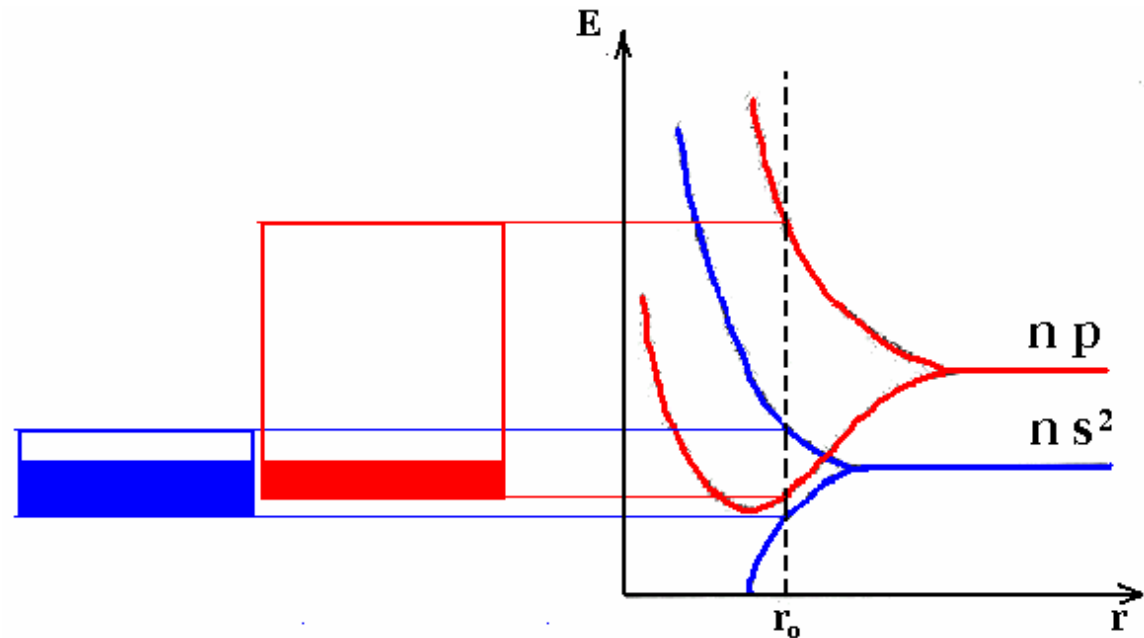
Các kim loại kiềm dẫn điện tốt.

# Kim loại kiềm



## Kim loại kiềm thổ

Các kim loại kiềm thổ có hai electron hóa trị nằm ở trạng thái ns.

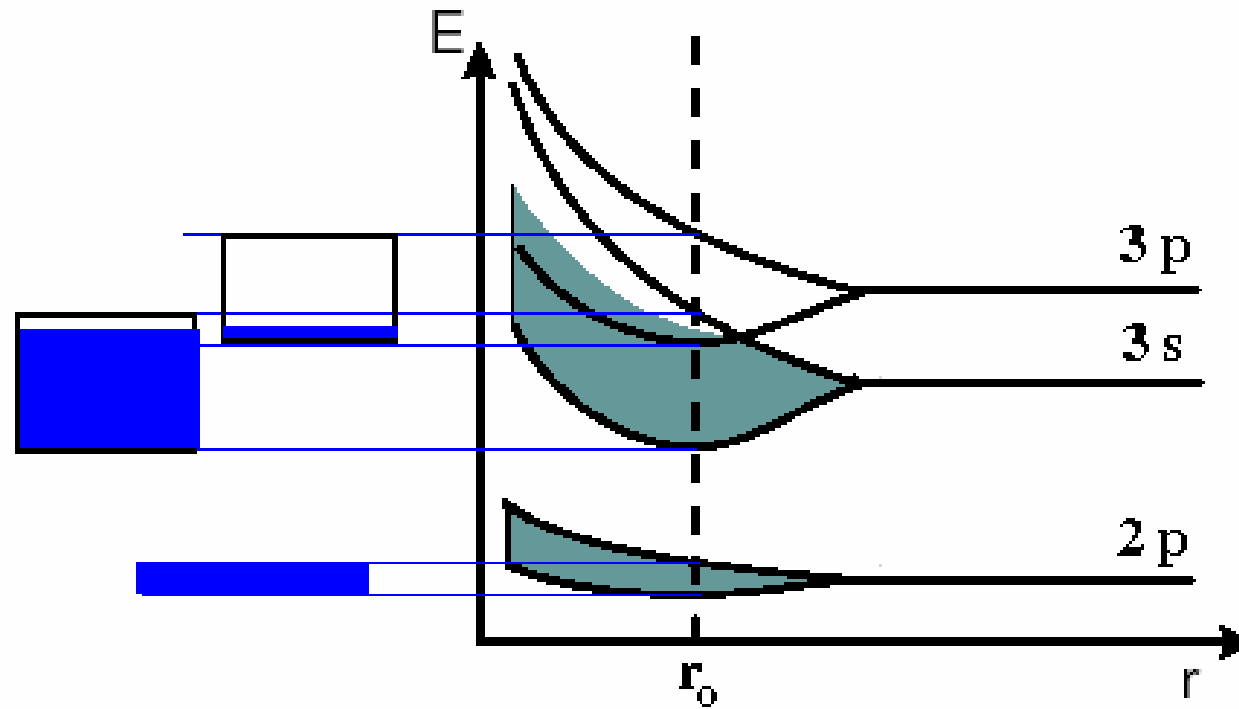
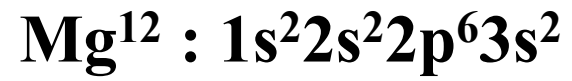


Khi hình thành tinh thể, vùng ns và np phủ nhau một phần. Nhờ đó, các electron nằm ở các mức cao của vùng ns chiếm các mức thấp của vùng np cho đến khi cả hai vùng chứa electron đến một mức ngang nhau.

Cả hai vùng này đều có electron và còn nhiều mức trống. Kim loại kiềm thổ dẫn điện tốt.



# Kim loại kiềm thổ



*Chất có vùng hóa trị chứa đầy electron và trên đó là vùng cấm năng lượng có độ rộng bằng  $E_g$ .*

Ở nhiệt độ 0 K chất này hoàn toàn không dẫn điện vì năng lượng mà electron thu được trong điện trường ngoài và dao động nhiệt không đủ để vượt qua vùng cấm.


Ở một nhiệt độ T nào đó, xác suất để electron có năng lượng bằng  $E_g$  tỷ lệ với  $\exp(-E_g / kT)$ . Như vậy, bao giờ cũng có một số electron có năng lượng nhiệt đủ để nhảy lên vùng năng lượng nằm ở bên trên còn rất nhiều mức trống.

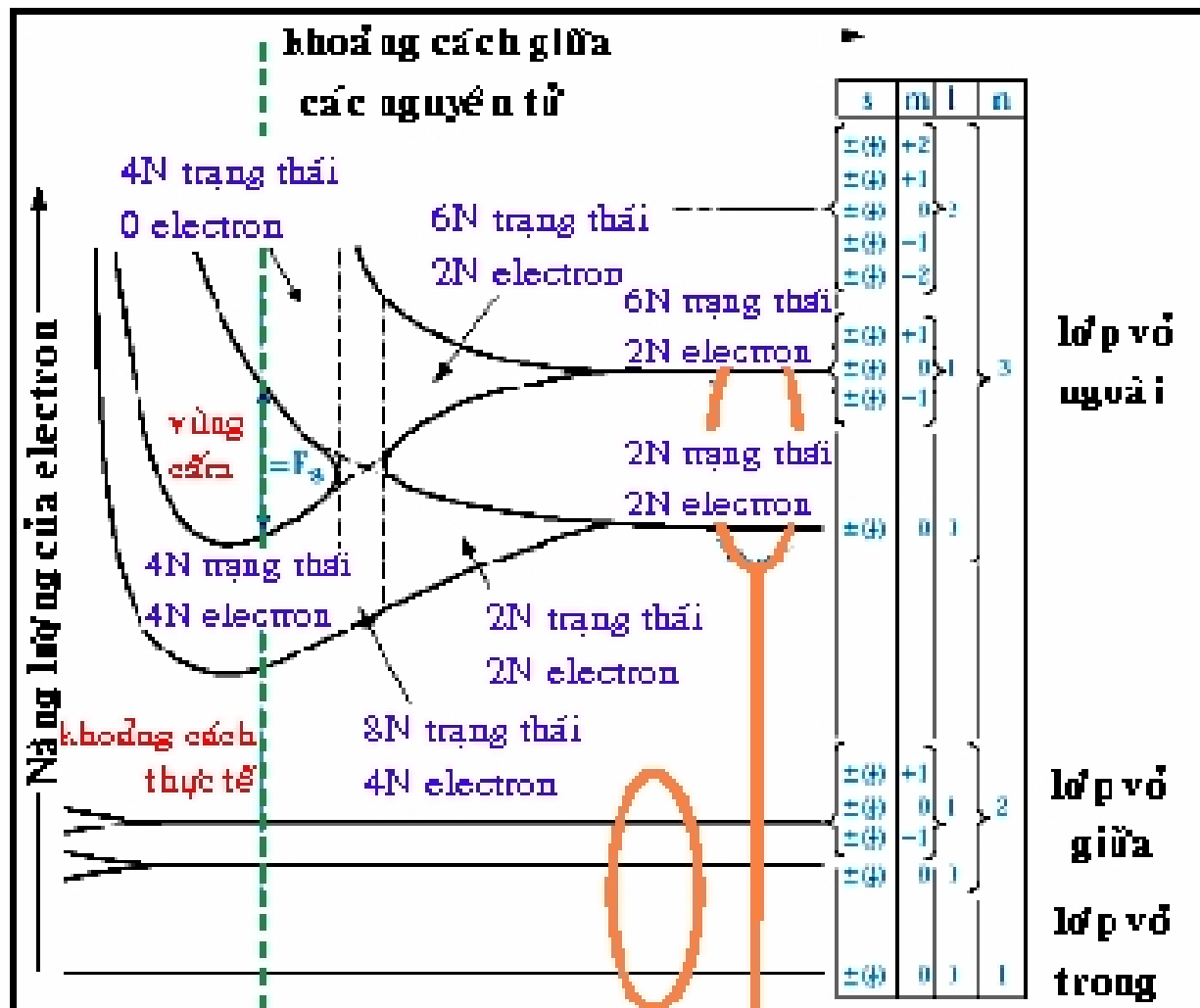
■ Nếu  $E_g$  khá lớn và ở nhiệt độ không quá cao thì số electron nhảy được lên vùng trên không đáng kể và chất như vậy trên thực tế là một chất không dẫn điện.

Thường quy ước : **chất có cấu trúc vùng với  $E_g \geq 3 \text{ eV}$  là chất cách điện.**

■ Nếu  $E_g < 3 \text{ eV}$  , khi nhiệt độ không quá thấp thì số electron có đủ năng lượng để vượt qua vùng cấm khá nhiều. Số electron từ vùng hóa trị nhảy lên vùng trên ( được gọi là *vùng dẫn* ) trong một đơn vị thời gian bằng  $A \exp(-E_g / kT)$  với A là một hệ số tỷ lệ không phụ thuộc nhiệt độ. Mỗi electron nhảy được lên vùng dẫn để lại một lỗ trống ở trong vùng hóa trị. Đồng thời với sự nhảy lên vùng năng lượng cao hơn của electron là quá trình nhảy ngược trở lại vùng hóa trị ( quá trình tái hợp electron -lỗ trống ) . Tốc độ của quá trình này tỷ lệ với nồng độ n của electron có trong vùng dẫn và nồng độ p của lỗ trống có trong vùng hóa trị , nghĩa là bằng  $\gamma.n.p$  với  $\gamma$  là hệ số tỷ lệ .

Trong trạng thái cân bằng động  $A \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = \gamma.n.p = \gamma n^2$  ( vì  $n = p$  ).


$$n = \sqrt{\frac{A}{\gamma}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

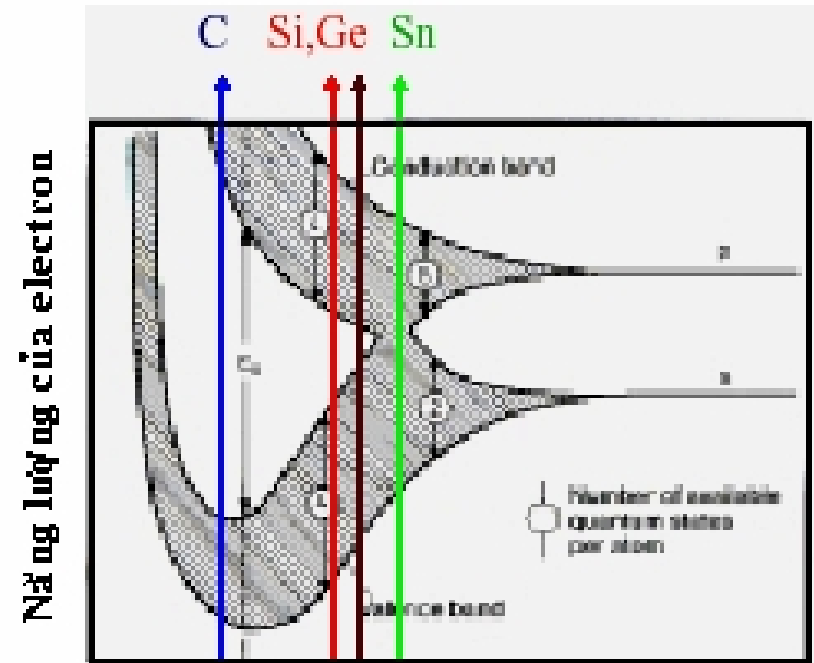


Si có 14 electron :

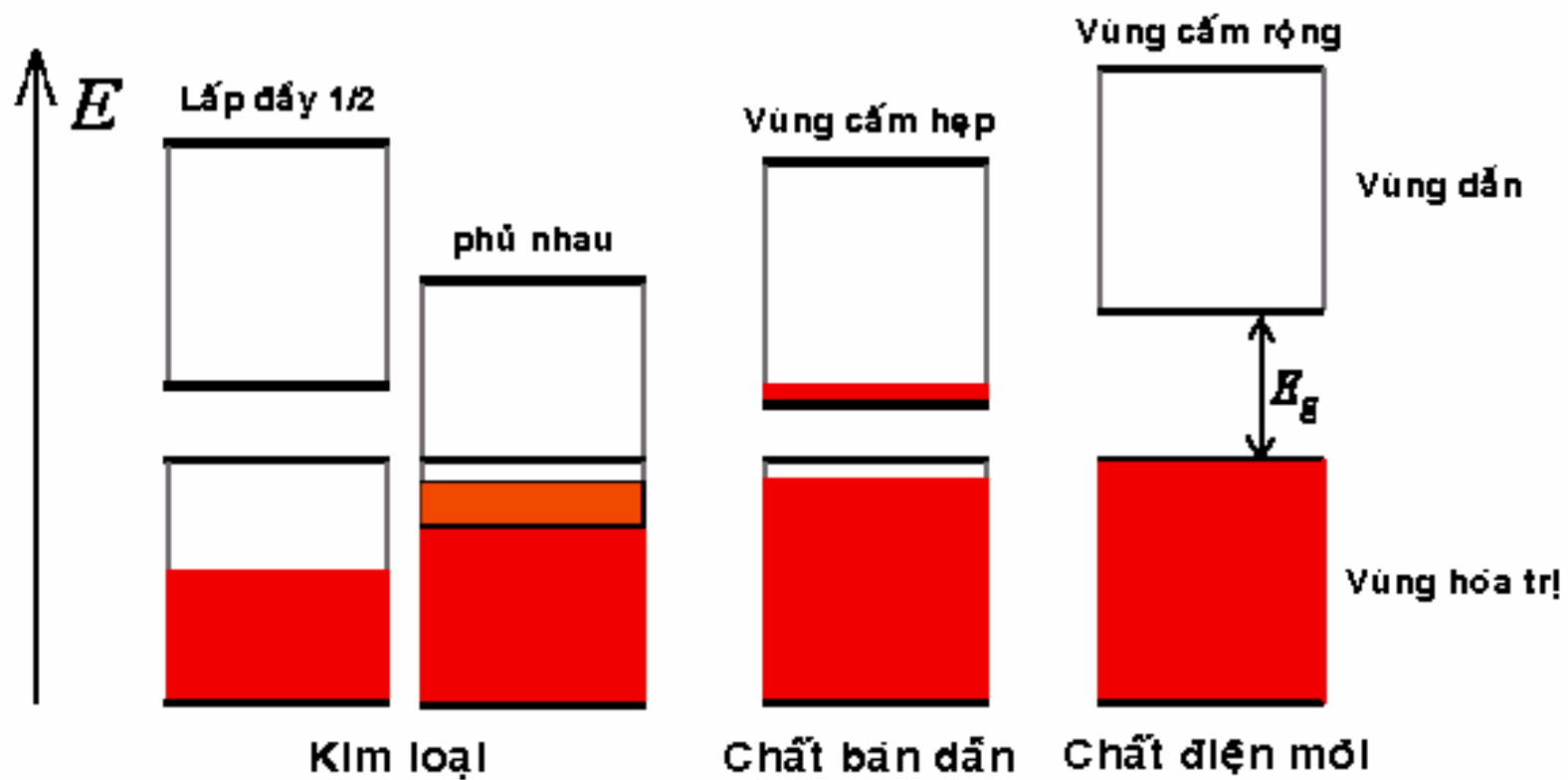
\* 10 trên các mức đầy 1s, 2s và 2p

\* 4 trên các mức 3s và 3p

Nguyên tố	a ( nm)	$E_g$
C (kim cương)	0,356	5 eV
Si	0,543	1,1 eV
Ge	0,566	0,7 eV
Thiếc	0,646	



Khoảng cách giữa 2 nguyên tử



# Thành công và hạn chế của lý thuyết vùng đơn giản

- • Giải thích được tại sao chất rắn là chất dẫn điện, chất bán dẫn hoặc chất cách điện.
- Thiết lập quan hệ giữa các tính chất của vật liệu và nguyên tử.
- Giải thích sự tồn tại của các hạt có điện tích dương ( lỗ trống ) và giải thích khái niệm khối lượng hiệu dụng.
- • Phép gần đúng một electron không thể tính đến các hiệu ứng tập thể như hiện tượng sắt từ và siêu dẫn và sự chuyển pha do năng lượng toàn phần của electron.

## *Bài 7*

# Các chất bán dẫn điện

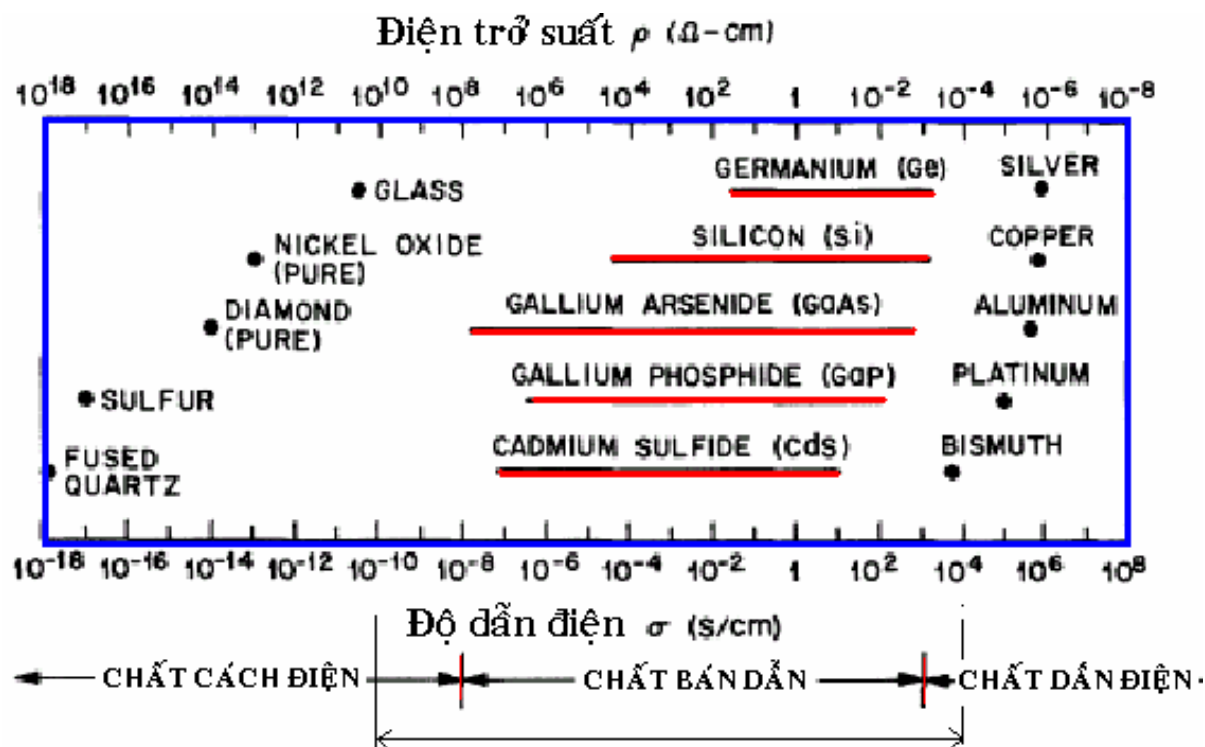
Nuôi đơn tinh thể Ge



# I. Các chất bán dẫn điện

## Định nghĩa

- Chất bán dẫn là các chất có độ dẫn điện  $\sigma$  nằm trong khoảng từ  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (điện môi) đến  $10^4 \div 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (kim loại)



- $\sigma$  của chất bán dẫn *phụ thuộc nhiều vào các yếu tố bên ngoài* như nhiệt độ, áp suất, điện trường, từ trường, tạp chất ...

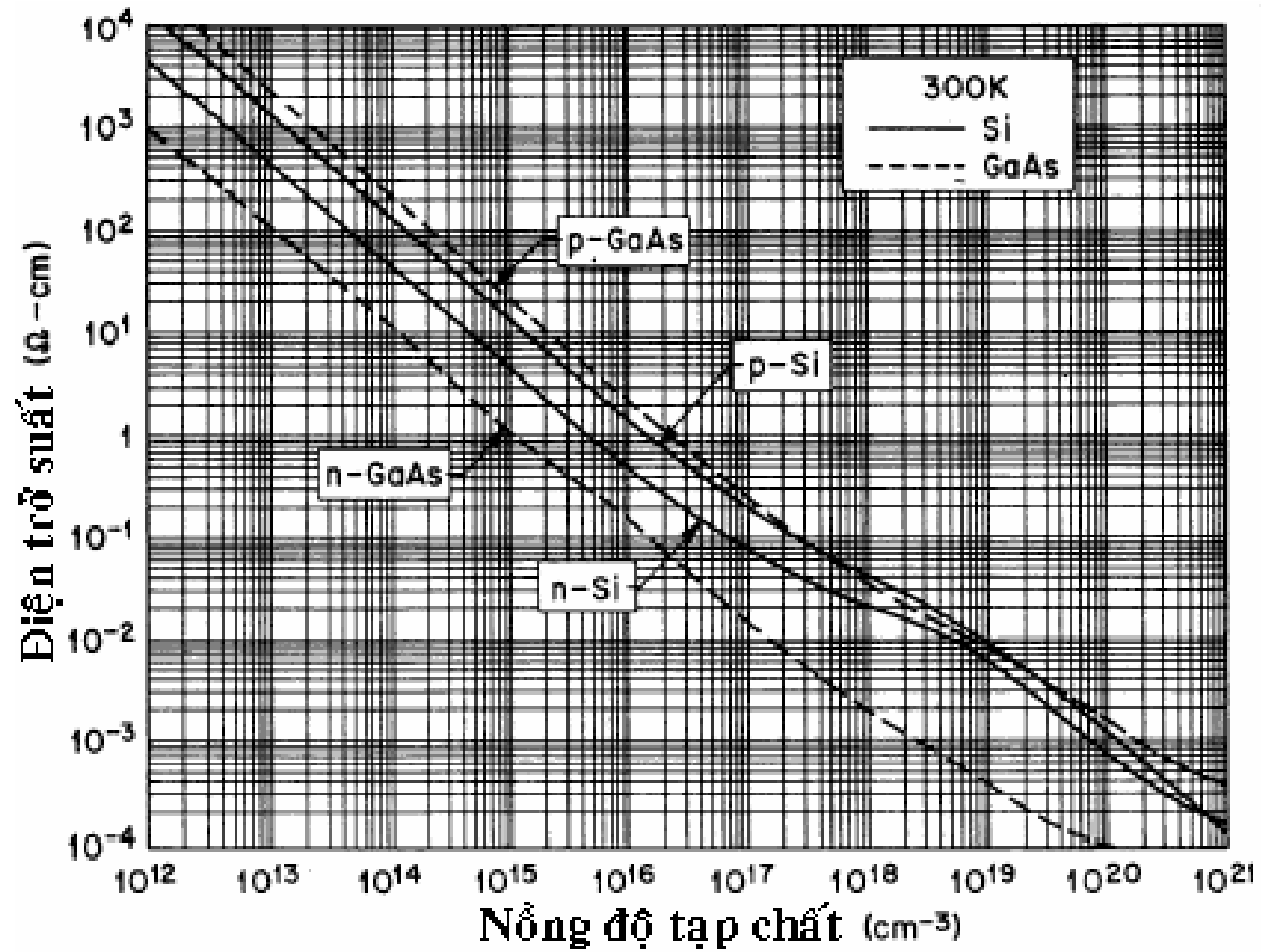
## Tạp chất làm thay đổi rất nhiều độ dẫn điện của các chất bán dẫn

Pha tạp chất Bo vào tinh thể Si theo tỷ lệ 1 :  $10^5$  làm tăng độ dẫn điện của Si lên 1000 lần ở nhiệt độ phòng.

Sự phụ thuộc của điện trở suất  $\rho$  ( $\Omega\text{cm}$ ) của Si và GaAs vào nồng độ tạp chất ở 300K

Nồng độ tạp chất ( $\text{cm}^{-3}$ )	Si		GaAs	
	N	P	N	P
$n_i$	$2 \cdot 10^5$		$7 \cdot 10^7$	
$10^{14}$	40	180	12	160
$10^{15}$	4,5	12	0,9	22
$10^{16}$	0,6	1,8	0,2	2,3
$10^{17}$	0,1	0,3	$9 \cdot 10^{-3}$	0,3
$10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
$10^{19}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

## Sự phụ thuộc của điện trở suất vào nồng độ tạp chất



## Sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ

- **Kim loại** : Điện trở suất phụ thuộc nhiệt độ gần như tuyến tính

$$\rho_T = \rho_o [1 + \alpha_T (T - T_o)]$$

với  $\rho_T$  = điện trở suất ở nhiệt độ T (°C)

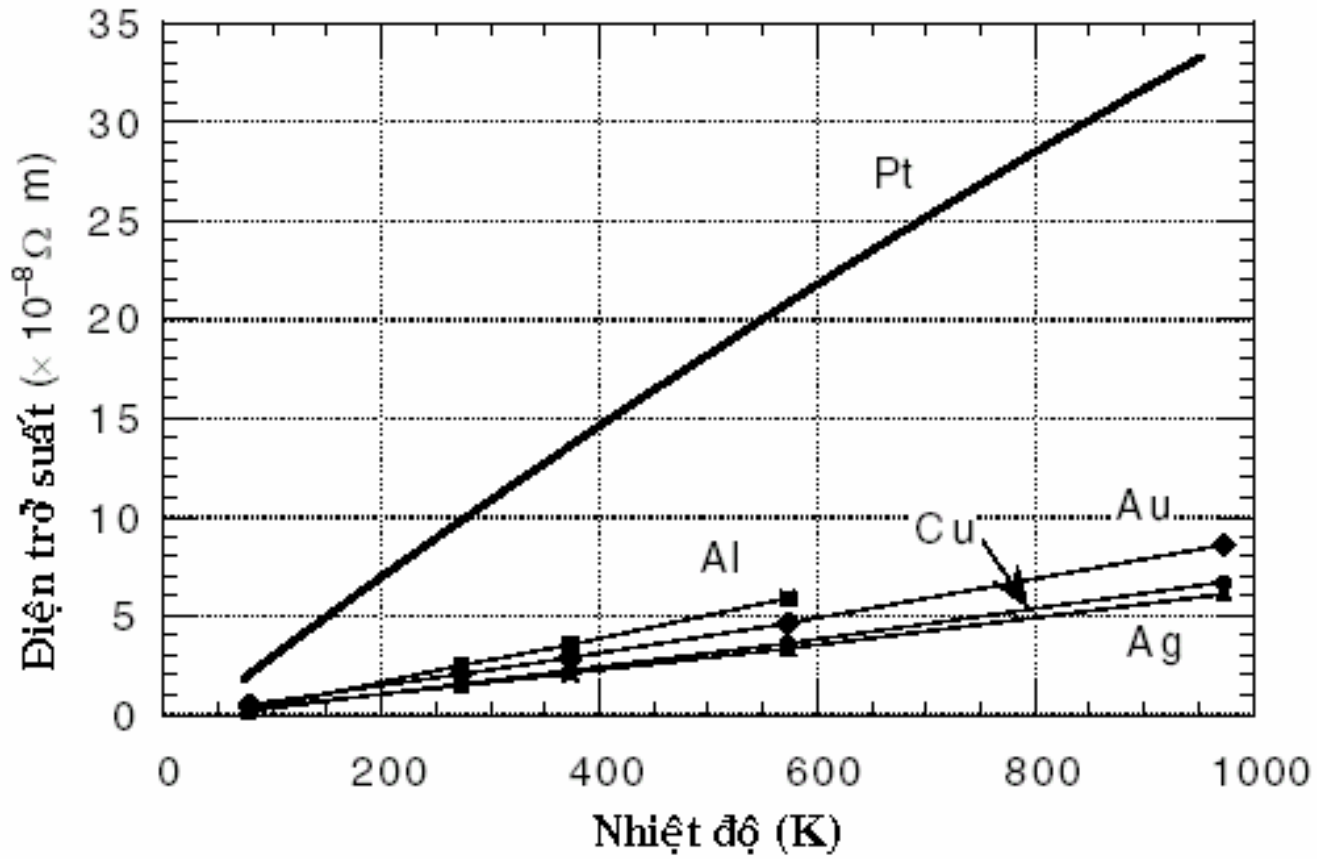
$\rho_o$  = điện trở suất ở một nhiệt độ tham chiếu nào đó

$T_o$  ( thường là 0 hoặc 20°C) và

$\alpha_T$  = hệ số nhiệt của điện trở suất.

- Sự biến thiên của điện trở theo nhiệt độ

$$R_T = R_o [1 + \alpha_T (T - T_o)]$$



Vật liệu	Đ trở suất $\rho$ (ohm m)		Hệ số nhiệt trên độ C	Độ dẫn điện $\sigma$ $\times 10^7 / \Omega m$
Bạc	1,59	$\times 10^{-8}$	.0061	6,29
Đồng	1,68	$\times 10^{-8}$	.0068	5,95
Nhôm	2,65	$\times 10^{-8}$	.00429	3,77
Tungsten	5,6	$\times 10^{-8}$	.0045	1,79
Sắt	9,71	$\times 10^{-8}$	.00651	1,03
Bạch kim	10,6	$\times 10^{-8}$	.003927	0,943
Manganin	48,2	$\times 10^{-8}$	.000002	0,207
Chì	22	$\times 10^{-8}$	...	0,45
Thủy ngân	98	$\times 10^{-8}$	.0009	0,10

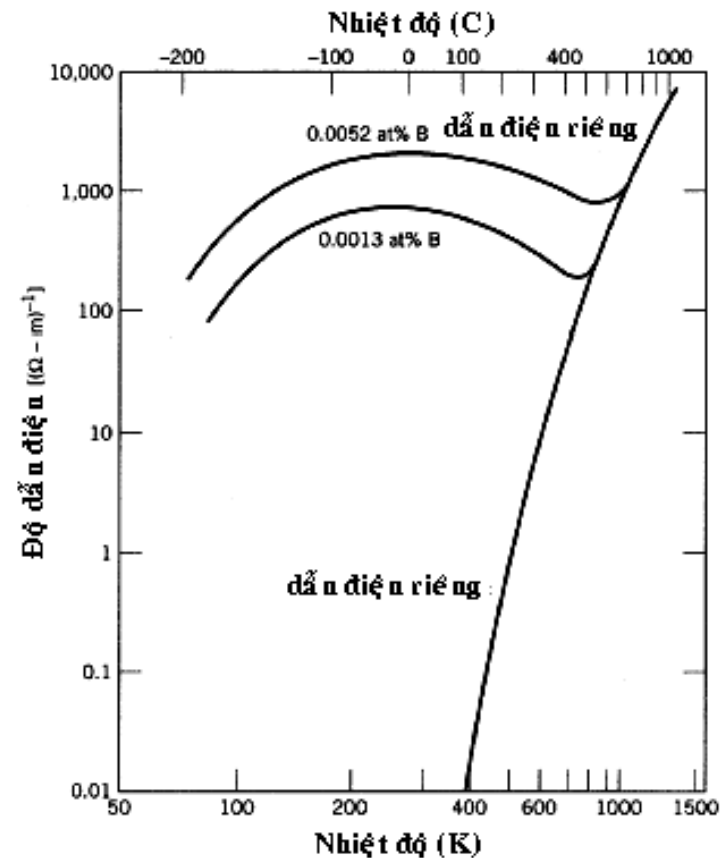
## Sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ

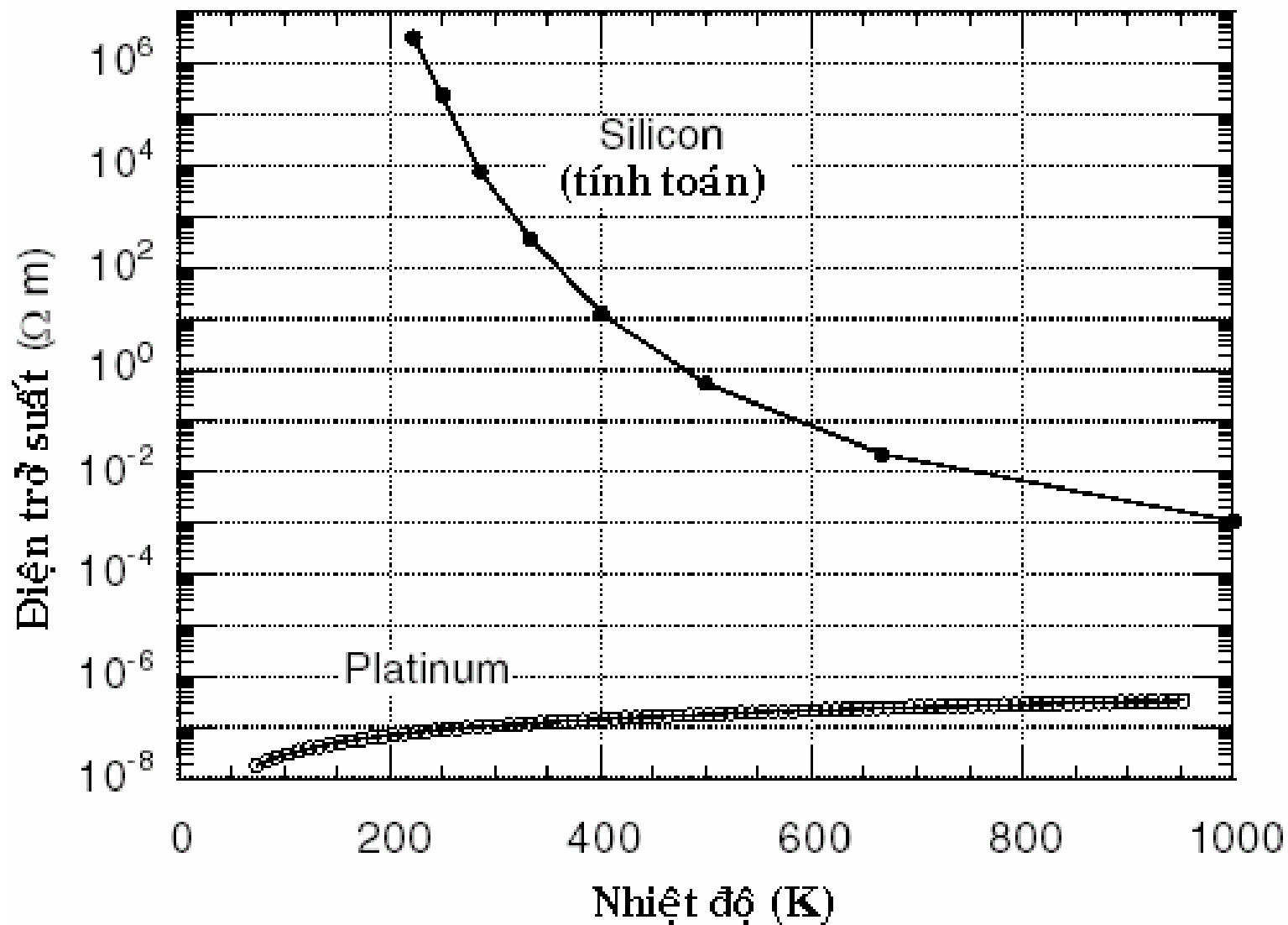
**Chất bán dẫn :**

Điện trở suất phụ thuộc nhiệt độ theo hàm mũ : giảm khi nhiệt độ tăng.

$$\rho_T = \rho_o \exp\left(\frac{A}{kT}\right)$$

$$\sigma_T = \sigma_o \exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$$







# Các chất bán dẫn nguyên tử

Chu kỳ	II	III	IV	V	VI
2		<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	
3	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
4	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
5	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
6	<b>Hg</b>		<b>Pb</b>		



Đơn tinh thể Si nuôi bằng  
kỹ thuật Czochralski của  
Hãng Wacker Silitronix  
Hikari Nhật bản.

Đường kính 300 mm, chiều  
dài hơn 1,2 m.

Đơn tinh thể Si đường kính 30 cm  
độ sạch 99,999999999%

# Các chất bán dẫn hợp chất

**Chất bán dẫn hợp chất (  $A^x B^{8-x}$  ) :**

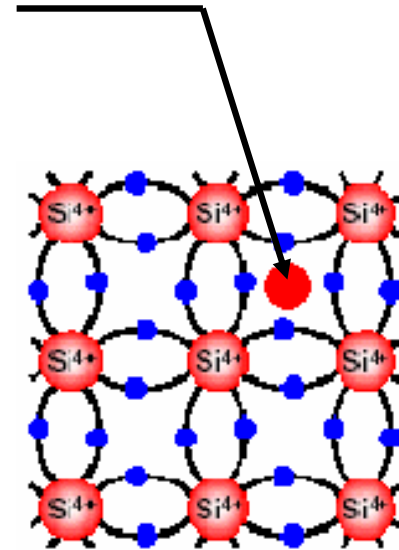
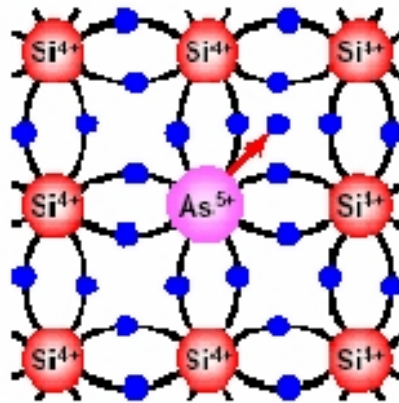
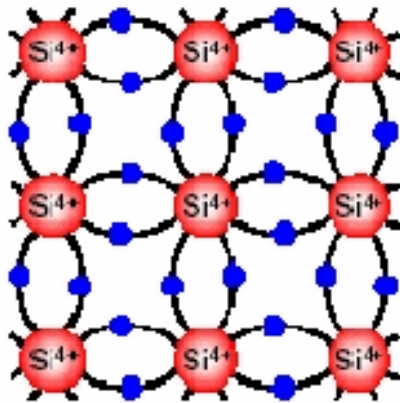
Nguyên tố	Hợp chất IV-IV	Hợp chất III-V	Hợp chất II-VI	Hợp chất IV-VI
Si	SiC	AlAs	CdS	PbS
Ge		AlSb	CdSe	PbTe
		BN	CdTe	
		GaAs	ZnS	
		GaP	ZnSe	
		GaSb	ZnTe	
		InAs		
		InP		
		InSb		

**Chất bán dẫn nhiều thành phần : AlGaAs, InGaAsN ,**

...

## II. Tạp chất trong các chất bán dẫn

- ❖ Tạp chất thay thế
- ❖ Tạp chất điền khich



# Tạp chất trong các chất bán dẫn :

## Tạp chất đô no và ac-xep-to

Chu kỳ	Nhóm					
	II	III	IV	V	VI	VII
2	Be	B	C	N	O	F
3	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	Ca Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Sr Cd	In	Sn	Sb	Te	I

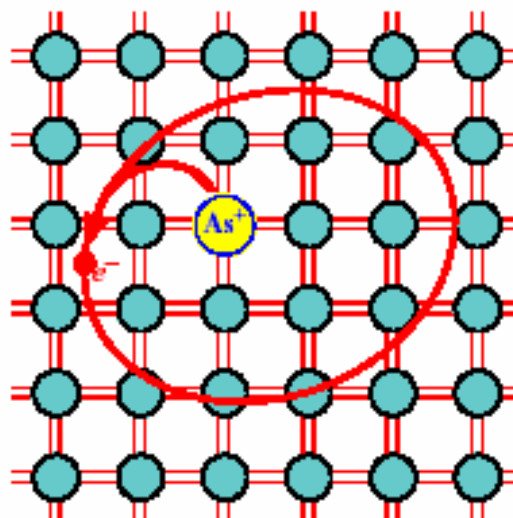
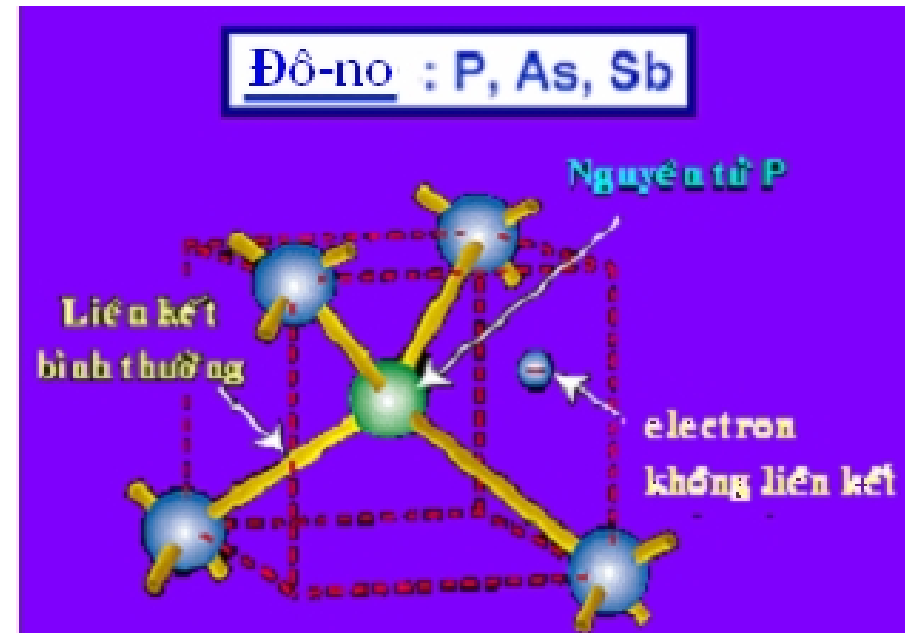
**Ac-xep-to**

**Đô-no**

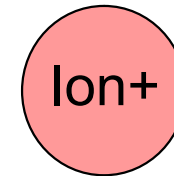
Simpdo PDF Merge and Split Unregistered Version - <http://www.simpdopdf.com>

# 1) Tập chất thuộc nhóm V trong chất bán dẫn nhóm IV

III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi



# Mô hình nguyên tử Hydro của Bohr



## Độ lớn của bán kính Bohr

Nguyên tử tương tự Hydrogen : Hàm sóng của trạng thái cơ bản là

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{1}{a_0} \right]^{3/2} \exp[-r / a_0]$$

Bán kính Bohr :  $a_0 = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$  xác định độ mở rộng về không gian của hàm sóng .

Nguyên tử Hydrogen : ( $\epsilon_r = 1$ )  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ .

## Năng lượng liên kết

$$E_H = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \eta)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} (eV)$$

$m_0$  - khối lượng của electron tự do

$e$  - điện tích của electron

$\epsilon_0$  - hằng số điện môi của chân không

$h$  - hằng số Planck

$n$  - số lượng tử chính

**Trong trạng thái cơ bản  $n = 1$  ,  $E_H = - 13,6$  eV**

## Năng lượng ion hóa tạp chất đô-no

$$E_i = -\frac{m_n e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \eta)^2}$$



# Năng lượng ion hóa tạp chất donor

$$E_i = -\frac{m_n e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \eta)^2} = -\frac{13,6}{n^2} \frac{m_n}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2}$$

Chất bán dẫn	E <sub>g</sub> (eV) ở 273 K	m*/m <sub>0</sub>		Hằng số điện môi
		Electron	Lỗ trống	
Ge	0,67	0,2	0,3	16
Si	1,14	0,33	0,5	12
InSb	0,16	0,013	0,6	18
InAs	0,33	0,02	0,4	14,5
InP	1,29	0,07	0,4	14
GaSb	0,67	0,047	0,5	15
GaAs	1,39	0,072	0,5	13

$$\mathbf{Ge} : m_n = 0,22 m_o \quad \epsilon_r = 16$$

$$E_i = 0,01 \text{ eV}$$

$$\mathbf{Si} : m_n = 0,33 m_o \quad \epsilon_r = 12$$

$$E_i = 0,031 \text{ eV}$$

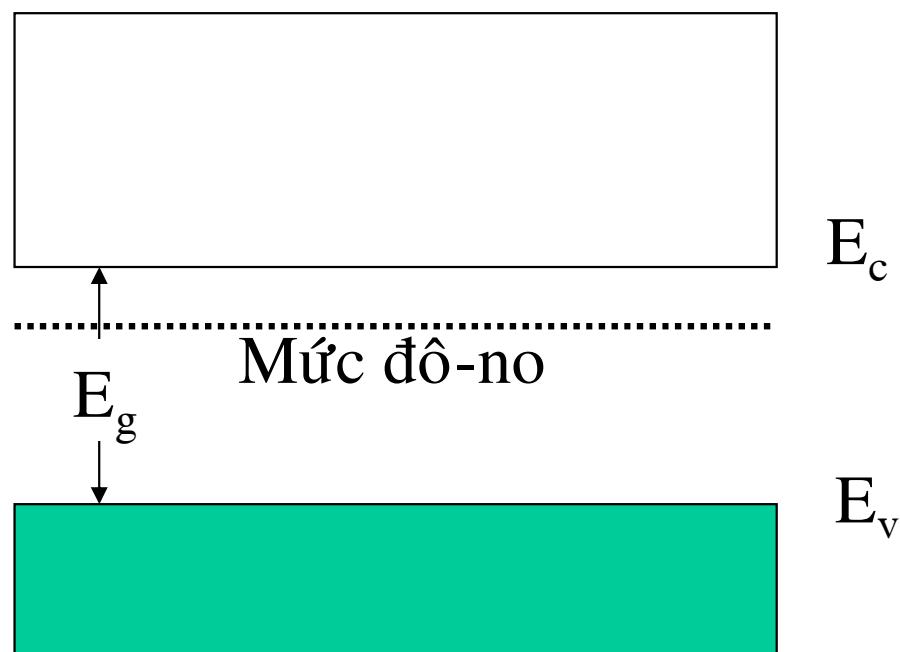
Với phép gần đúng đã dùng, năng lượng ion hóa như nhau cho mọi nguyên tử tạp chất thuộc nhóm V.

Trên thực tế, năng lượng đó có khác nhau với các tạp chất khác nhau, nhưng sự sai khác đó không lớn lắm.

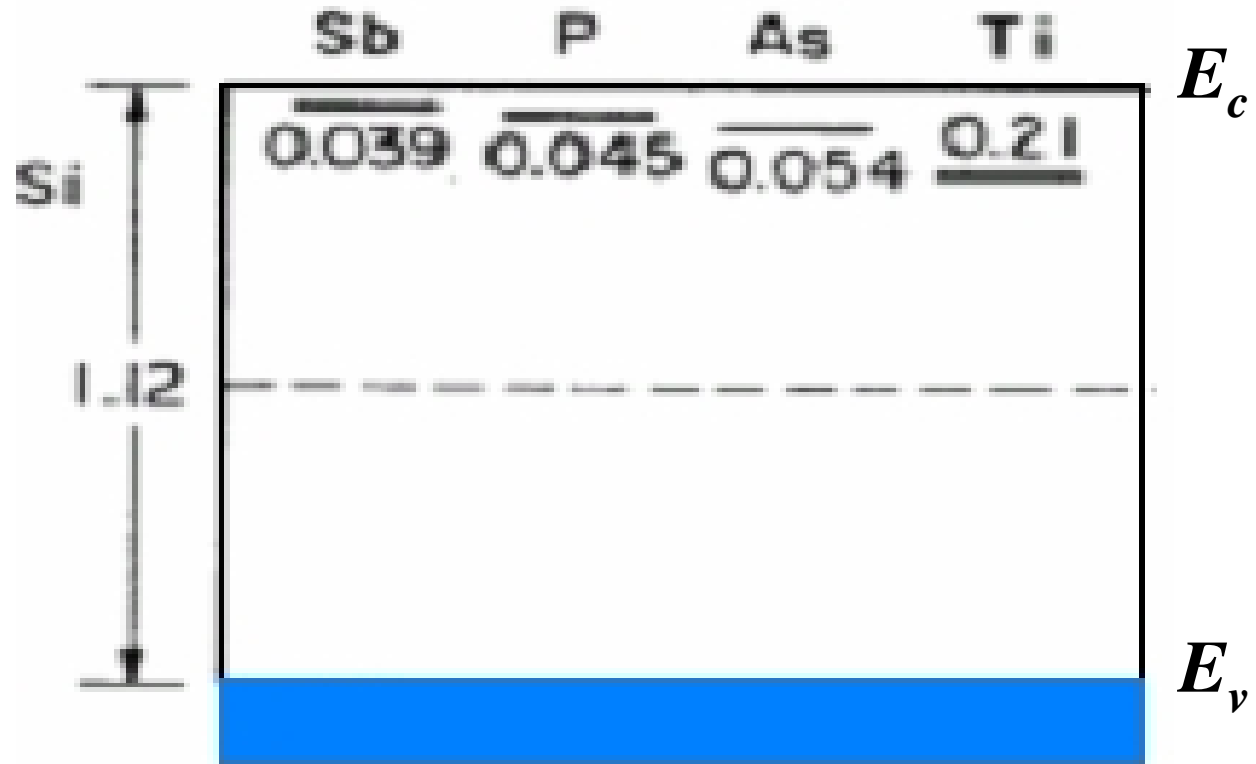
## Sự xuất hiện các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm

Khi đưa các nguyên tử tạp chất thuộc nhóm V vào Ge hay Si, trong vùng cấm xuất hiện các mức năng lượng nằm không xa đáy của vùng dẫn.

Tạp chất có thể cung cấp điện tử dẫn điện : *tạp chất đô-no* và mức tạp chất được gọi là *mức đô-no*.



# Mức năng lượng tạp chất đô-no

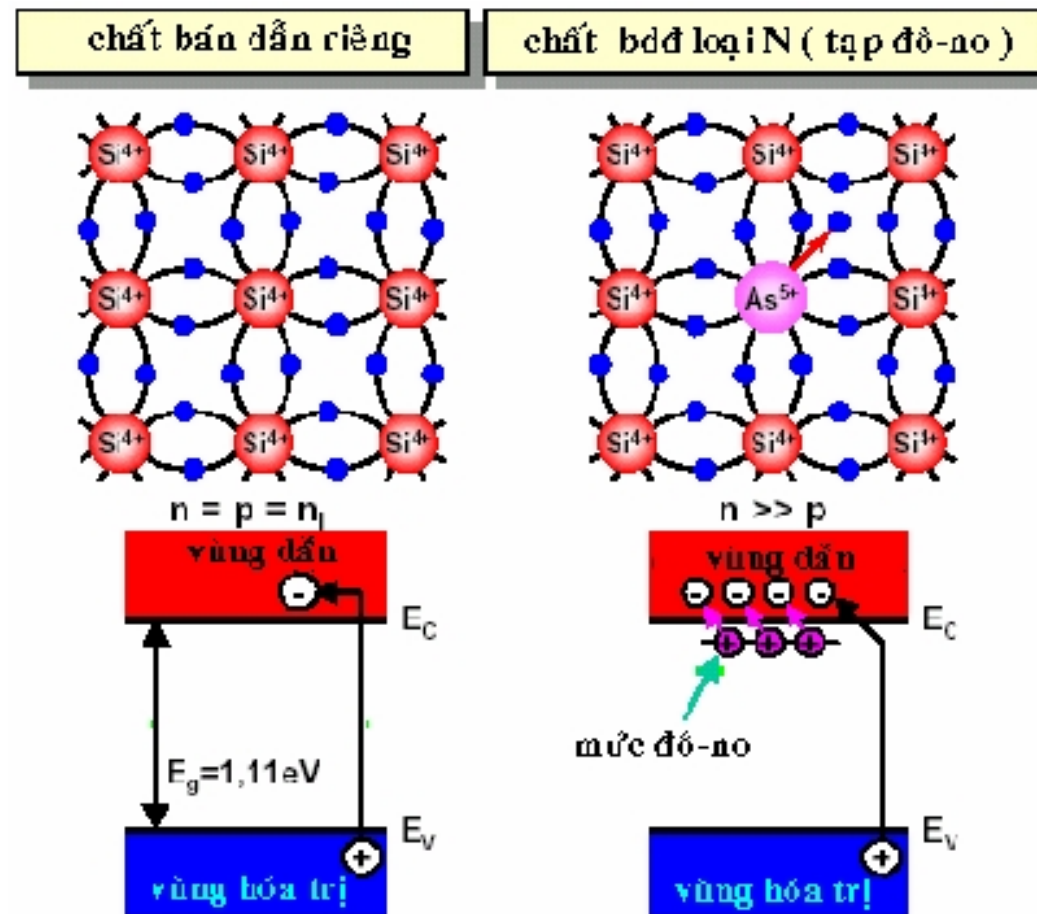


# Chất bán dẫn loại N : chất bán dẫn có chứa tạp chất đônô.

$$n \gg p$$

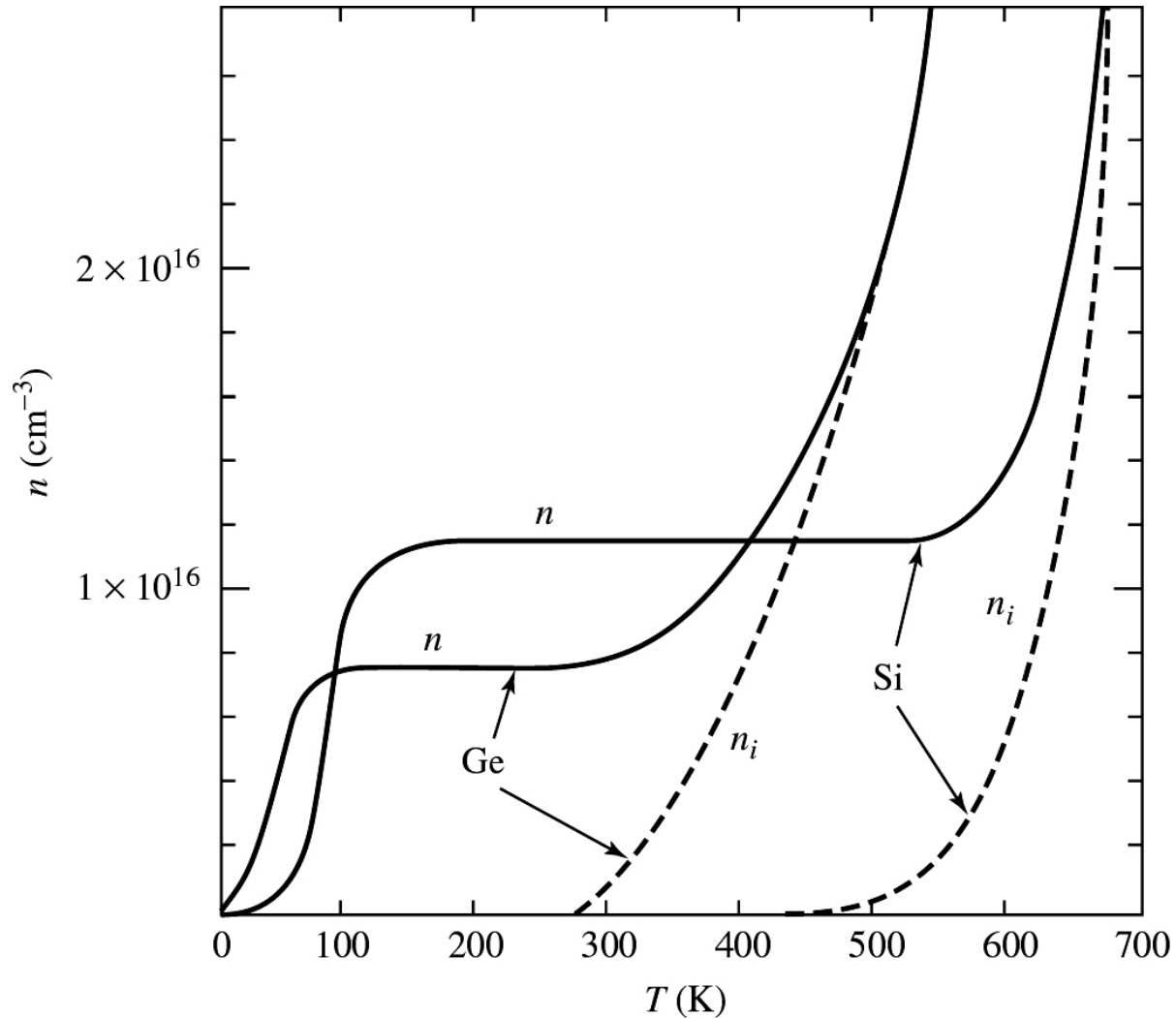
Hạt tải điện cơ bản : electron

Hạt tải điện không cơ bản : lỗ trống



# Sự phụ thuộc của nồng độ electron dẫn vào nhiệt độ

Simple PDF Merge and Split Software for Windows | <http://www.simplepdf.com>



**Silicon** chứa  $1,15 \times 10^{16}$  nguyên tử As /  $\text{cm}^3$

**Germanium** chứa  $7,5 \times 10^{15}$  nguyên tử As /  $\text{cm}^3$

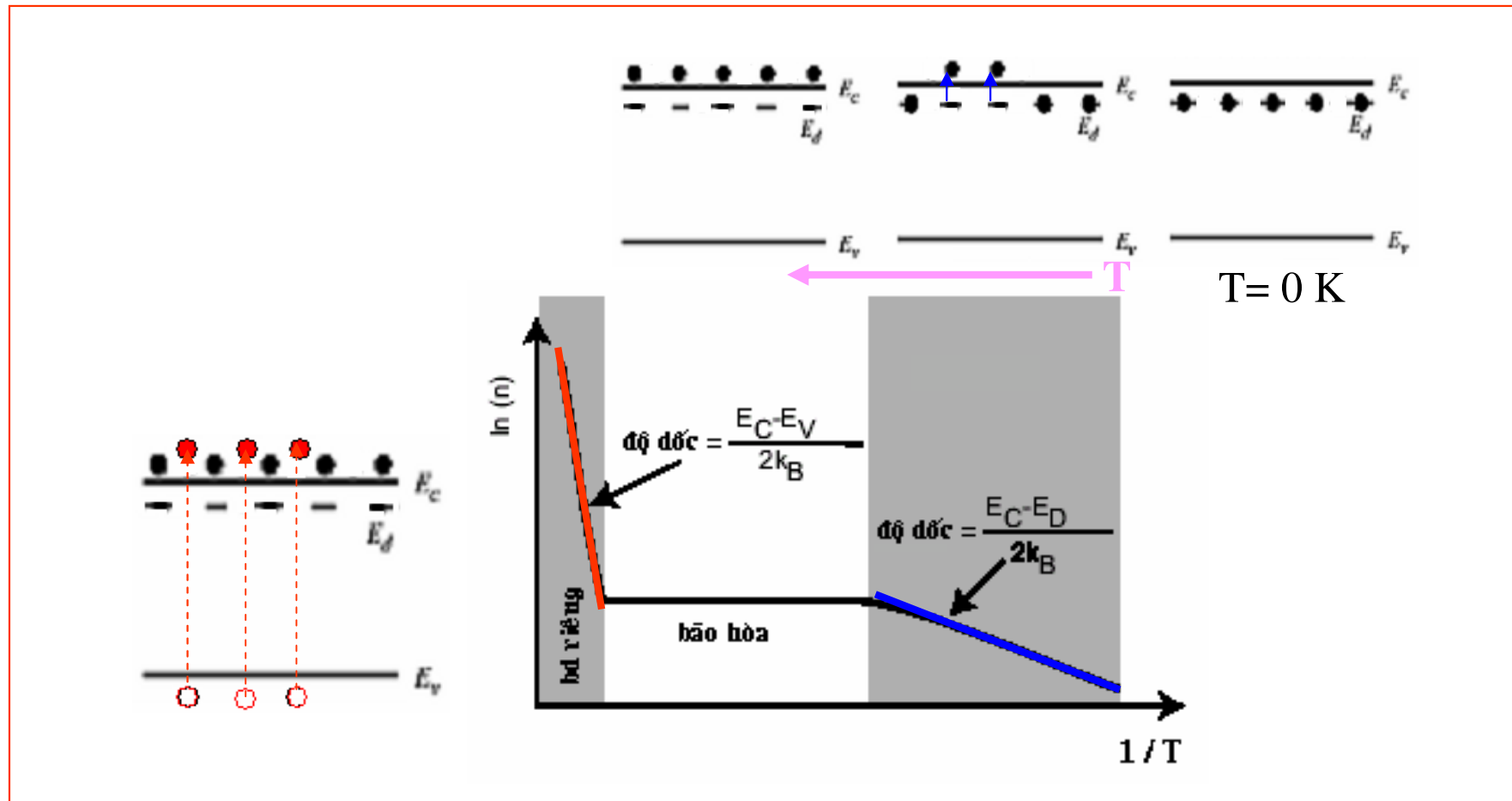
# Sự phụ thuộc của nồng độ electron dẫn vào nhiệt độ

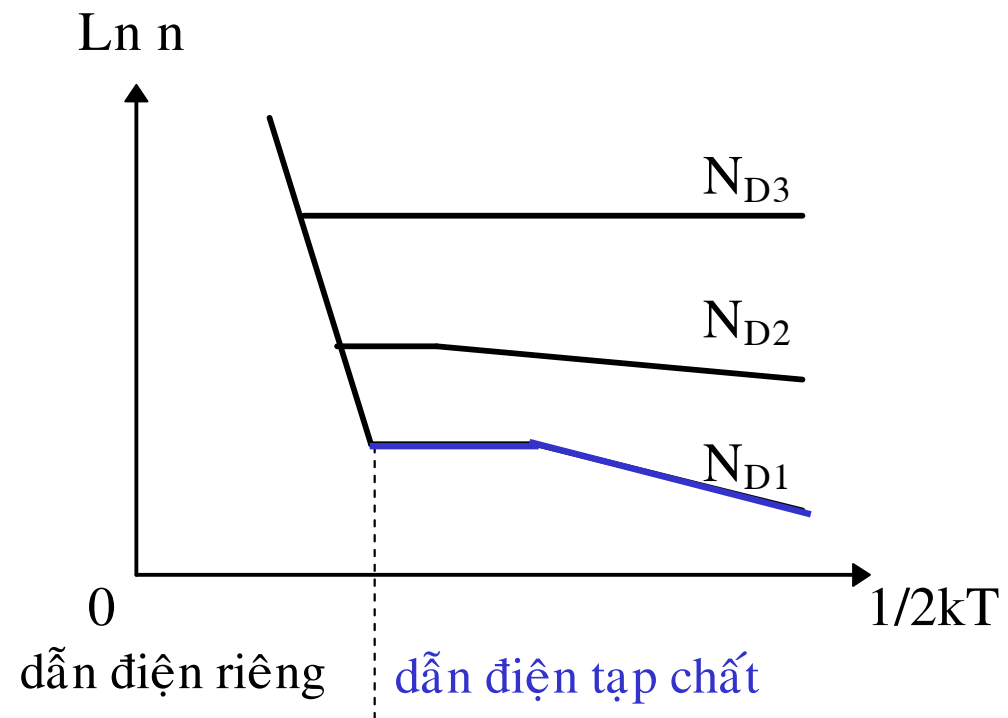
miền dẫn điện tạp chất

$$n \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right)$$

miền dẫn điện riêng

$$n \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$



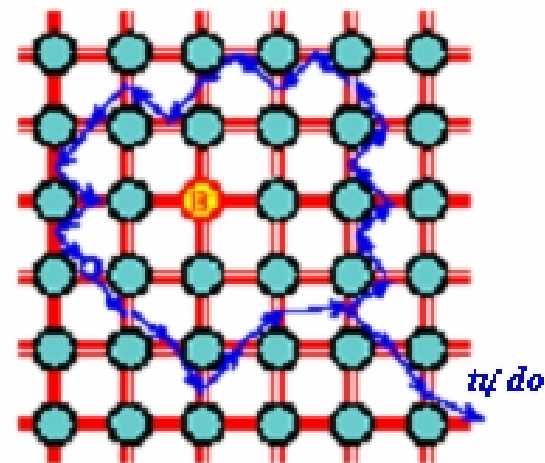
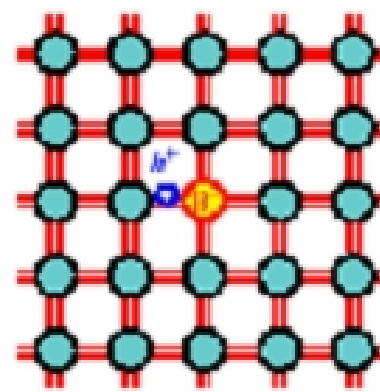




2) Tập chất thuộc nhóm III trong chất bán dẫn nhóm IV



III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

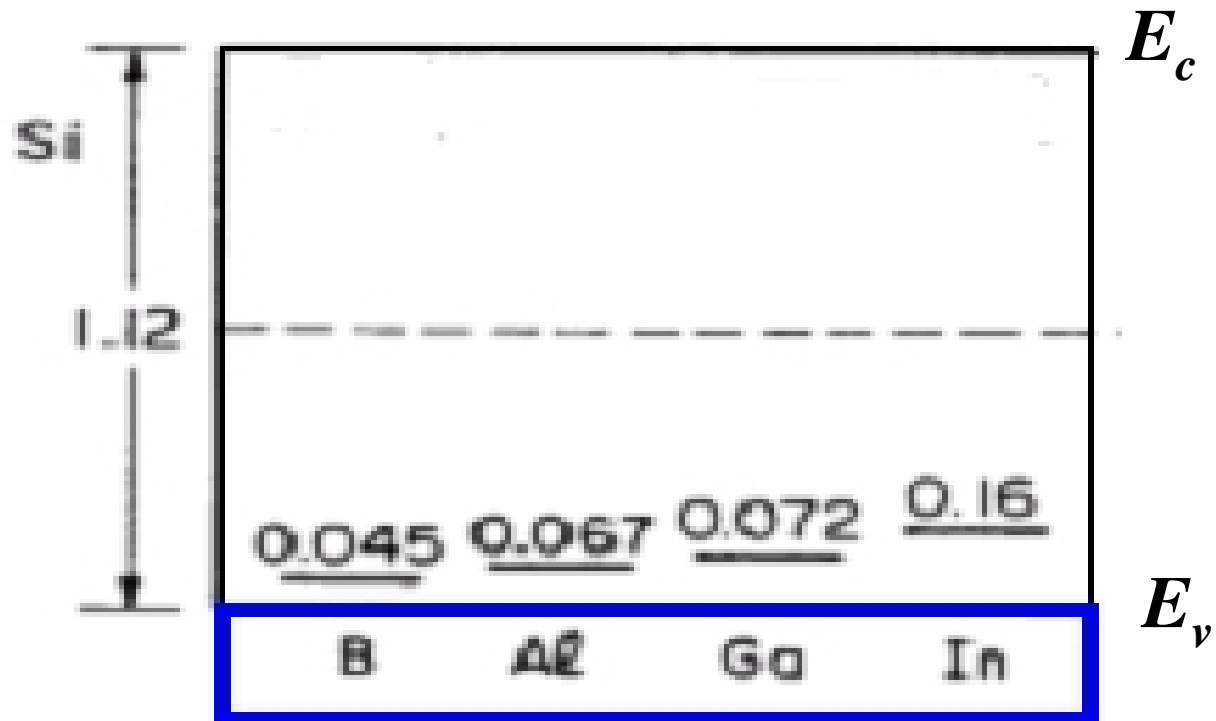


## Sự xuất hiện các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm

Khi đưa các nguyên tử tạp chất thuộc nhóm III vào Ge hay Si, trong vùng cấm xuất hiện các mức năng lượng nằm không xa đỉnh vùng hóa trị .

Tạp chất có thể cung cấp lỗ trống dẫn điện : *tạp chất ac-xep-to* và mức tạp chất được gọi là *mức ac-xep-to* .



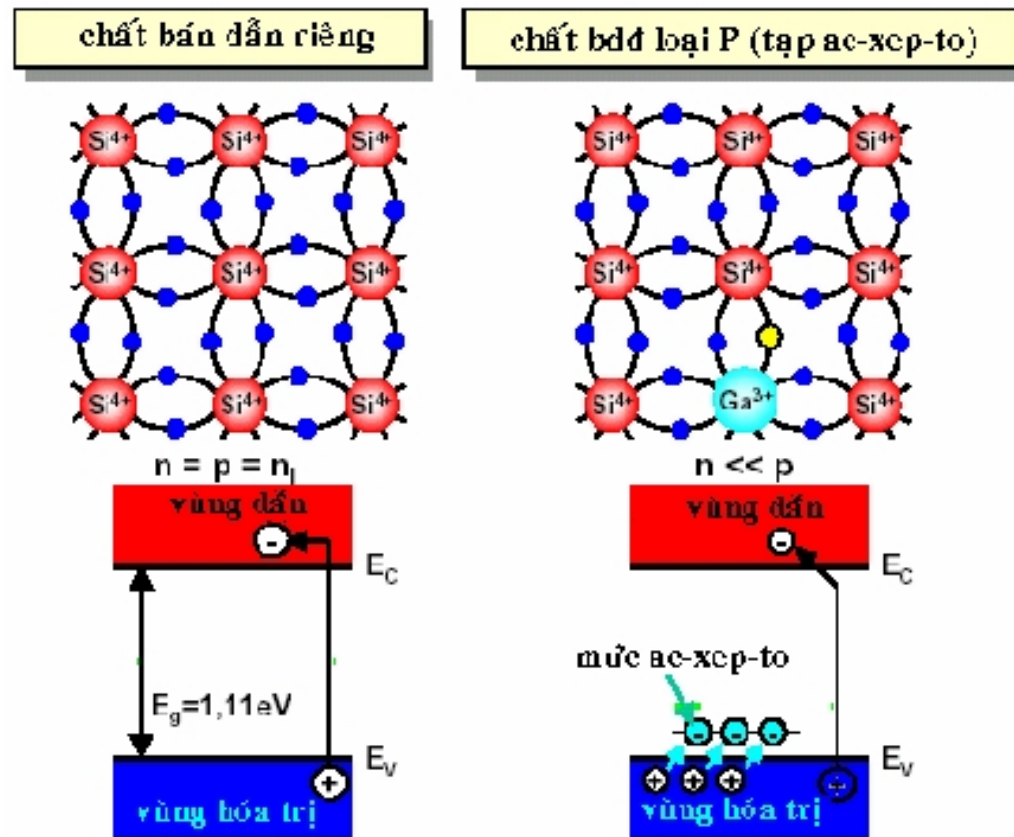


# Chất bán dẫn loại P : chất bán dẫn có chứa tạp chất ac-xep-to.

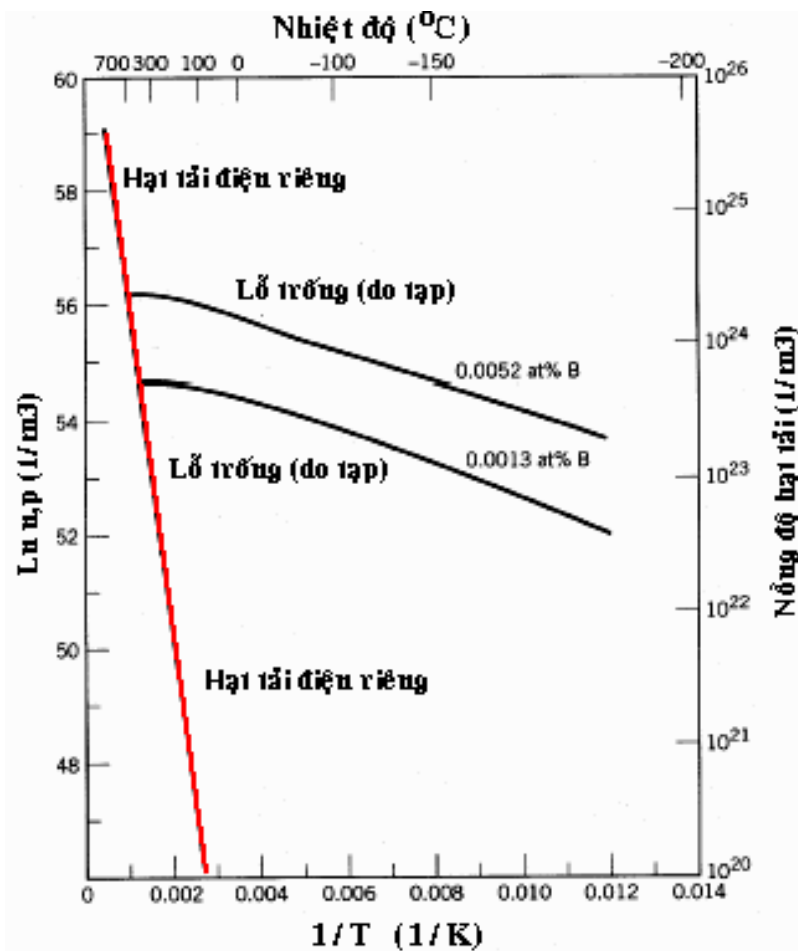
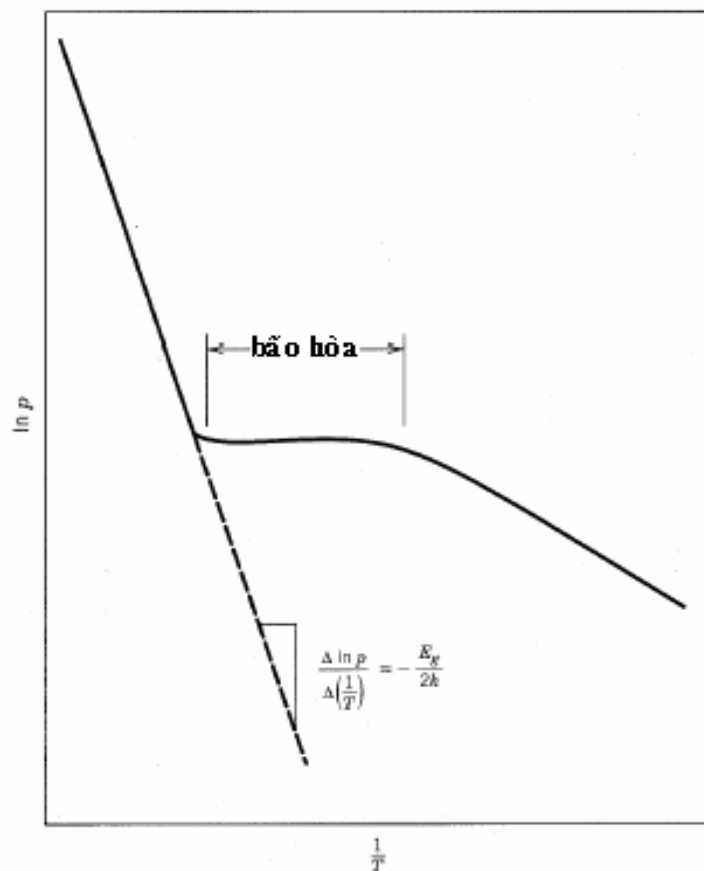
$$p \gg n$$

Hạt tải điện cơ bản : lỗ trống

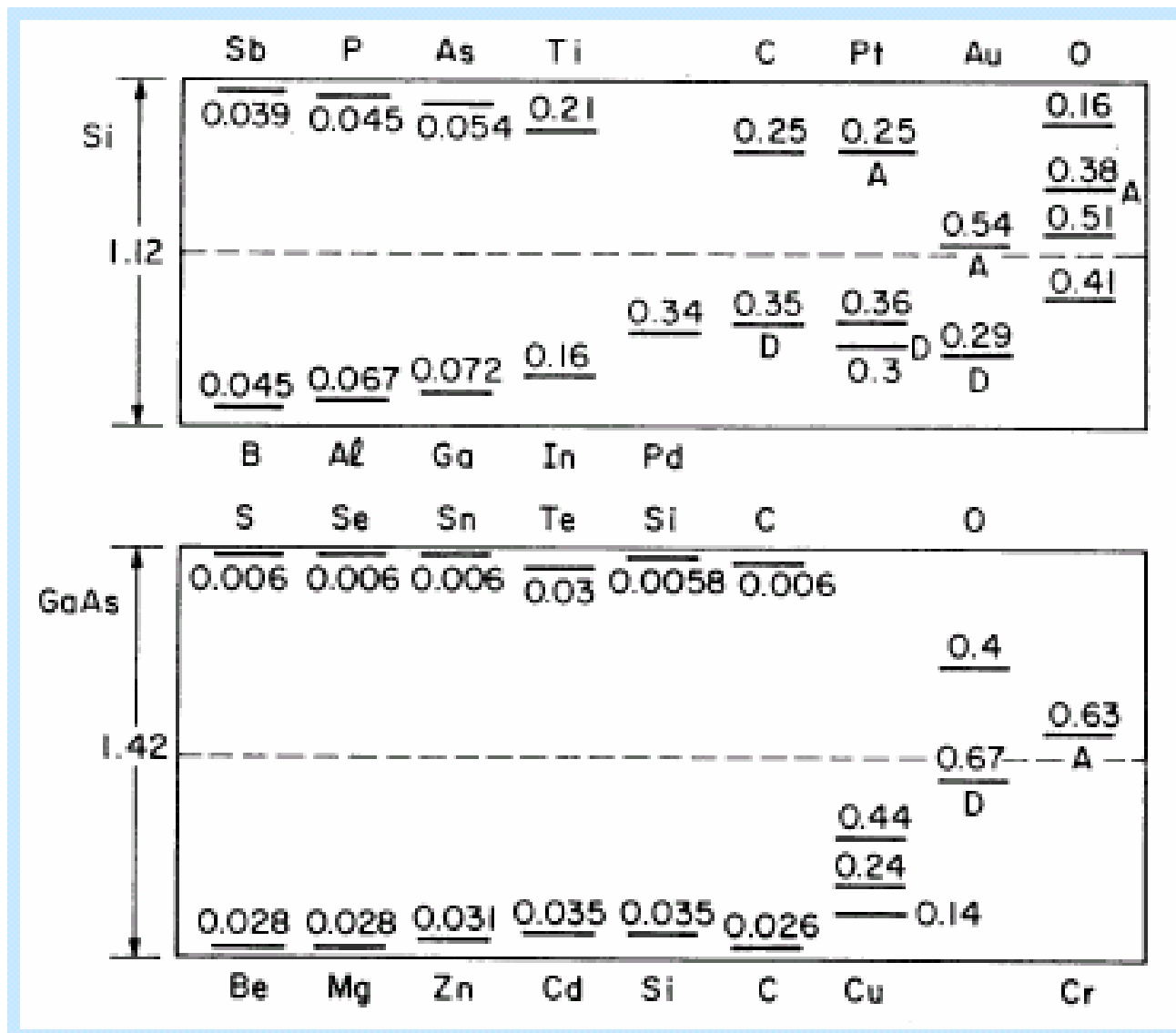
Hạt tải điện không cơ bản : electron



# Bán dẫn loại P



# Các mức năng lượng tạp chất



# III. Nồng độ các hạt tải điện trong chất bán dẫn

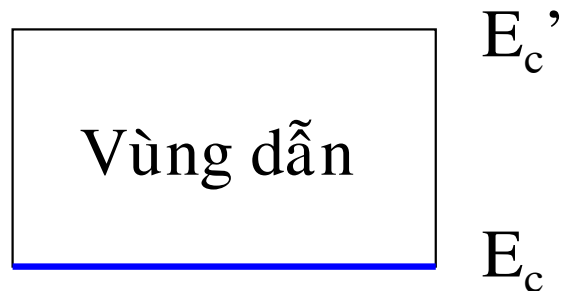
Simple PDF Merge and Split - Unregistered Version - <http://www.simplepdf.com>

## Nồng độ hạt tải điện ( $n_0$ và $p_0$ ) trong điều kiện cân bằng.

Với chất bán dẫn điện bất kỳ ( riêng hoặc tạp chất ) trong điều kiện cân bằng ở nhiệt độ T

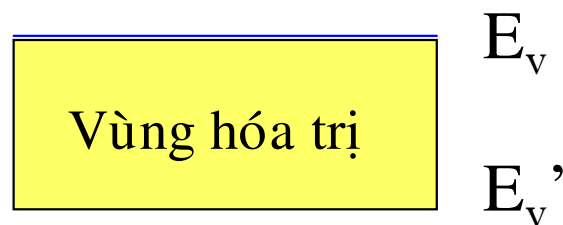
### □ Nồng độ electron :

Đơn vị của  $n_0$  và  $p_0$  [  $\text{cm}^{-3}$  ]



$$n_0 = \int_{E_c}^{E_c'} \underbrace{g_c(E)}_{\text{Số trạng thái trong } 1 \text{ cm}^3 \text{ trong khoảng } dE} \underbrace{f(E)}_{\text{Xác suất lấp đầy trạng thái}} dE$$

### □ Nồng độ lỗ trống :



$$p_0 = \int_{E_v}^{E_v'} \underbrace{g_v(E)}_{\text{Số trạng thái trong } 1 \text{ cm}^3 \text{ trong khoảng } dE} \underbrace{[1 - f(E)]}_{\text{Xác suất trạng thái trống}} dE$$

# 1) Nồng độ electron trong vùng dẫn

$$n_o = \int_{E_c}^{E_c'} g(E) f(E) dE$$

$g(E)$  là mật độ trạng thái

$$g(E) = 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

$m_n$  là khối lượng hiệu dụng của electron trong vùng dẫn,  $E_c$  là năng lượng ở đáy của vùng dẫn.

và hàm phân bố

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1}$$



# Nồng độ electron trong vùng dẫn :

$$n_o = 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{E_c'} (E - E_c)^{1/2} \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1} dE$$

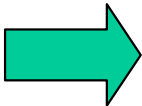
1. mở rộng giới hạn lấy tích phân ra đến vô cùng  
( khi E lớn , f(E) tiến đến 0 ).

Chọn gốc tính năng lượng ở đáy vùng dẫn :  $E_c = 0$

2. Với chất bán dẫn **không suy biến** :  $E_c - E_F \gg kT$

Có thể dùng gần đúng sau :

$$f(E) \approx \exp \frac{E_F - E}{kT}$$

 
$$n_o = 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} \exp \frac{E_F}{kT} \int_0^{\infty} E^{1/2} \exp - \frac{E}{kT} dE$$

$$n_o = 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_F}{kT} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{E}{kT} dE =$$
$$= 4\pi \left( \frac{2m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_F}{kT} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx$$

với  $x = \frac{E}{kT}$

Theo định nghĩa và tính chất của hàm Gamma :

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx$$

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$n_o = 4\pi \left( \frac{2m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_F}{kT} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx =$$

$$4\pi \left( \frac{2m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_F}{kT} \times \Gamma \left( \frac{3}{2} \right)$$

$$n_o = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_F}{kT} = N_c \exp \left( \frac{E_F - E_c}{kT} \right)$$

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{mật độ trạng thái rút gọn của vùng dẫn}$$

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} = 4,831 \cdot 10^{15} \left( \frac{m_n}{m_o} \right)^{3/2} T^{3/2} (\text{cm}^{-3})$$

## 2) Nồng độ lỗ trống trong vùng hóa trị : chất bán dẫn không suy biến

$$p_o = 2\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\frac{E_v - E_F}{kT} = N_v \exp\frac{E_v - E_F}{kT}$$

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ mật độ trạng thái rút gọn của vùng hóa trị}$$

### 3) Nồng độ hạt tải điện riêng

$$n_0 p_0 = 4 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_n m_p)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_v - E_c}{kT} = 4 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_n m_p)^{\frac{3}{2}} \exp - \frac{E_g}{kT}$$

Với một chất bán dẫn cho trước và ở nhiệt độ T cố định, tích  $n_0 p_0$  là một hằng số :

$$n_0 p_0 = \text{const}$$

Với chất bán dẫn riêng :  $n_0 = p_0 = n_i$

$$n_i = 2 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_n m_p)^{\frac{3}{4}} \exp - \frac{E_g}{2kT}$$

# IV. Điều kiện trung hòa điện trong chất bán dẫn

## Mức Fermi

Với một chất bán dẫn bất kỳ, điều kiện trung hòa điện

$$n_o + N_A^- = p_o + N_D^+$$

$N_A^-$ ,  $N_D^+$  tương ứng là nồng độ ion aczepto và nồng độ ion đônô.

Chất bán dẫn riêng :  $n_o = p_o$

$$N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$$

$$\exp\frac{2E_F}{kT} = \frac{N_v}{N_c} \exp\frac{E_c + E_v}{kT}$$

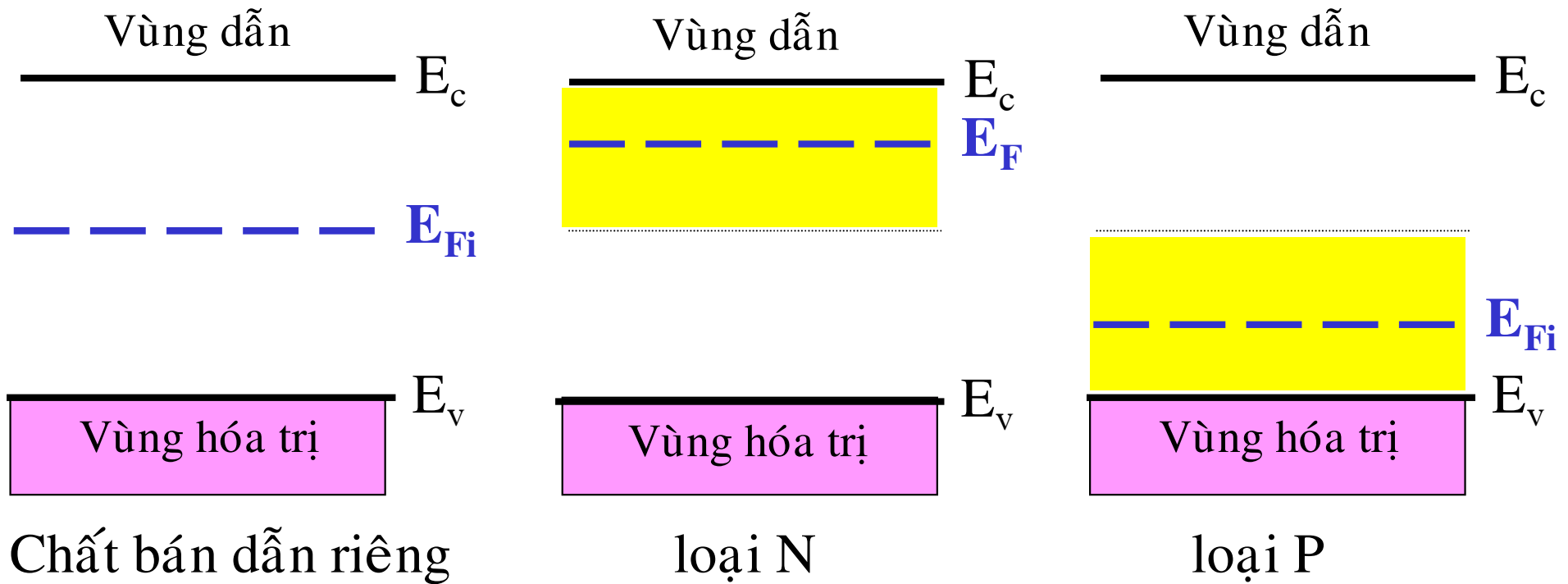
$$E_F = \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} + \frac{E_c + E_v}{2} = \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_p}{m_n} + \frac{E_c + E_v}{2}$$

Simple PDF Merge and Split Unregistered Version <http://www.simplepdf.com>

# Mức Fermi trong các chất bán dẫn

## Chất bán dẫn riêng

$$E_{Fi} = \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_p}{m_n} + \frac{E_c + E_v}{2}$$



## V. Các hạt tải điện không cân bằng

Các hạt tải điện cân bằng

$$g_o = r_o = \gamma_r n_o p_o$$

Sự tạo thành các hạt tải điện không cân bằng trong chất bán dẫn.

- Trong kim loại, trên thực tế ta không thể làm thay đổi nồng độ hạt tải điện trong thể tích.
- Trong các chất bán dẫn có thể làm thay đổi đáng kể nồng độ hạt tải trong thể tích ( do đồng thời có thể tồn tại hai loại hạt tải điện : electron và lỗ trống mang điện tích ngược dấu nhau ) nhờ các tác nhân bên ngoài như chiếu sáng chất bán dẫn với ánh sáng có năng lượng photon bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm  $E_g \dots$

Sự tạo thành các hạt tải điện dư ( hạt tải điện không cân bằng ) làm thay đổi nhiều độ dẫn điện ở trong thể tích.



Khi mới được tạo thành, động năng của các hạt tải điện không cân bằng có thể vượt xa năng lượng nhiệt trung bình của các hạt tải điện cân bằng. Nhưng do tán xạ với mạng tinh thể chúng nhanh chóng nhường năng lượng vượt trội đó và không còn phân biệt được với các hạt tải điện cân bằng.

Nồng độ hạt tải điện bằng

$$n = n_0 + \Delta n$$

$$p = p_0 + \Delta p$$

$$n_0 = \int g(E) f_0(E) dE = \frac{2(2\pi m_n kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp \frac{E_F}{kT}$$

$$n = \int g(E) f_e(E) dE = \frac{2(2\pi m_n kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp \frac{E_{Fn}}{kT}$$

$f_e(E)$  là hàm phân bố không cân bằng của điện tử .

$$n = n_o \exp \frac{E_{Fn} - E_F}{kT}$$

$$p = p_o \exp \frac{E_F - E_{Fp}}{kT}$$

$E_{Fn}$  và  $E_{Fp}$  tương ứng được gọi là *chuẩn mức Fermi* của electron và lỗ trống

$$np = n_o p_o \exp \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{kT}$$

Hiệu năng lượng  $E_{Fn} - E_{Fp}$  đặc trưng cho độ lệch khỏi trạng thái cân bằng

## VI. Thời gian sống

Với chất bán dẫn điện riêng  $\Delta n = \Delta p$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = g_o - \gamma_r np = -\gamma_r (n_o \Delta p + p_o \Delta n + \Delta n \Delta p)$$

\* Trường hợp kích thích yếu  $\Delta n \ll n_o + p_o$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{\gamma_r (n_o + p_o)}$$

$$\Delta n = \Delta n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$\tau$  là thời gian mà sau đó nồng độ hạt tải điện không cân bằng giảm đi e lần - *thời gian sống* của electron ( lỗ trống ).

\* Trường hợp kích thích mạnh  $\Delta n \gg n_0 + p_0$

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma_r (\Delta n)^2 = -\frac{\Delta n}{\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{\gamma_r \Delta n}$$

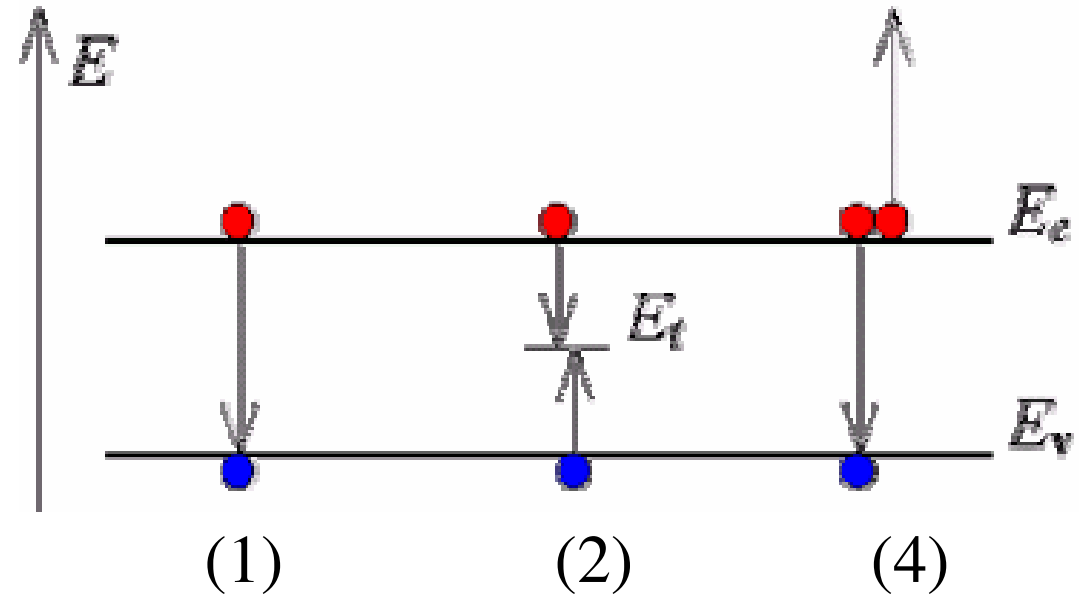
Trong các chất bán dẫn tạp chất, nói chung  $\tau_n \neq \tau_p$

# Các quá trình tái hợp trong các chất bán dẫn

Thời gian sống  $\tau$  của các hạt tải điện do các quá trình tái hợp xảy ra bên trong chất bán dẫn quy định .

Có thể phân loại các quá trình tái hợp thành

1. Tái hợp vùng – vùng
2. Tái hợp thông qua bẫy
3. Tái hợp mặt ngoài
4. Tái hợp Auger



Nếu trong chất bán dẫn đồng thời xảy ra cả 3 quá trình tái hợp nói trên thì thời gian sống  $\tau$  của các hạt tải điện được tính theo công thức :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{\text{vùng-vùng}}} + \frac{1}{\tau_{\text{bẫy}}} + \frac{1}{\tau_{\text{mặt}}}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpdf.com

## VII. Tiếp xúc kim loại - chất bán dẫn

### 1) Dòng phát xạ nhiệt điện tử . Công thoát nhiệt điện tử

- Electron nằm trong tinh thể chịu sự tương tác Coulomb từ phía các ion dương của mạng. Một electron muốn thoát khỏi chất rắn cần tốn một năng lượng xác định nào đó.
- Mật độ dòng phát xạ nhiệt điện tử ( dòng điện tích của các electron đi ra chân không trong một đơn vị thời gian qua 1 đơn vị diện tích của vật liệu ở một nhiệt độ  $T$  ) :

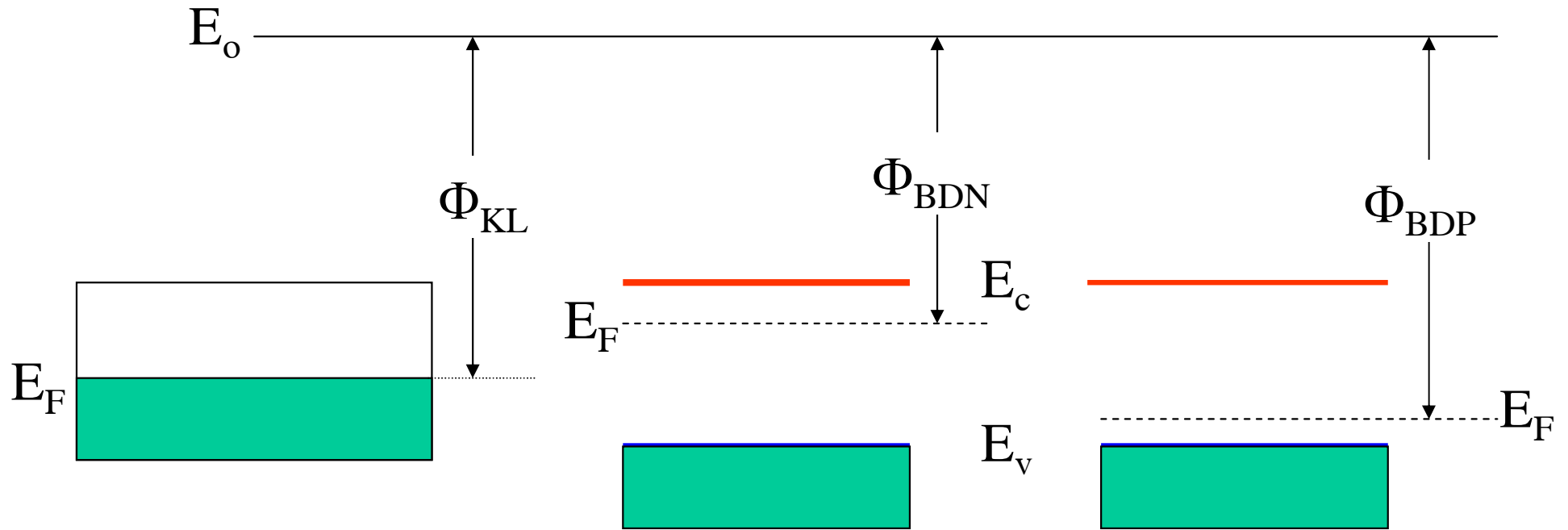
$$j_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$

được gọi là *dòng phát xạ nhiệt điện tử* .

$A$  là một hằng số không phụ thuộc vào vật liệu

$$A = \frac{4\pi m_0 e k^2}{h^3}$$

$\Phi = E_0 - E_F$  là công rút điện tử .



## VII. Tiếp xúc kim loại - chất bán dẫn

### 2) Giải độ vùng năng lượng của lớp chuyển tiếp kim loại - bán dẫn

Giả thử chất bán dẫn là loại N và có công thoát điện tử  $\phi_{\text{Bd}} < \phi_{\text{KL}}$ .

Số electron thoát khỏi chất bán dẫn để sang kim loại sẽ lớn hơn số electron chuyển động theo chiều ngược lại  $\rightarrow$  phía kim loại có tích điện âm còn phía chất bán dẫn mất đi một số electron để lại các ion đônô dương không được trung hòa : xuất hiện điện trường ở ranh giới hướng từ chất bán dẫn sang kim loại.

Điện trường này ngăn cản sự chuyển động của electron từ chất bán dẫn sang kim loại nhưng không ảnh hưởng đến các electron chuyển động từ kim loại sang chất bán dẫn .

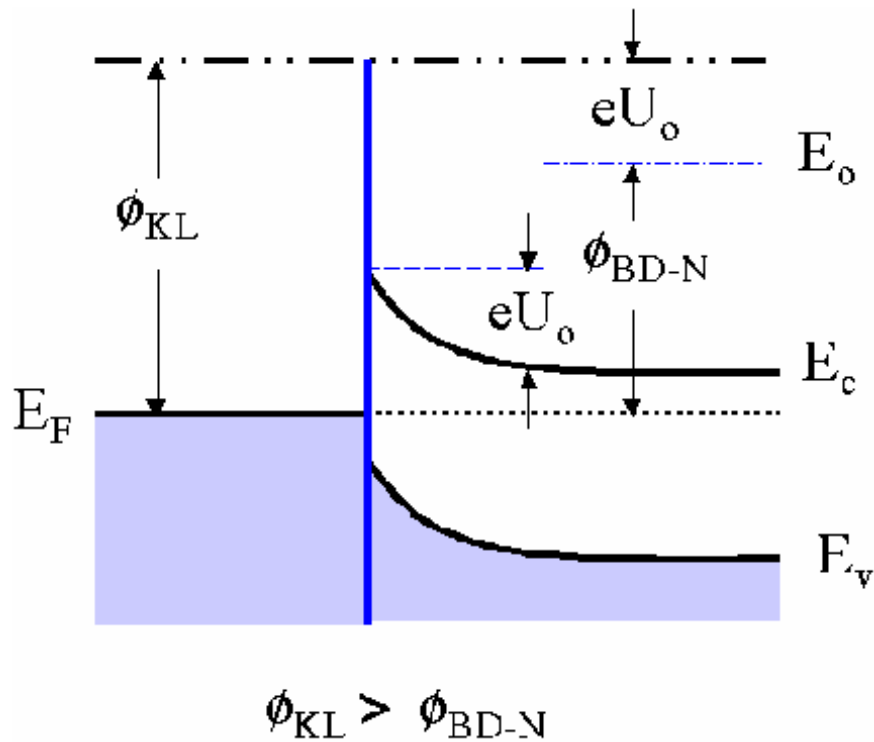
Do tác dụng này mà đến một lúc nào đó sẽ đạt trạng thái cân bằng : ở ranh giới của hai vật liệu xuất hiện một điện trường ổn định  $\mathcal{E}_0$ , được gọi là *điện trường tiếp xúc*.



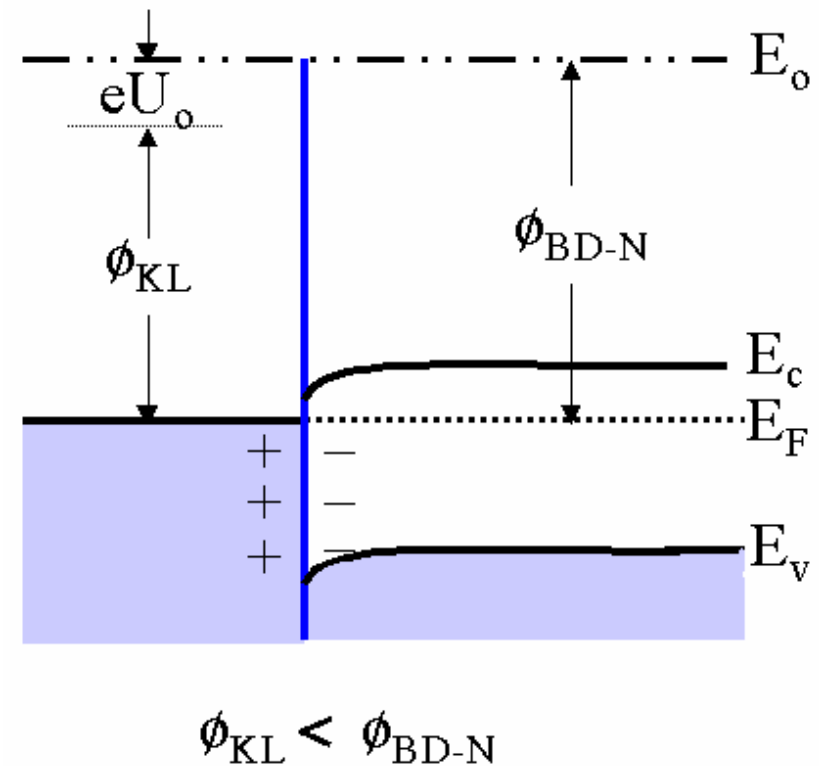
Ở trạng thái dừng, dòng electron đi từ chất bán dẫn sang kim loại  $j_{BD}$  bằng dòng electron đi từ kim loại sang chất bán dẫn  $j_{KL}$

$$j_{BD} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{BD} + eU_0}{kT}\right) = j_{KL} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{KL}}{kT}\right)$$

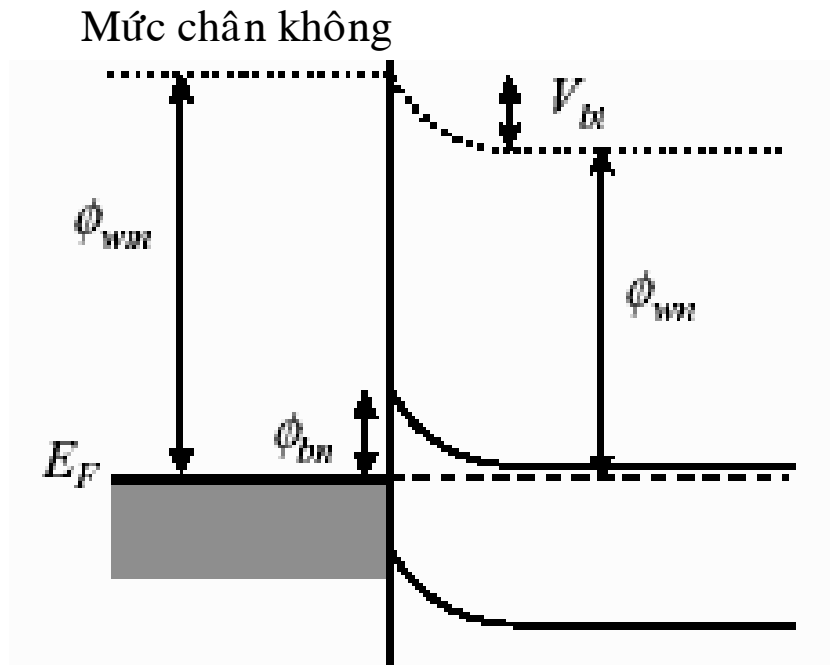
Từ những đánh giá sơ bộ về các lớp điện tích không gian và tính đến hiệu ứng đường hầm khi khe  $d$  hẹp ta có thể vẽ giản đồ năng lượng cho lớp chuyển tiếp kim loại - bán dẫn trong điều kiện cân bằng như ở hình ở slide sau.



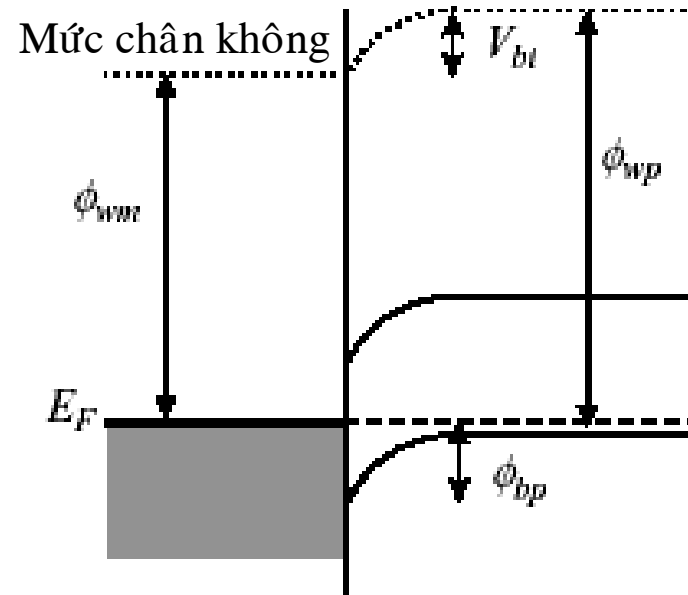
Miền điện tích thể tích  $w$  trên mặt chất bán dẫn có điện trở rất lớn so với điện trở của kim loại và của miền bán dẫn trung hòa. Lớp đó thường được gọi là *lớp ngăn*.



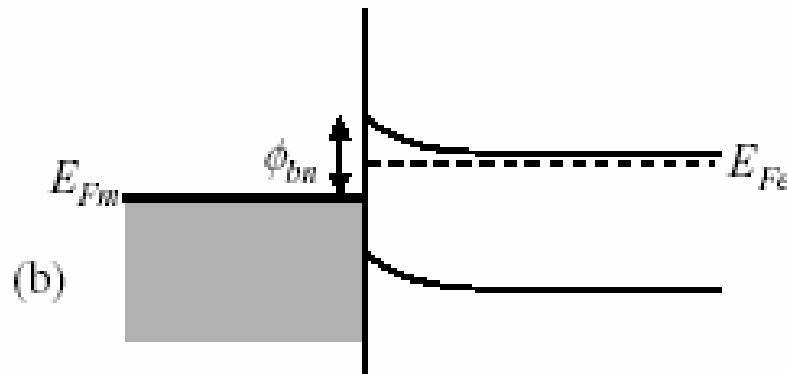
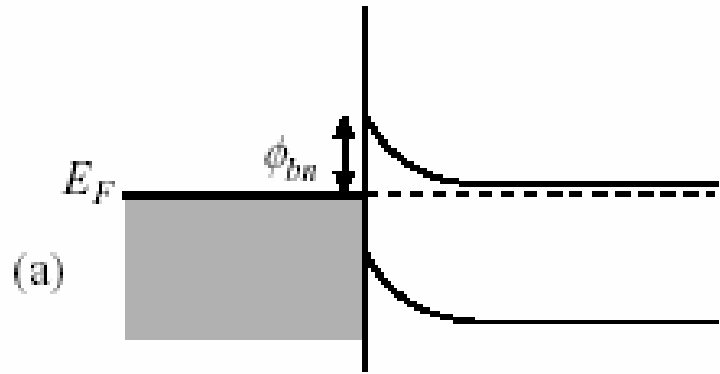
Trong trường hợp  $\phi_{KL} < \phi_{BD-N}$ , miền điện tích thể tích có điện trở nhỏ nên được gọi là *lớp đối ngăn*.



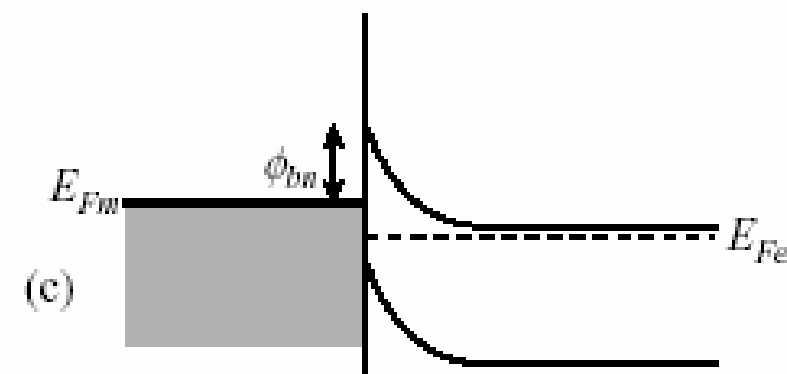
Kim loại - BĐĐ loại N



Kim loại - BĐĐ loại P



Phân cực thuận



Phân cực ngược

## VII. Tiếp xúc kim loại - chất bán dẫn

### 3) Đặc trưng Von - Ampe của chuyển tiếp kim loại - bán dẫn

Khi chưa đặt điện áp ngoài lên hệ kim loại - bán dẫn, dòng electron từ kim loại sang chất bán dẫn bằng dòng electron từ chất bán dẫn sang kim loại :

$$j_{KL} = j_{BD} = j_s$$

Dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp

$$j = j_{BD} - j_{KL} = 0$$

Đặt điện áp ngoài  $V$  lên hệ có hình thành lớp ngăn. Do điện trở của lớp ngăn rất lớn nên gần đúng, có thể xem toàn bộ điện áp ngoài sụt trên lớp ngăn đó. Khi lớp ngăn đủ mỏng có thể bỏ qua sự sinh và tái hợp các hạt tải điện trong lớp đó.

Simple PDF Merge and Split Utilities for Windows - <http://www.simplepdf.com>

# 1. Phân cực thuận lớp chuyển tiếp :

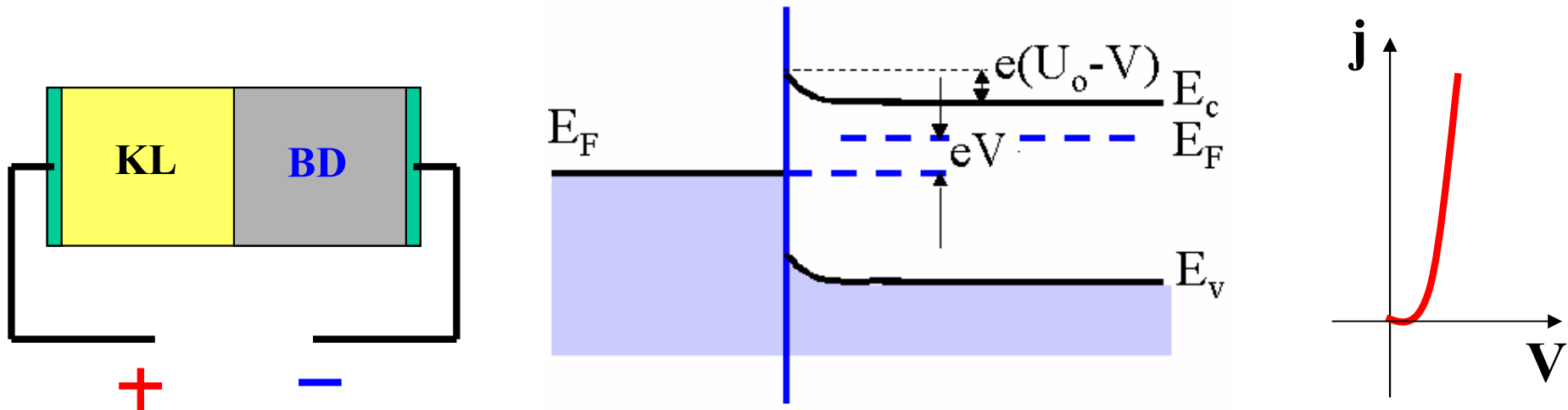
Điện áp  $V$  tạo nên điện trường ngược chiều với điện trường tiếp xúc  $\mathcal{E}_0$ . Điện trường ngoài làm giảm hàng rào thế năng đối với các electron chuyển động từ chất bán dẫn sang kim loại và do đó làm thay đổi  $j_{BD}$  mà không ảnh hưởng gì đến dòng  $j_{KL}$  :

$$j_{KL} = j_s$$

$$j_{BD} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{BD} + eU_0 - eV}{kT}\right) = j_s \exp\frac{eV}{kT}$$

Dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp

$$j = j_{BD} - j_{KL} = j_s \left( \exp\frac{eV}{kT} - 1 \right)$$



## 2. Phân cực ngược lớp chuyển tiếp :

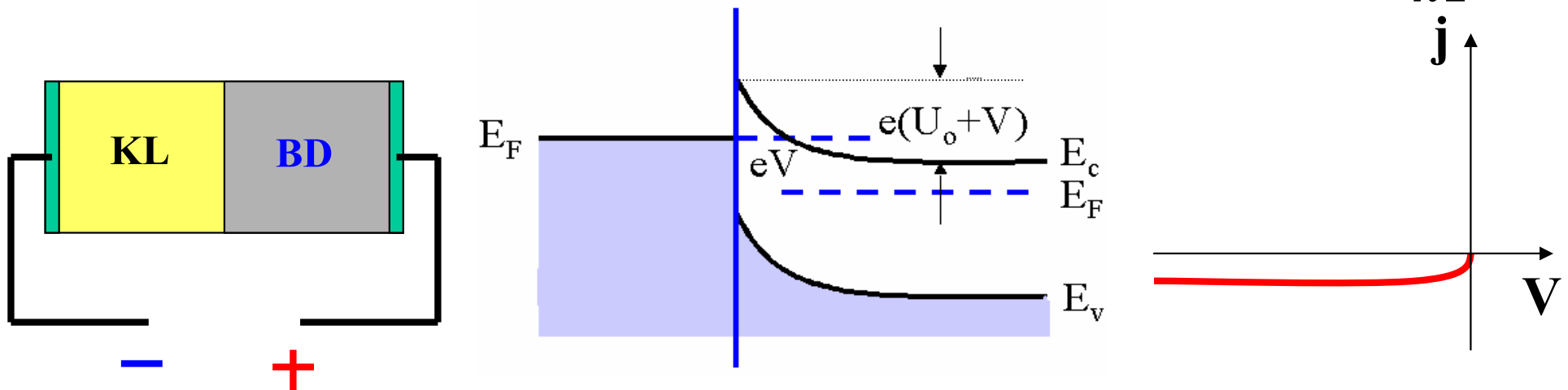
Điện áp  $V$  tạo nên điện trường cùng chiều với điện trường tiếp xúc  $\mathcal{E}_0$ .

Điện trường ngoài làm tăng hàng rào thế năng đối với các electron chuyển động từ chất bán dẫn sang kim loại và do đó làm thay đổi  $j_{BD}$  mà không ảnh hưởng gì đến dòng  $j_{KL}$  :

$$j_{KL} = j_s$$

$$j_{BD} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{BD} + eU_o + eV}{kT}\right) = j_s \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp  $j = j_{BD} - j_{KL} = j_s \left(\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1\right)$



## VIII. Chuyển tiếp P - N

### *Các cách chế tạo*

- + Phương pháp nóng chảy
- + Pha tạp trong quá trình kéo đơn tinh thể bán dẫn
- + Phương pháp khuếch tán tạp chất vào chất bán dẫn ở nhiệt độ cao.

### Phương pháp plana.

Trong các cách chế tạo trên lớp chuyển tiếp P-N được hình thành *trên cùng một đơn tinh thể* .



Simple PDF Merge and Split Unregistered Version - <http://www.simplepdf.com>

## 1) Chuyển tiếp P - N : điều kiện cân bằng

*Giản đồ vùng năng lượng của lớp chuyển tiếp P - N. Thể hiện tiếp xúc*

Khi mới được hình thành lớp chuyển tiếp, do có chênh lệch về nồng độ của các hạt tải điện ( electron và lỗ trống ) trong hai miền , xảy ra các quá trình khuếch tán sau :

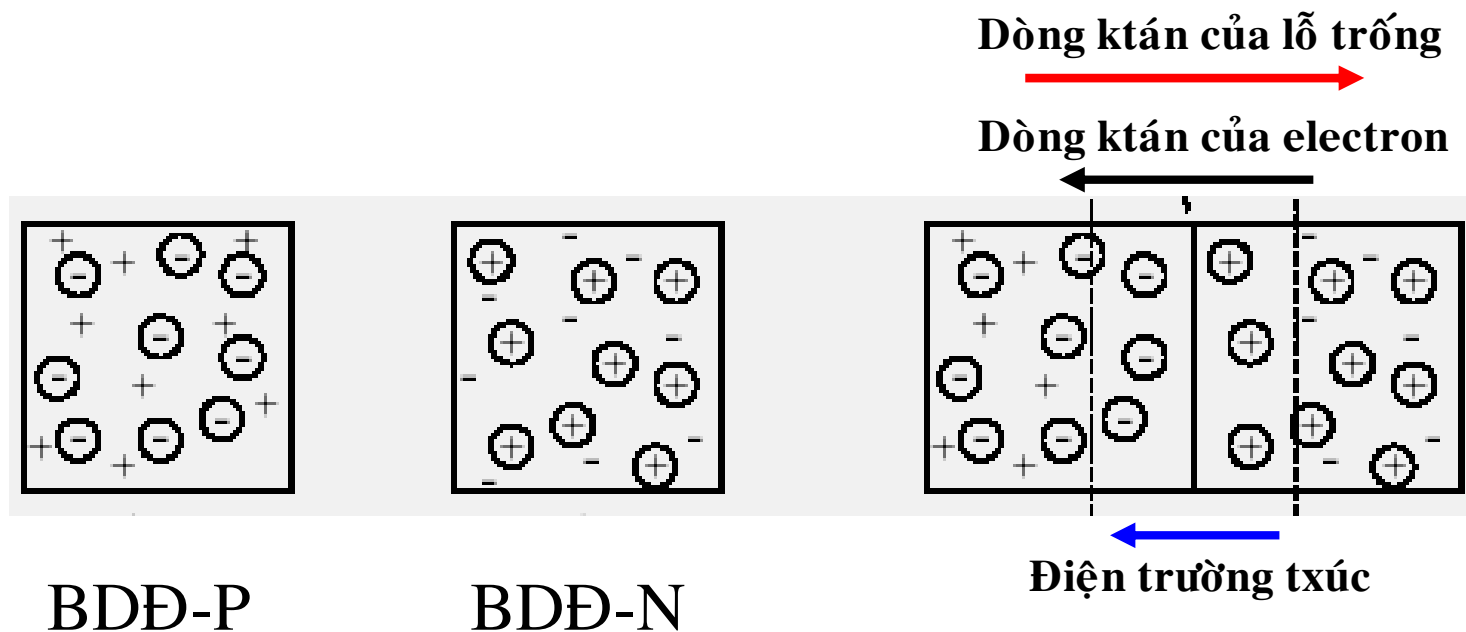
electron khuếch tán từ miền N sang miền P

lỗ trống khuếch tán từ miền P sang miền N.

Kết quả của các quá trình khuếch tán : miền N xuất hiện các ion donor dương không được trung hòa và bên miền P còn lại các ion acceptor âm không được trung hòa bởi lỗ trống .

→ Ở ranh giới của 2 miền hình thành điện trường hướng từ miền N sang miền P. Điện trường này có tác dụng hạn chế quá trình khuếch tán của các hạt tải điện nên đến một lúc nào đó sẽ đạt tới trạng thái cân bằng.

# Chuyển tiếp P - N : điều kiện cân bằng



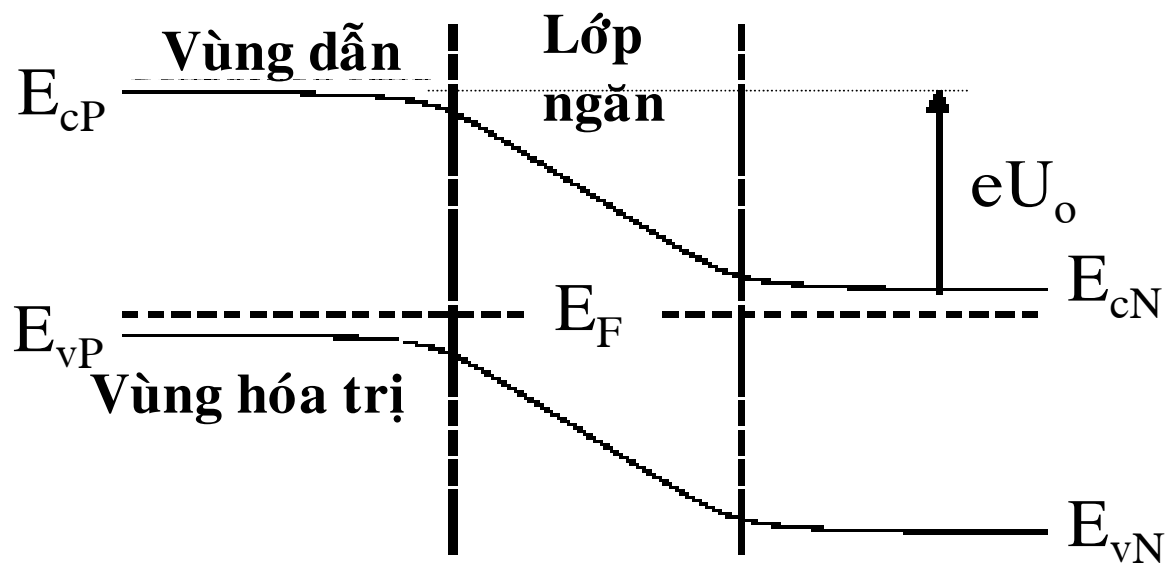
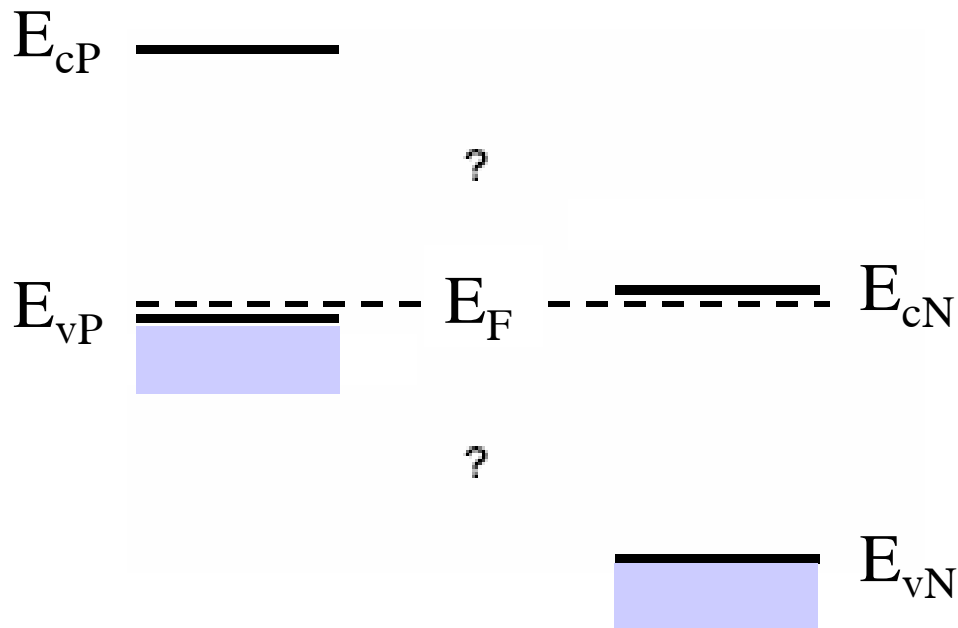
Trong miền điện tích thể tích  $W$  ở ranh giới của hai miền N và P có điện trường tiếp xúc  $\mathcal{E}_0$  và

dòng electron từ N sang P :  $j_n = j_{ns}$  : dòng electron từ P sang N

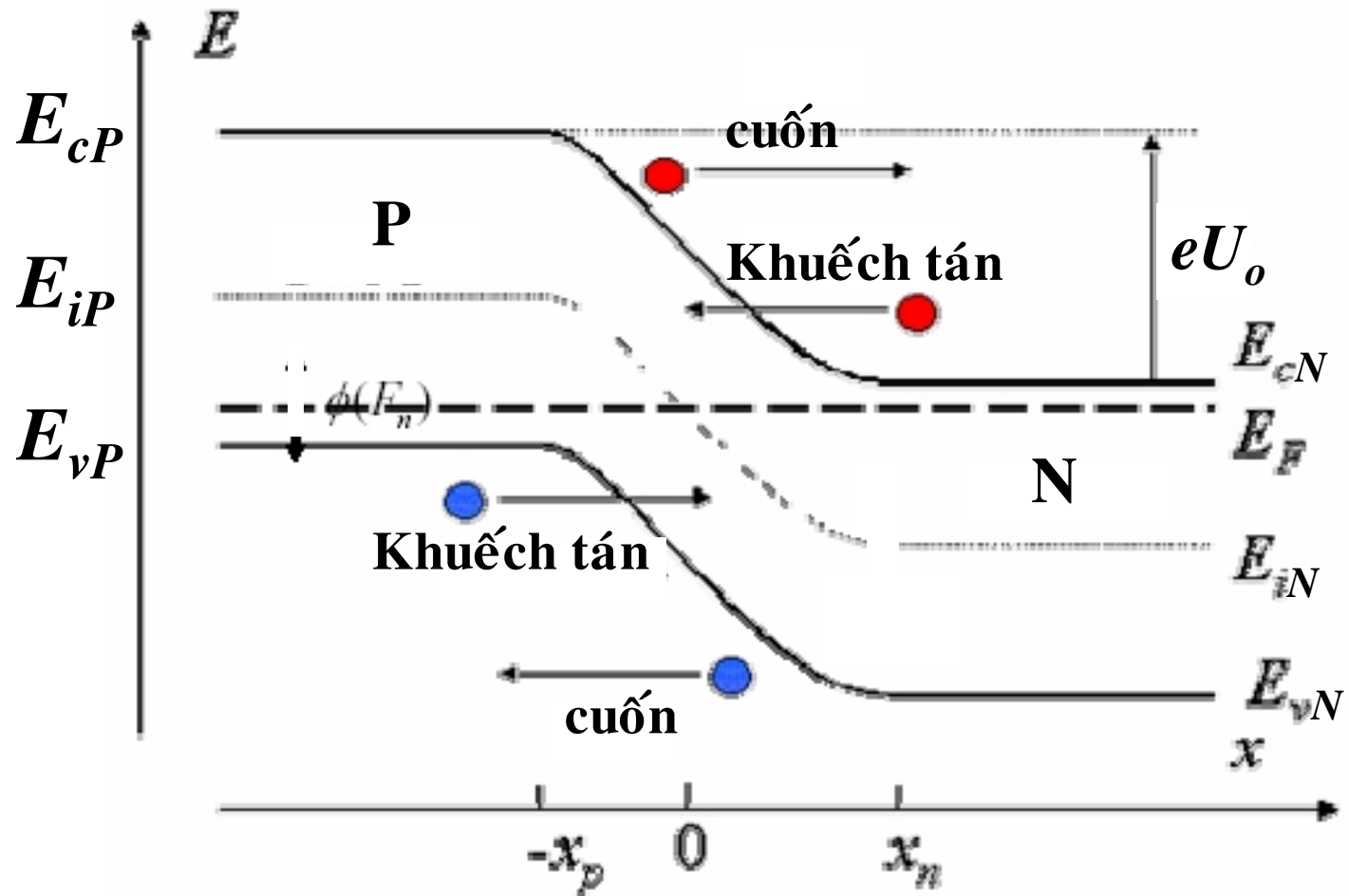
dòng lỗ trống từ P sang N :  $j_p = j_{ps}$  : dòng lỗ trống từ N sang P

dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp  $j = (j_n + j_p) - (j_{ps} + j_{ns}) = 0$

# Chuyển tiếp P - N : điều kiện cân bằng



# Chuyển tiếp P - N : điều kiện cân bằng



## 2) Thế hiệu tiếp xúc

Miền điện tích thể tích chỉ có các điện tích cố định ( các ion  $N_D^+$  và các ion  $N_A^-$ ) nên điện trở của miền này rất hơn điện trở của các miền P và N trung hòa.

Trong miền N : 
$$n_{oN} = N_c \exp \frac{E_F - E_{cN}}{kT}$$

$$n_{oN} p_{oN} = n_i^2$$

Khi  $E_F = E_{iN}$  thì  $n_{oN} = n_i$  nên có thể viết

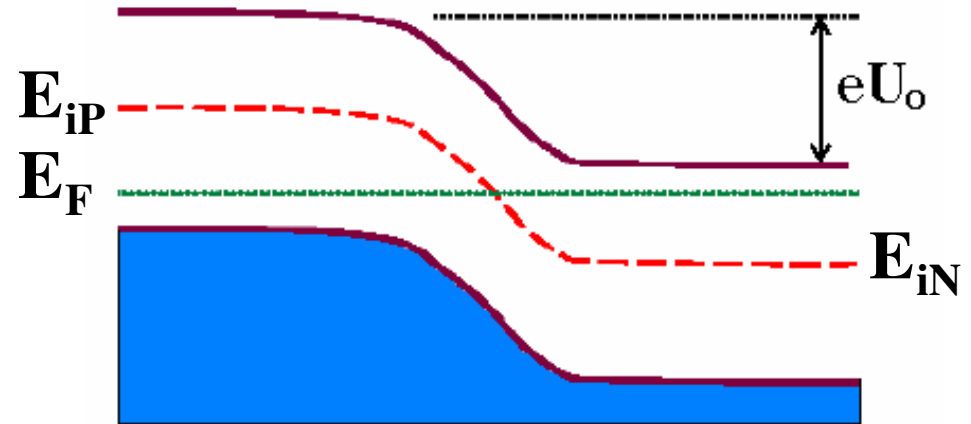
$$n_{oN} = n_i \exp \frac{E_F - E_{iN}}{kT}$$

# Thế hiệu tiếp xúc

Trong miền P :  $n_{oP} p_{oP} = n_i^2$

$$p_{oP} = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_{vP}}{kT}\right)$$

$$p_{oP} = n_i \exp\left(-\frac{E_F - E_{iP}}{kT}\right)$$

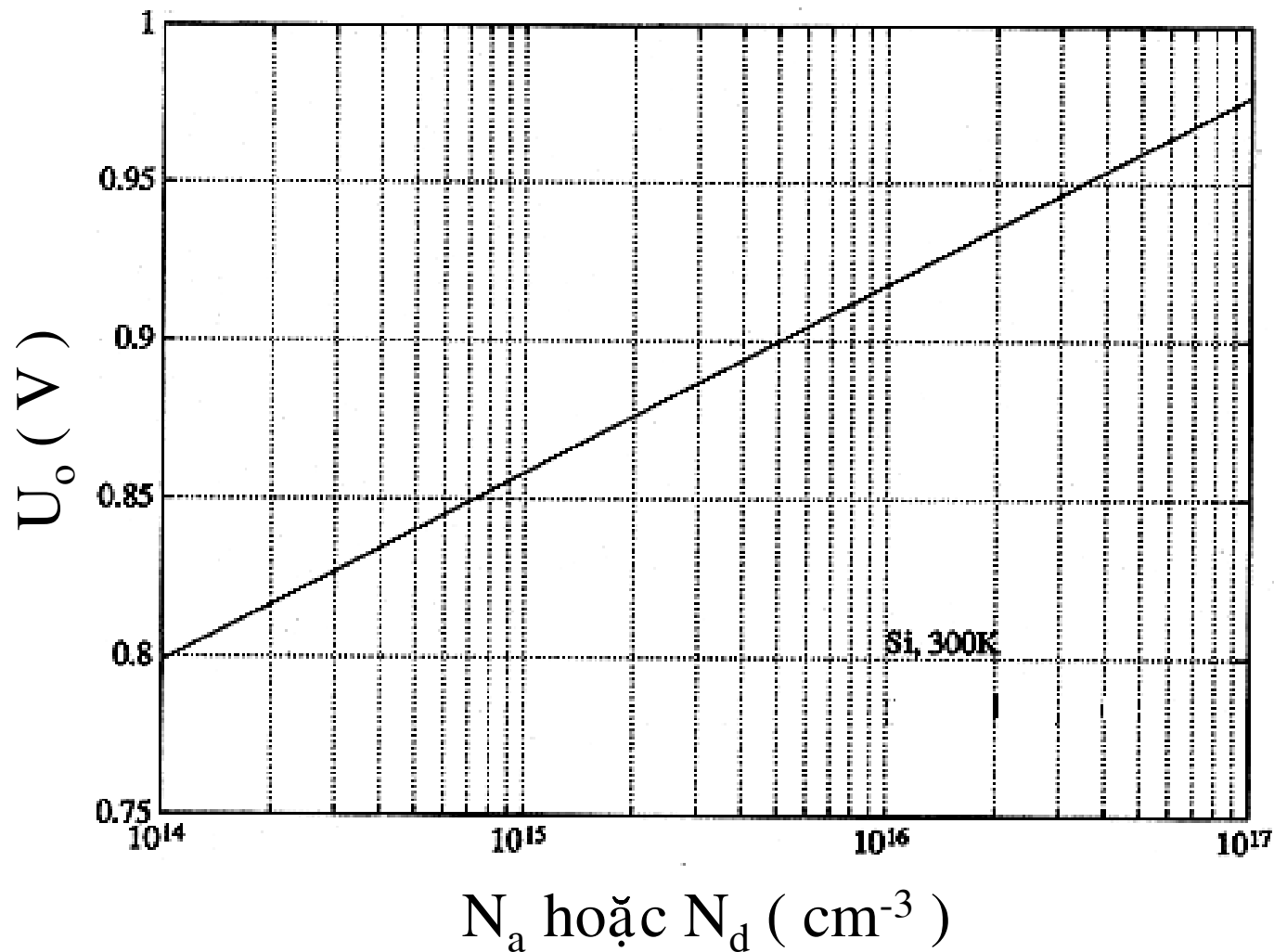


$$n_{oN} p_{oP} = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{iP} - E_{iN}}{kT}\right) \quad \rightarrow \quad \frac{n_{oN} p_{oP}}{n_i^2} = \exp\left(\frac{eU_o}{kT}\right)$$

Thế hiệu tiếp xúc :

$$U_o = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{oN}}{n_{oP}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{p_{oP}}{p_{oN}}$$

# Thế tiếp xúc phụ thuộc vào nồng độ tạp chất trong các chuyển tiếp P<sup>+</sup> N hoặc N<sup>+</sup> P



### 3) Chuyển tiếp P – N : đặc trưng Von-Ampe

Xét lớp chuyển tiếp P-N .

Có các dòng sau chạy qua lớp chuyển tiếp đó :

+ dòng lỗ trống từ miền P sang miền N :  $\mathbf{j}_p$   
( dòng hạt tải điện cơ bản )

+ dòng lỗ trống từ miền N sang miền P :  $\mathbf{j}_{ps}$   
( dòng hạt tải điện không cơ bản )

+ dòng electron từ miền N sang miền P :  $\mathbf{j}_n$   
( dòng hạt tải điện cơ bản )

+ dòng electron từ miền P sang miền N :  $\mathbf{j}_{ns}$   
( dòng hạt tải điện không cơ bản )



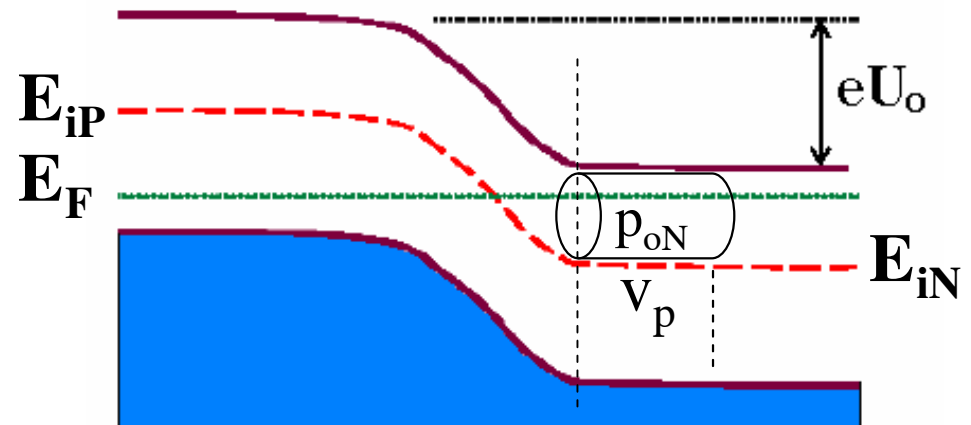
Khi không đặt điện áp ngoài vào, dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp

$$j = (j_n + j_p) - (j_{ps} + j_{ns}) = 0$$

trong đó

$$j_{ns} = en_{oP} \frac{L_n}{\tau_n}$$

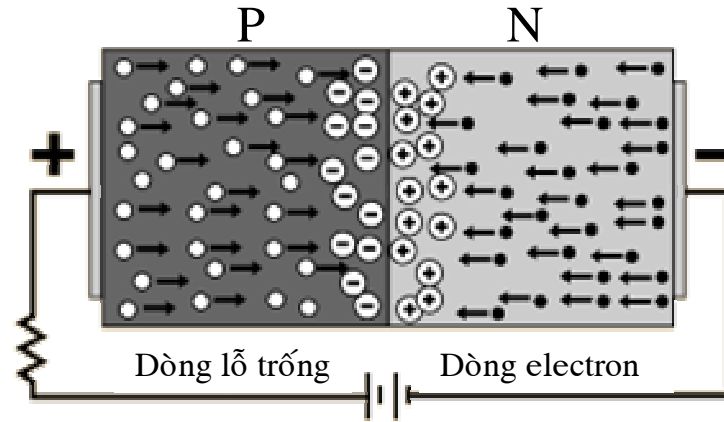
$$j_{ps} = ep_{oN} \frac{L_p}{\tau_p}$$



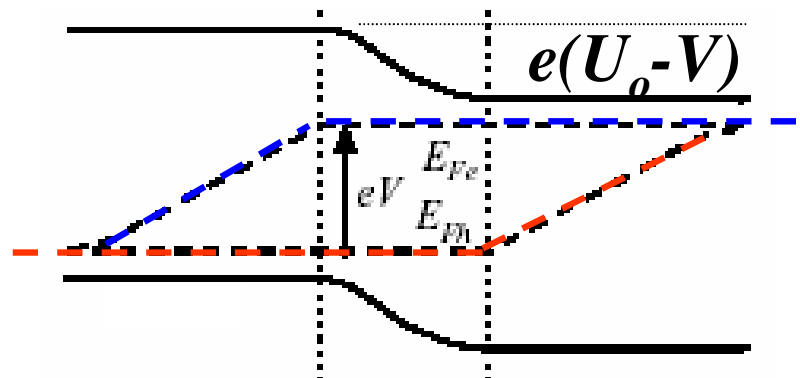
Đặt điện áp  $V$  lên hệ P-N.

- Do điện trở của lớp điện tích thể tích rất lớn nên gần đúng có thể xem toàn bộ  $V$  sụt hết trên miền này.
- Xét trường hợp lớp ngăn mỏng để có thể bỏ qua các quá trình sinh và tái hợp các hạt tải điện trong miền này.

# a. Chuyển tiếp P - N : phân cực thuận



Điện áp  $V$  tạo điện trường ngoài ngược chiều với điện trường tiếp xúc. Do hai điện trường ngược chiều nhau nên điện trường tổng cộng trong lớp chuyển tiếp giảm xuống. Thế hiệu tiếp xúc bây giờ bằng  $e ( U_0 - V )$



Sự giảm này không ảnh hưởng gì đến các dòng hạt tải điện không cơ bản nhưng làm tăng các dòng hạt tải điện cơ bản :

$$j_n = j_{ns} \exp \frac{eV}{kT} = en_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} \exp \frac{eV}{kT}$$

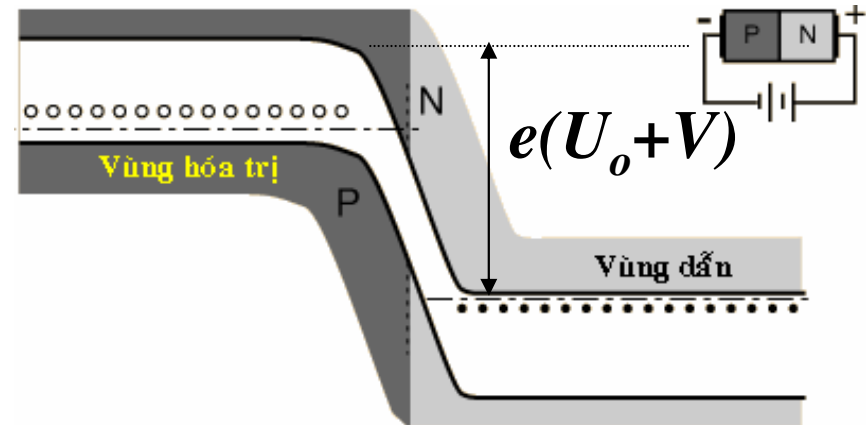
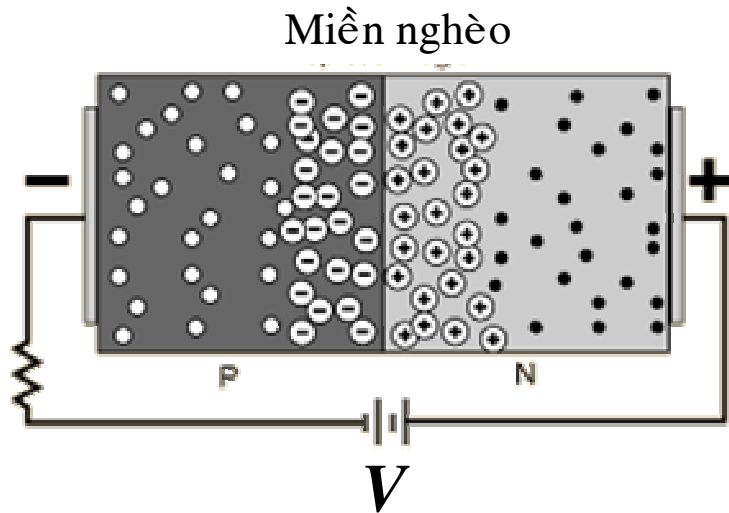
$$j_p = j_{ps} \exp \frac{eV}{kT} = ep_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \exp \frac{eV}{kT}$$

Dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp

$$j = (j_n + j_p) - (j_{ns} + j_{ps})$$

$$= (j_{ns} + j_{ps}) \left( \exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) = e \left( n_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} + p_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \right) \left( \exp \frac{eV}{kT} - 1 \right)$$

## B. Chuyển tiếp P - N : phân cực ngược



Điện áp  $V$  tạo điện trường ngoài cùng chiều với điện trường tiếp xúc. Do hai điện trường cùng chiều nhau nên điện trường tổng cộng trong lớp chuyển tiếp tăng lên. Thế hiệu tiếp xúc bây giờ bằng  $e ( U_0 + V )$  .

Sự tăng thế này không ảnh hưởng gì đến các dòng hạt tải điện không cơ bản nhưng làm giảm các dòng hạt tải điện cơ bản :

$$j_n = j_{ns} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = en_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$
$$j_p = j_{ps} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = ep_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

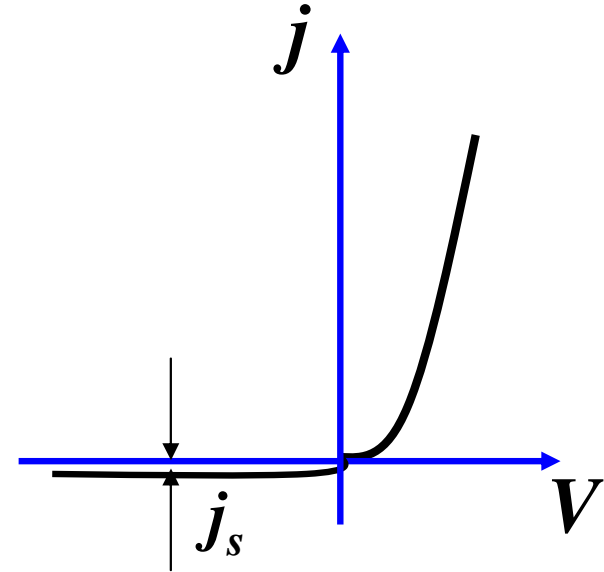
Dòng tổng cộng qua lớp chuyển tiếp

$$j = (j_n + j_p) - (j_{ns} + j_{ps})$$
$$= (j_{ns} + j_{ps}) \left( \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) = e \left( n_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} + p_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \right) \left( \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)$$

Kết hợp các kết quả trên, có thể viết biểu thức của đường đặc trưng Von - Ampe dưới dạng

$$j = j_s \left( \exp \pm \frac{eV}{kT} - 1 \right)$$

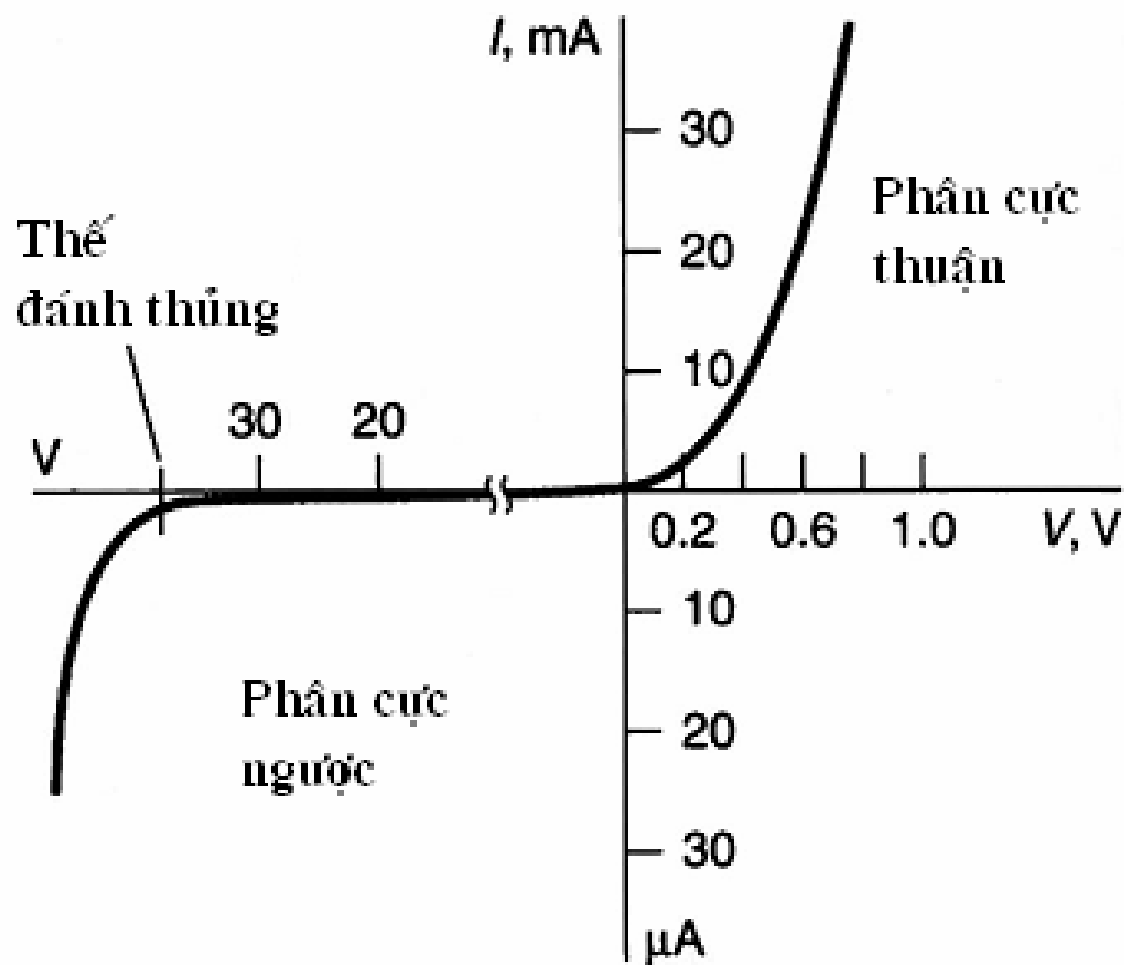
trong đó lấy dấu + nếu phân cực thuận  
và dấu - khi phân cực ngược.

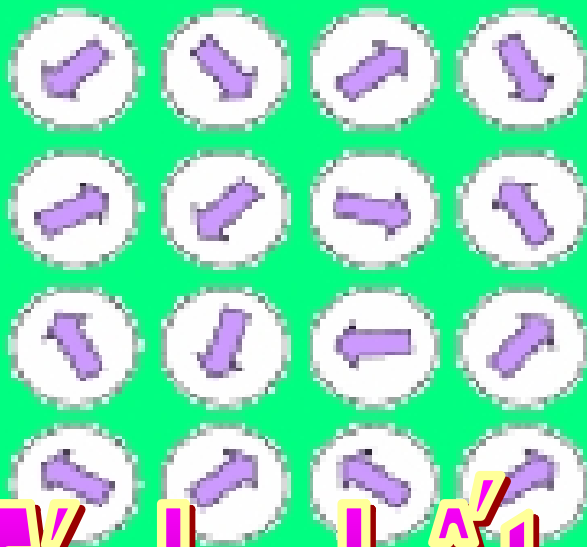


với 
$$j_s = (j_{ns} + j_{pn}) = e \left( n_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} + p_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \right)$$

$$j_s = e \left( n_{oP} \frac{L_n}{\tau_n} + p_{oN} \frac{L_p}{\tau_p} \right) = en_i^2 \left( \frac{L_n}{N_A \tau_n} + \frac{L_p}{N_D \tau_p} \right)$$

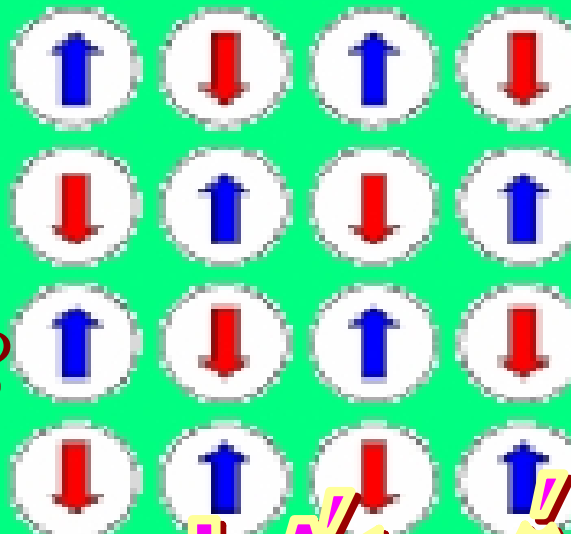
phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ .





## Bài 8

# Tính chất từ của chất rắn



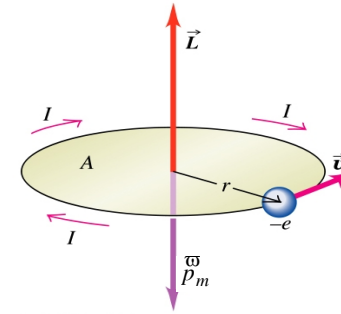
Sắt từ



Phi từ



## Tính chất từ của các nguyên tử

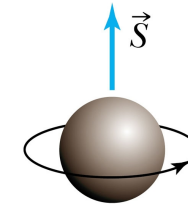


Mô-men từ quỹ đạo của điện tử  $p_m$  trong nguyên tử .

Mô-men từ spin của điện tử trong nguyên tử

Mô-men từ spin của hạt nhân nguyên tử

Mô-men từ tổng cộng của nguyên tử  $P_J$



thành phần chiếu của mô-men từ của nguyên tử lên phương của từ trường ngoài  $P_{JB}$  . Có  $( 2J + 1 )$  cách sắp xếp của mô-men từ của nguyên tử trong từ trường ngoài

Magneton Bohr  $\mu_B$  . Thừa số Landé  $g$

## Mô-men từ của nguyên tử

Ba nguồn chính cho mô-men từ của một nguyên tử độc lập:

- spin của electron
- mô-men động lượng quỹ đạo của electron quay quanh hạt nhân
- Sự thay đổi mô-men quỹ đạo trong từ trường ngoài.

Các nguyên tử có các lớp vỏ đầy electron không có mômen từ tổng cộng

Các khí trơ He, Ne, Ar, ...

Các phân tử khí H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ...

Một số chất rắn liên kết ion NaCl, ...

Một số chất rắn đồng hóa trị C, Si, Ge, ...

# I. Mô-men từ của chất rắn

Xét một chất có thể tích  $V$  chứa  $N$  nguyên tử. Khi chưa có từ trường ngoài, mô-men từ tổng cộng bằng

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{p}_{mk}$$

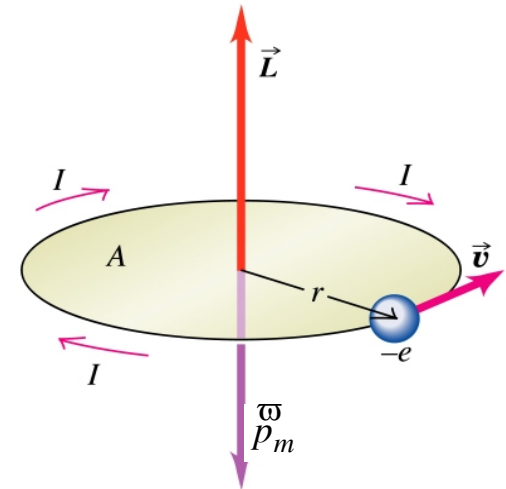
trong đó

$$\vec{p}_m = \sum_{j=1}^Z \vec{p}_{mj}$$

là mô-men từ của nguyên tử có  $Z$  electron và

$$\vec{p}_m = iS$$

là mô-men từ của electron chuyển động trên quỹ đạo.



## II. Chất rắn trong từ trường ngoài $B_0$ . Sự từ hóa

Đặt chất rắn vào trong một từ trường ngoài.

- Từ trường ngoài có thể mô tả bởi vec-tơ cảm ứng từ hoặc cường độ từ trường. Trong chân không, giữa hai vec-tơ này có hệ thức

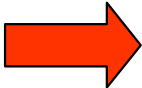
$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T.m/A.}$$

- Từ trường ngoài có tác dụng :

- \* làm định hướng các mô-men từ của các nguyên tử  $\vec{P}_{mk}$  dọc theo phương của từ trường ngoài hoặc

- \* làm xuất hiện mô-men từ cảm ứng ( nếu mô-men từ của các nguyên tử bằng 0 khi không có từ trường ngoài).

 Mô-men từ tổng cộng tăng : Vật chất bị từ hóa và có mô-men từ  $\vec{M}$  dọc theo phương của từ trường ngoài.

Để đặc trưng cho trạng thái từ hóa của vật chất trong từ trường ngoài, định nghĩa vectơ độ từ hóa

$$\mathbf{J}_m = \frac{\mathbf{M}}{V}$$

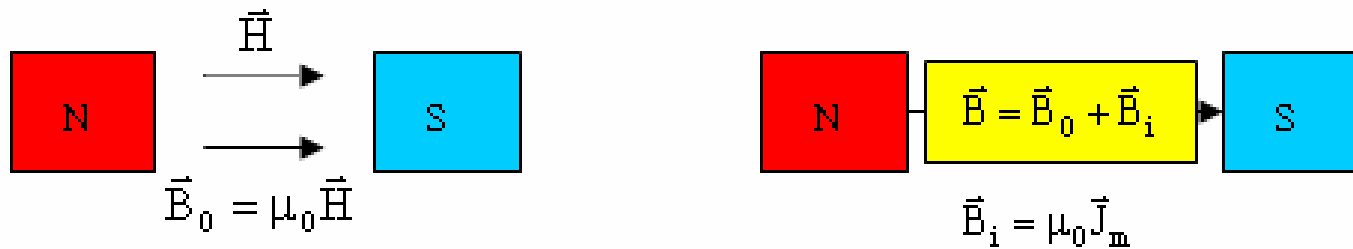
Do có sự từ hóa, bên trong chất rắn xuất hiện từ trường nội  $\mathbf{B}_i$

Từ trường nội do sự xuất hiện mô-men từ tổng cộng của các nguyên tử khi có  $\mathbf{B}_o$  hoặc do sự định hướng lại của các mômen từ nguyên tử trong  $\mathbf{B}_o$ .

$$\mathbf{B}_i = \mu_o \mathbf{J}_m$$

Khi đó từ trường tổng cộng trong vật liệu

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_i$$



$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{J}_m = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{J}_m$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$$

$$\mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{J}_m = \mu_0 \vec{H} \left( 1 + \frac{\vec{J}_m}{\vec{H}} \right)$$

$$\mu_r = 1 + \frac{\int \rho_m}{H} = 1 + \chi$$

$$\chi = \frac{\int \rho_m}{H}$$

được gọi là *độ cảm từ* ( magnetic susceptibility ).

$\mu_r$  và  $\chi$  là các đại lượng không có thứ nguyên.

# Phân biệt chất nghịch từ, thuận từ và sắt từ theo dấu và độ lớn của $\chi$

Dựa trên phạm vi và bản chất tương tác giữa các electron trong chất rắn và từ trường ngoài, người ta phân chất rắn thành 5 lớp :

Ba lớp - *thuận từ, nghịch từ và phản sắt từ* - gần như không chịu ảnh hưởng của từ trường ngoài, có  $|\chi| \ll 1$ .

Hai lớp - *sắt từ và ferri-từ* - tác dụng rất mạnh với từ trường ngoài, có  $|\chi| \gg 1$ .

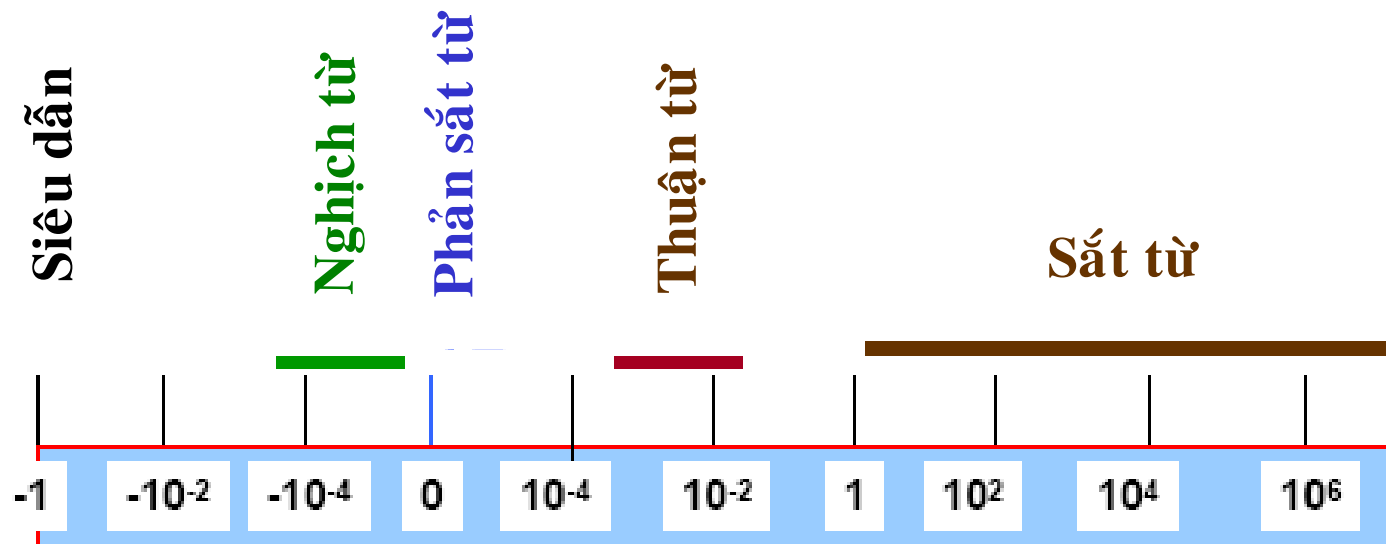
$\chi < 0$  và nhỏ : chất nghịch từ

$\chi > 0$  và nhỏ : chất thuận từ

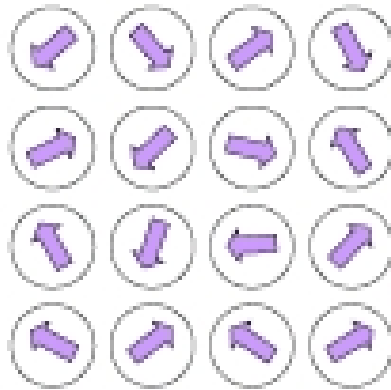
$\chi > 0$  và lớn : chất sắt từ



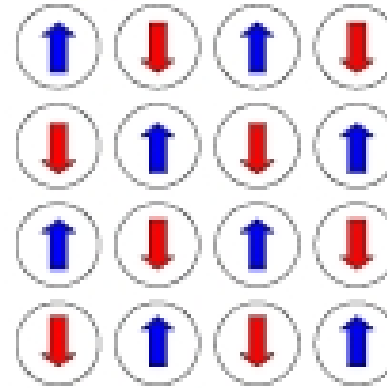
	Chất nghịch từ	Chất thuận từ	Chất sắt từ
Giá trị điển hình của $\chi_m$	$\approx -10^{-5}$	$\approx 10^{-5}$	$ \chi_m  \gg 1$
Giá trị điển hình của $\mu_r$	$\approx 1$	$\approx 1$	$ \mu_r  \gg 1$



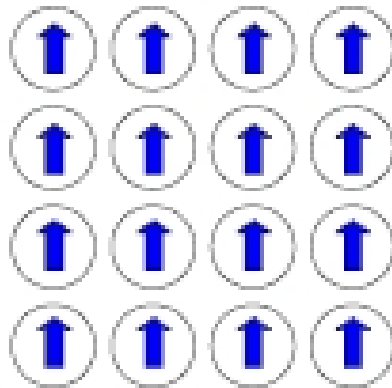
**Độ cảm từ,  $\chi$**



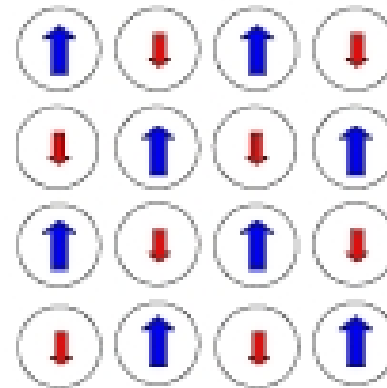
**Thuận từ**



**Phản sắt từ**

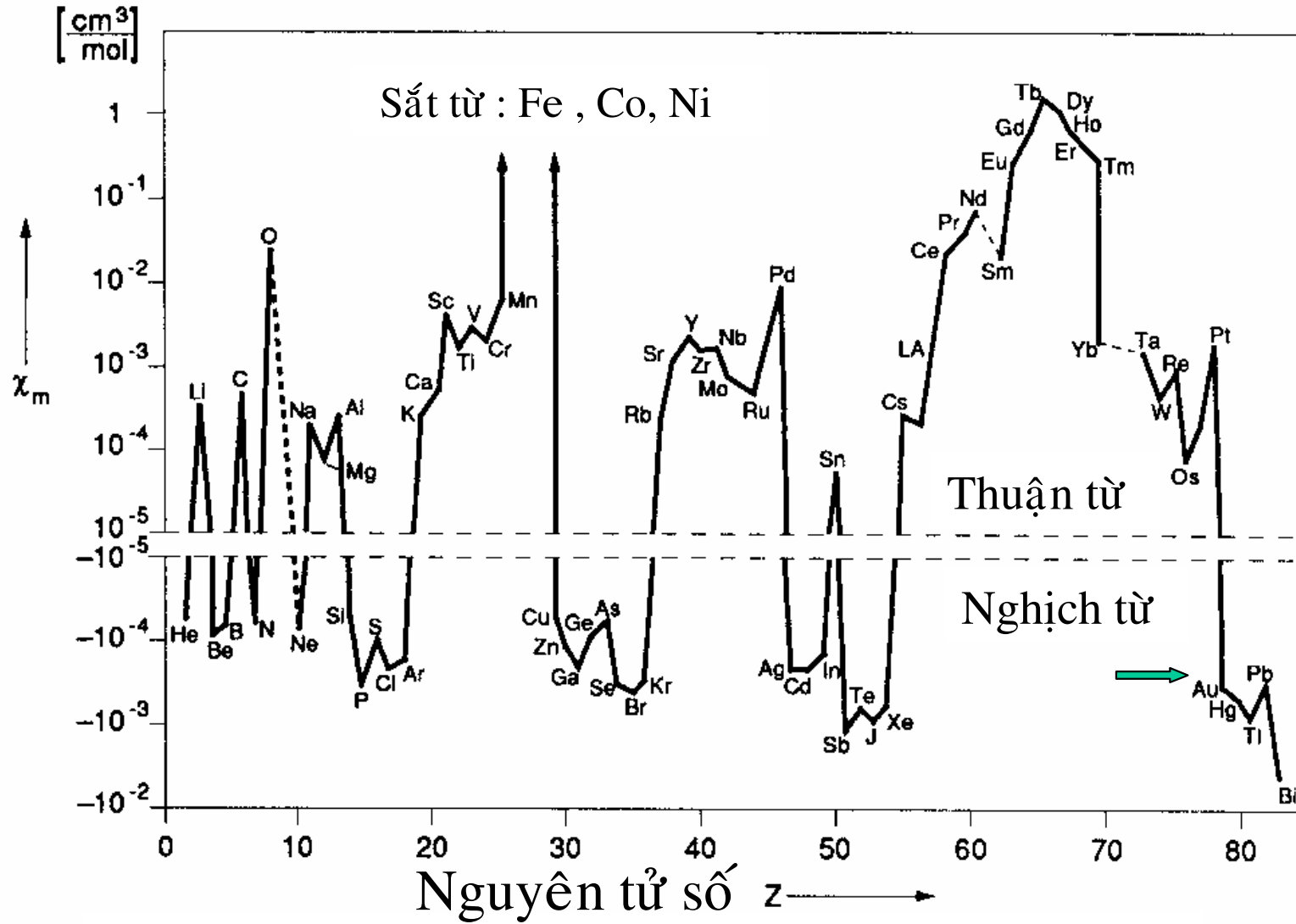


**Sắt từ**



**Feri từ**

# Tính chất từ của các nguyên tố



# Tính chất từ của các nguyên tố

1 H																	2 He														
		<input type="checkbox"/> Sắt từ <input type="checkbox"/> Phản sắt từ <input type="checkbox"/> Thuận từ <input type="checkbox"/> Nghịch từ																													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	<div style="text-align: left; margin-left: 20px;">                 ↓  <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">58 Ce</td> <td style="text-align: center;">59 Pr</td> <td style="text-align: center;">60 Nd</td> <td style="text-align: center;">61 Pm</td> <td style="text-align: center;">62 Sm</td> <td style="text-align: center;">63 Eu</td> <td style="text-align: center;">64 Gd</td> <td style="text-align: center;">65 Tb</td> <td style="text-align: center;">66 Dy</td> <td style="text-align: center;">67 Ho</td> <td style="text-align: center;">68 Er</td> <td style="text-align: center;">69 Tm</td> <td style="text-align: center;">70 Yb</td> <td style="text-align: center;">71 Lu</td> </tr> </table> </div>															58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																		

# Tính chất từ của các nguyên tố



**Độ cảm từ**

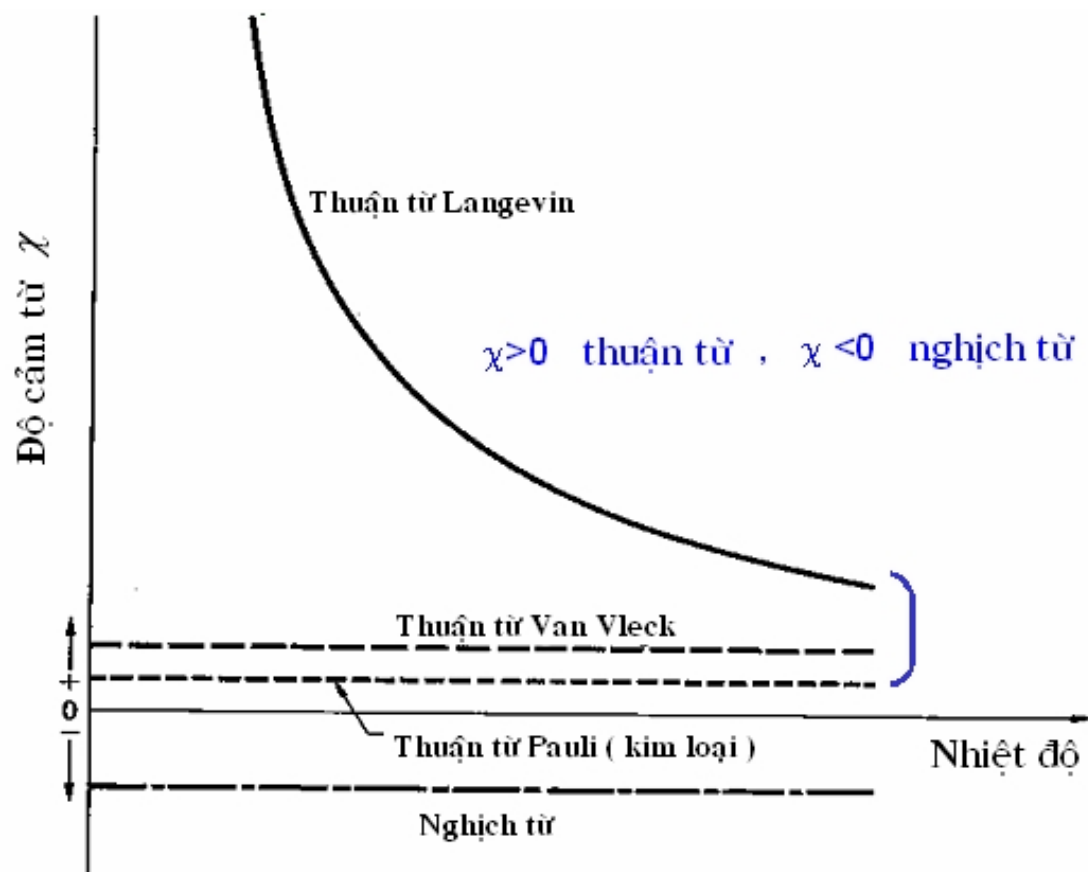
Chất sắt từ

<b>Vật liệu</b>	$\chi = \mu_r - 1$ (x 10 <sup>-5</sup> )
<b>Thuận từ</b>	
Oxid sắt (FeO)	720
Iron amonium alum	66
Uranium	40
Platinum	26
Tungsten	6,8
Cesium	5,1
Aluminum	2,2
Lithium	1,4
Magnesium	1,2
Sodium	0,72
Khí Oxy	0,19

<b>Nghịch từ</b>	
Ammonia	-.26
Bismuth	-16,6
Thủy ngân	-2,9
Bạc	-2,6
C (kim cương)	-2,1
C (graphit)	-1,6
Chì	-1,8
ClNa	-1,4
Đồng	-1,0
Nước	-0,91

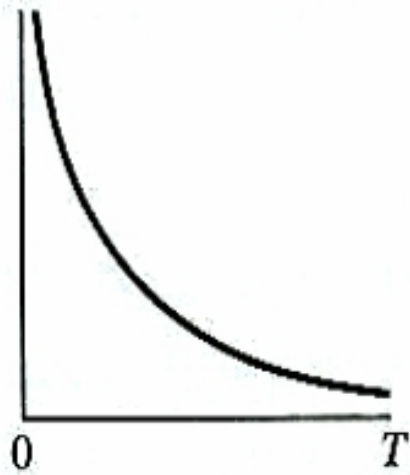
# Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ

- 1.) Nghịch từ : **không phụ thuộc** nhiệt độ
- 2.) **Thuận từ** : Định luật Curie hoặc Curie-Weiss
- 3.) **Thuận từ Pauli** : **không phụ thuộc** nhiệt độ



### Thuận từ

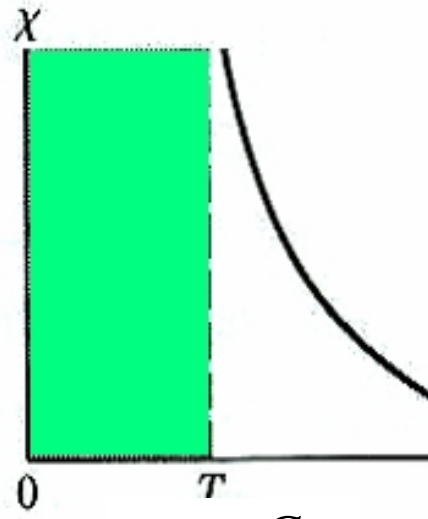
Độ cảm từ  $\chi$



$$\chi = \frac{C}{T}$$

Định luật Curie

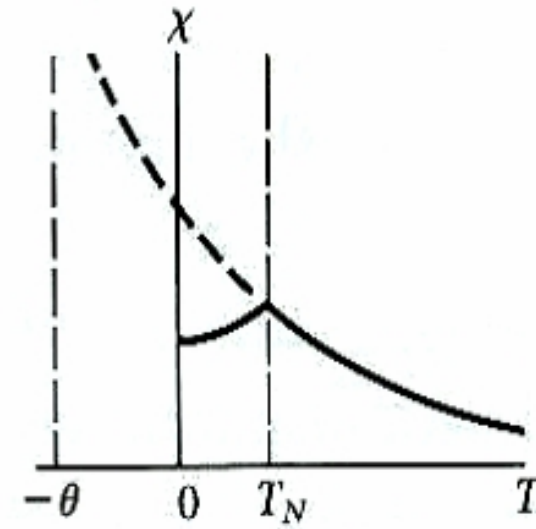
### Sắt từ



$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Định luật Curie-Weiss  
( $T > T_c$ )

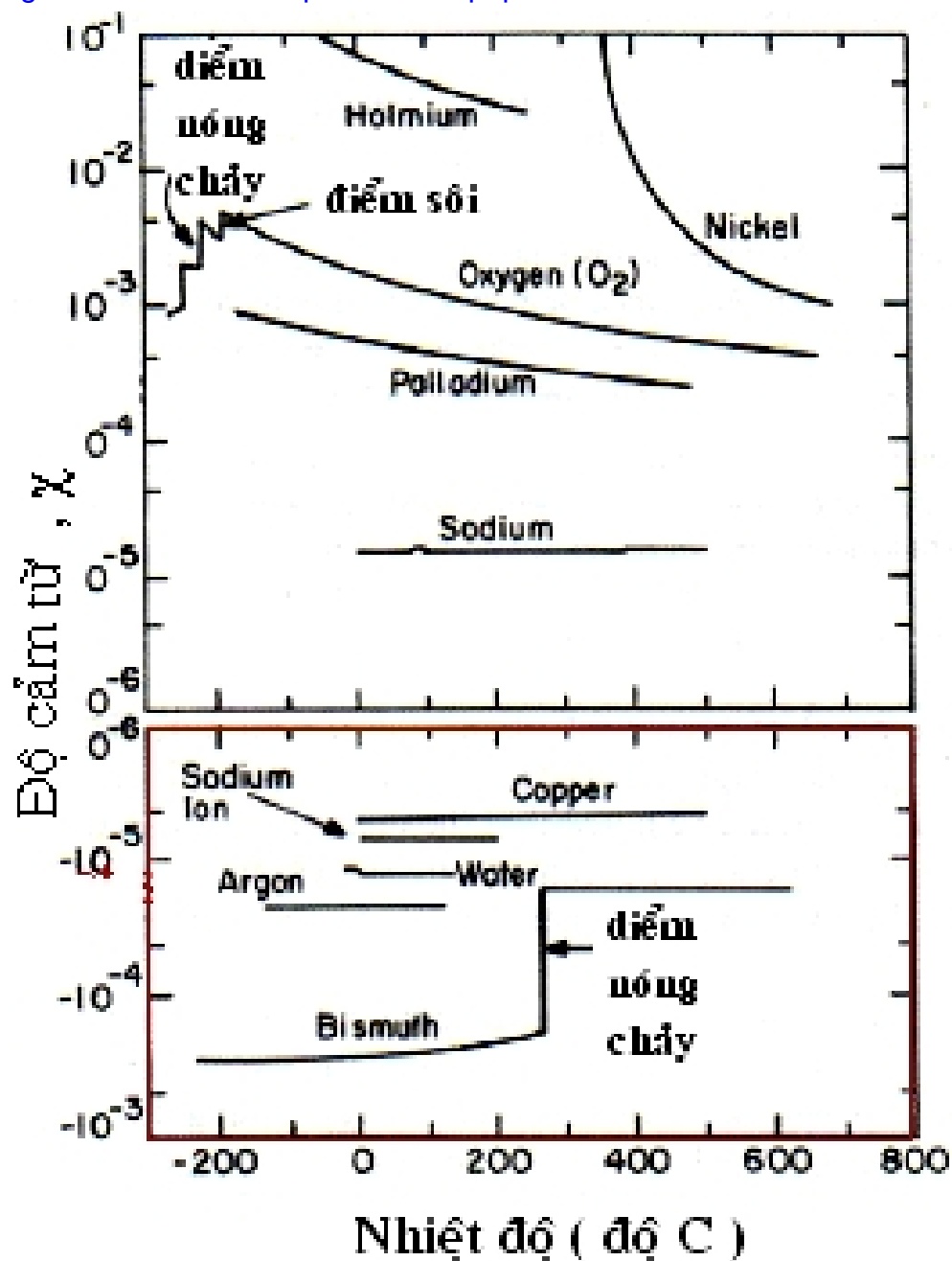
### Phản sắt từ



$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

( $T > T_N$ )



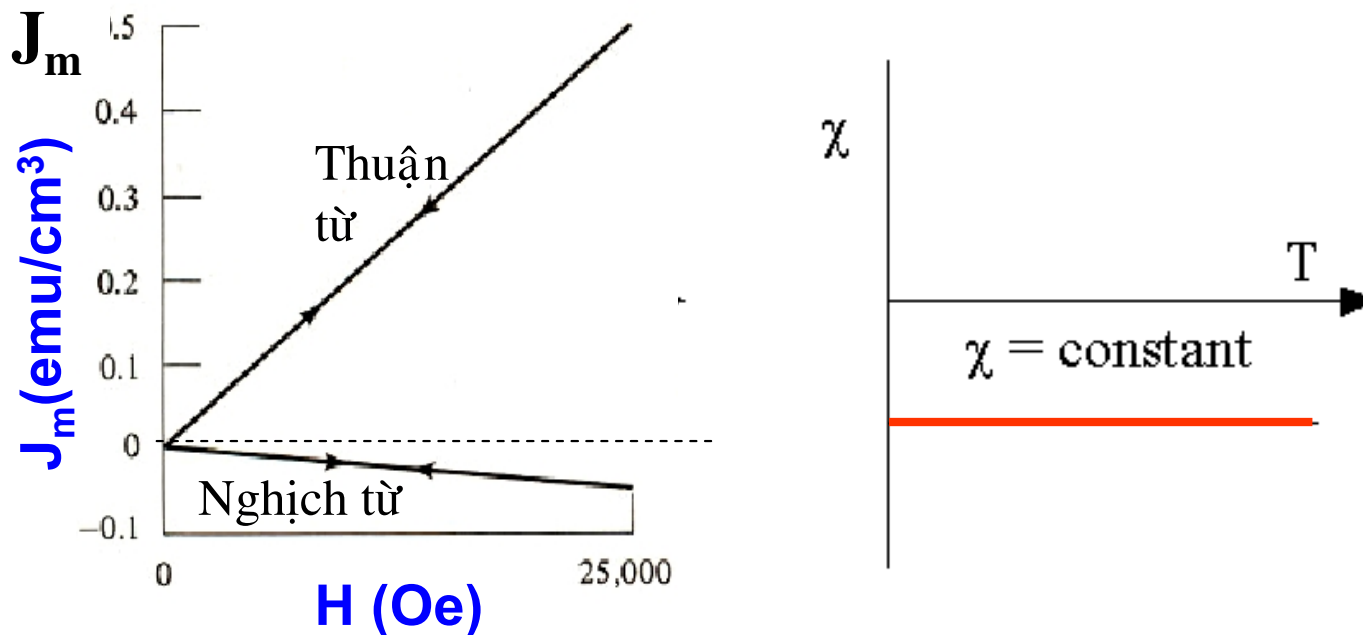


# III- Hiện tượng nghịch từ

## 1) Một số tính chất của chất nghịch từ

$$J_m = \chi H$$

$\chi$  âm và nhỏ, không phụ thuộc nhiệt độ và  $H$



Các nguyên tử trong chất nghịch từ không có mô-men lưỡng cực từ vĩnh cửu .

- Tính nghịch từ là đặc trưng cho các nguyên tố và hợp chất trong đó tất cả các electron của chúng đều có đôi.
- Nếu chỉ có 1 electron trên quỹ đạo, chuyển động của nó gây ra dòng điện kín và do đó tạo ra một từ trường. Khi 2 electrons có đôi với spin ngược nhau : từ trường sinh ra bởi 1 electron bị triệt bởi từ trường do electron kia. Do đó khi tất cả các electron của nguyên tử đều có đôi sẽ không có từ trường tổng cộng.

Khi đặt vật liệu đó vào trong từ trường , nó bị đẩy.

- Tất cả các chất đều thể hiện tính nghịch từ ở một mức độ nào đó. Tuy nhiên hiện tượng này trong nhiều vật liệu thường bị che lấp bởi các tính chất từ khác.

## 2) Nghịch từ của gốc nguyên tử

Hiện tượng nghịch từ xuất hiện do sự thay đổi của chuyển động quỹ đạo của các electron dưới tác dụng của từ trường ngoài. Mọi chất đều có hiện tượng nghịch từ nhưng thường bị che lấp bởi các hiện tượng thuận từ hay sắt từ mạnh hơn. Vì vậy, hiện tượng nghịch từ thường được phát hiện trong các chất có mô-men từ của nguyên tử bằng 0.

### 1. Sự tiến động của quỹ đạo electron trong từ trường ngoài

- khi không có từ trường ngoài, electron chuyển động trên quỹ đạo dưới tác dụng của lực hướng tâm

$$F_{ht} = m \frac{v_o^2}{r} = m\omega_o^2 r$$

- Trong từ trường ngoài, khi chuyển động trên quỹ đạo, ngoài lực hướng tâm, electron còn chịu tác dụng của lực Lorentz

$$F_L = e[\vec{v} \times \vec{B}]$$

Xét chuyển động của electron trên quỹ đạo trong hai trường hợp sau :

a)  $B_0$  vuông góc với mặt phẳng quỹ đạo.

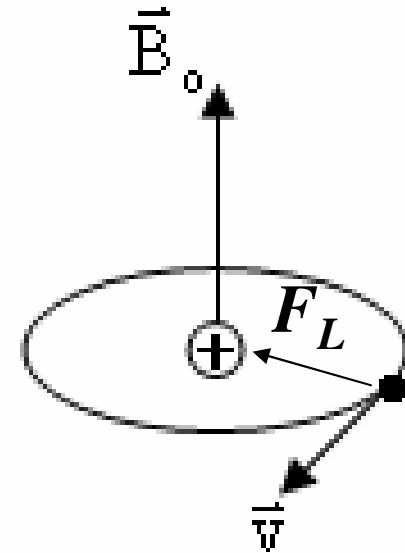
Lực Lorentz  $F_L = ev_0B_0$  tác dụng lên electron hướng theo bán kính của quỹ đạo.

**Xác định chiều của lực**

$$F_B = e[\vec{v} \times \vec{B}]$$

\* bằng quy tắc bàn tay trái

\* bằng quy tắc vặn nút chai  
( xiết ốc )



Lực hướng tâm bằng tổng  $F = F_{ht} + F_L$

hay 
$$m\omega^2 r = m\omega_0^2 r + e\omega_0 r B_0.$$

Suy ra

$$mr(\omega^2 - \omega_0^2) = mr(\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) + e\omega_0 r B_0 \approx 2mr\omega_0\omega_L = e\omega_0 r B_0$$

$$\omega_L = (\omega - \omega_0) = \frac{e}{2m} B_0$$

được gọi là *tần số Larmor*.

- Từ trường làm thay đổi tần số quay của electron trên quỹ đạo.
- Tần số Larmor như nhau cho mọi electron không phụ thuộc vào bán kính của quỹ đạo và vận tốc chuyển động của chúng.

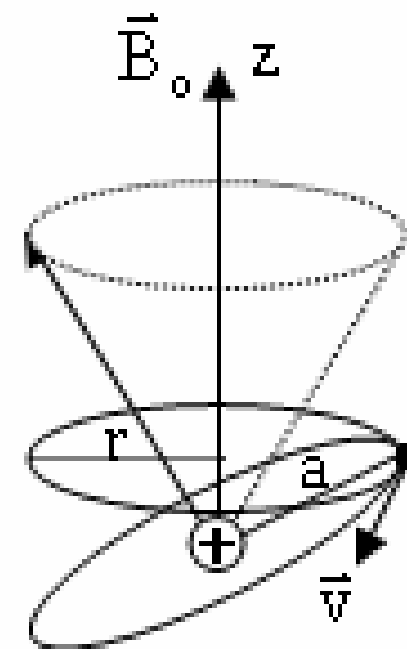
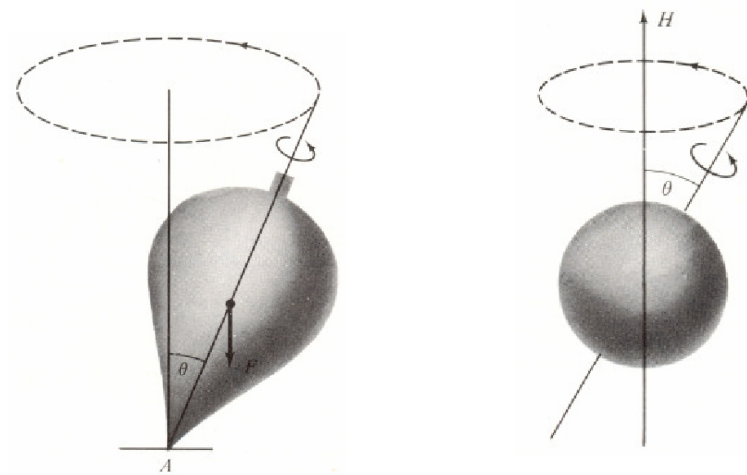
$B_0$  không vuông góc với mặt phẳng quỹ đạo.

Từ trường làm cho quỹ đạo chuyển động tiến động quanh từ trường

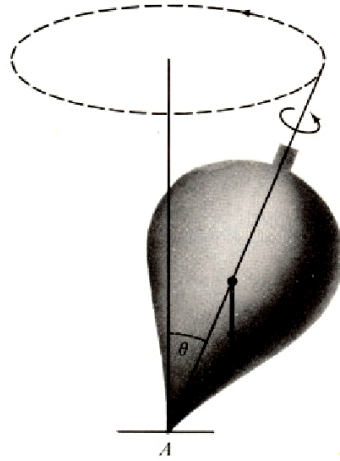
Pháp tuyến của mặt phẳng quỹ đạo vạch một mặt nón quanh từ trường.

Tính toán cho thấy, tần số góc của chuyển động tiến động đó cũng bằng tần số Larmor.

→ Sự tiến động của quỹ đạo electron làm xuất hiện một thành phần chuyển động của electron vuông góc với từ trường với tần số  $\omega_L$ .

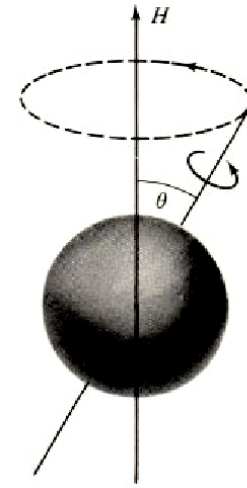


$$\dot{\rho} = \rho \times mg \dot{\rho} = \frac{d\mathcal{L}}{dt}$$



Sự tiến động của con quay trong trọng trường

$$\dot{\rho} = \mu \times \mathcal{H}$$



Sự tiến động của mô-men từ quanh từ trường ngoài H,

- Nếu là nguyên tử riêng biệt thì khi tăng H chỉ làm tăng tốc độ tiến động nhưng không làm thay đổi góc  $\theta$ .
- Với hệ gồm nhiều nguyên tử dao động nhiệt, có sự trao đổi nhiệt giữa các nguyên tử. Khi có từ trường ngoài H, dao động nhiệt ảnh hưởng đến chuyển động tiến động làm cho giá trị của  $\theta$  của các nguyên tử hơi bị giảm đến 1 giá trị tương ứng với từ trường và nhiệt độ cho trước.



## 2. Tính độ từ hóa và độ cảm từ $\chi$

Dưới tác dụng của từ trường ngoài, vật liệu bị từ hóa.

Theo định nghĩa

$$\rho_m = \frac{M}{V}$$

trong đó

$$\begin{aligned} M &= P_{1mB} + P_{2mB} + \dots + P_{NmB} = \\ &= N \frac{P_{1mB} + P_{2mB} + \dots + P_{NmB}}{N} = N\bar{P}_{mB} = ZN\bar{P}_m \end{aligned}$$

N là số nguyên tử có trong thể tích V, Z là số electron của một nguyên tử.

Trước hết, tính mô-men từ trung bình  $\bar{p}_m$  của một electron trong trường hợp đang xét.

Dưới tác dụng của từ trường, chuyển động tiến động nói trên dẫn đến dòng điện kín

$$i = -e v_L = -e \frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2}{4\pi m} B_o$$

Dòng này sinh ra mô-men từ

$$p_m = iS = -\frac{e^2 S}{4\pi m} B_o$$

trong đó S là diện tích của vòng tiến động của electron quanh từ trường

$$S = \pi r^2 = \pi (x^2 + y^2)$$

## Mô-men từ trung bình của electron

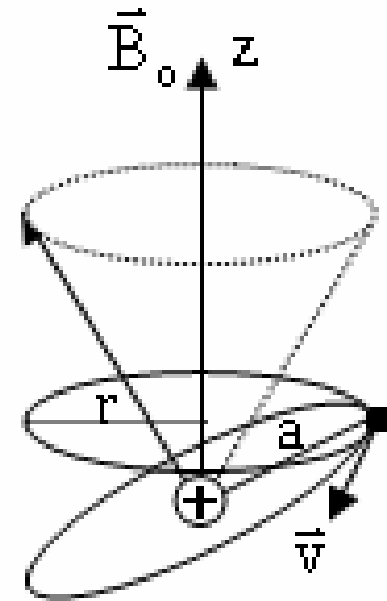
$$\bar{p}_m = -\frac{e^2 \pi (\bar{x}^2 + \bar{y}^2)}{4\pi m} B_o$$

Nếu sự phân bố của electron trong nguyên tử có tính đối xứng cầu thì

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \frac{a^2}{3}$$

trong đó  $a$  là giá trị trung bình của khoảng cách từ electron đến tâm nguyên tử

$$\bar{p}_m = -\frac{e^2}{4m} \frac{2}{3} a^2 B_o = -\frac{e^2 a^2}{6m} B_o$$



## Độ từ hóa của mẫu

$$J_m = nZ\bar{p}_m = -\frac{nZe^2a^2}{6m}B_o$$

$$\chi = \frac{J_m}{H} = -\frac{nZe^2a^2}{6m}\mu_o$$

Với  $a \approx 10^{-10}$  m ,  $n \approx 5.10^{28}$  m<sup>-3</sup> , ta tính được  $\chi \approx -10^{-6}$  Z

Kết quả tính toán phù hợp với thực nghiệm về độ lớn và dấu. Độ cảm từ không phụ thuộc nhiệt độ và từ trường H và tỷ lệ với số electron Z có trong một nguyên tử .

- Chất siêu dẫn là chất nghịch từ lý tưởng :  $\chi = -1$
- Hiệu ứng Meissner

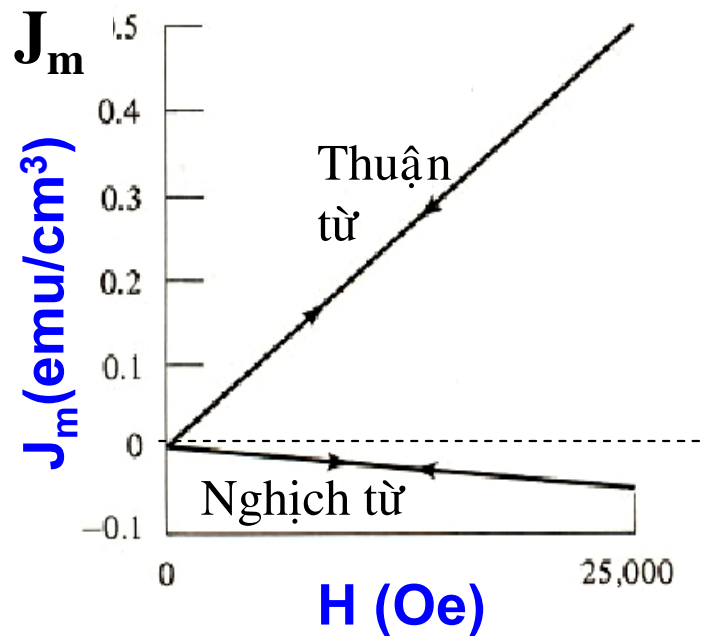


## IV- Hiện tượng thuận từ

### 1) Một số tính chất của chất thuận từ

\*  $\chi$  dương và nhỏ

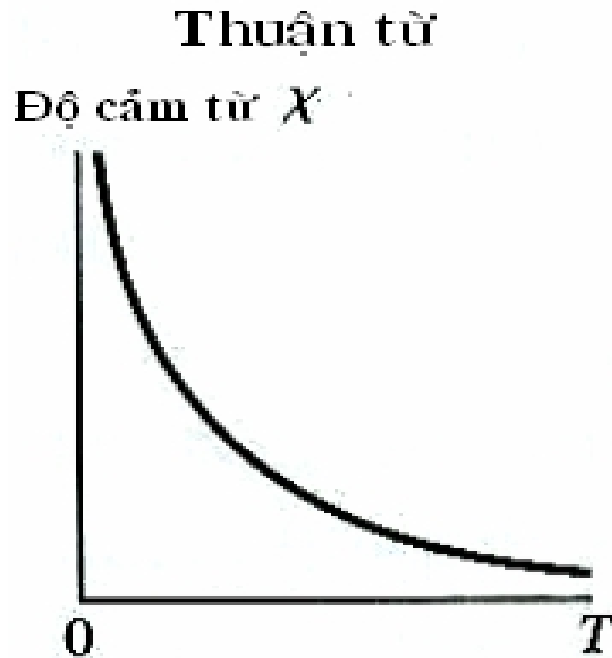
\* từ trường ngoài yếu và nhiệt độ cao :  $\mathbf{B}_i$  phụ thuộc tuyến tính vào  $\mathbf{B}_0$



# Vật liệu thuận từ

\*  $\chi$  phụ thuộc nhiệt độ : Định luật Curie

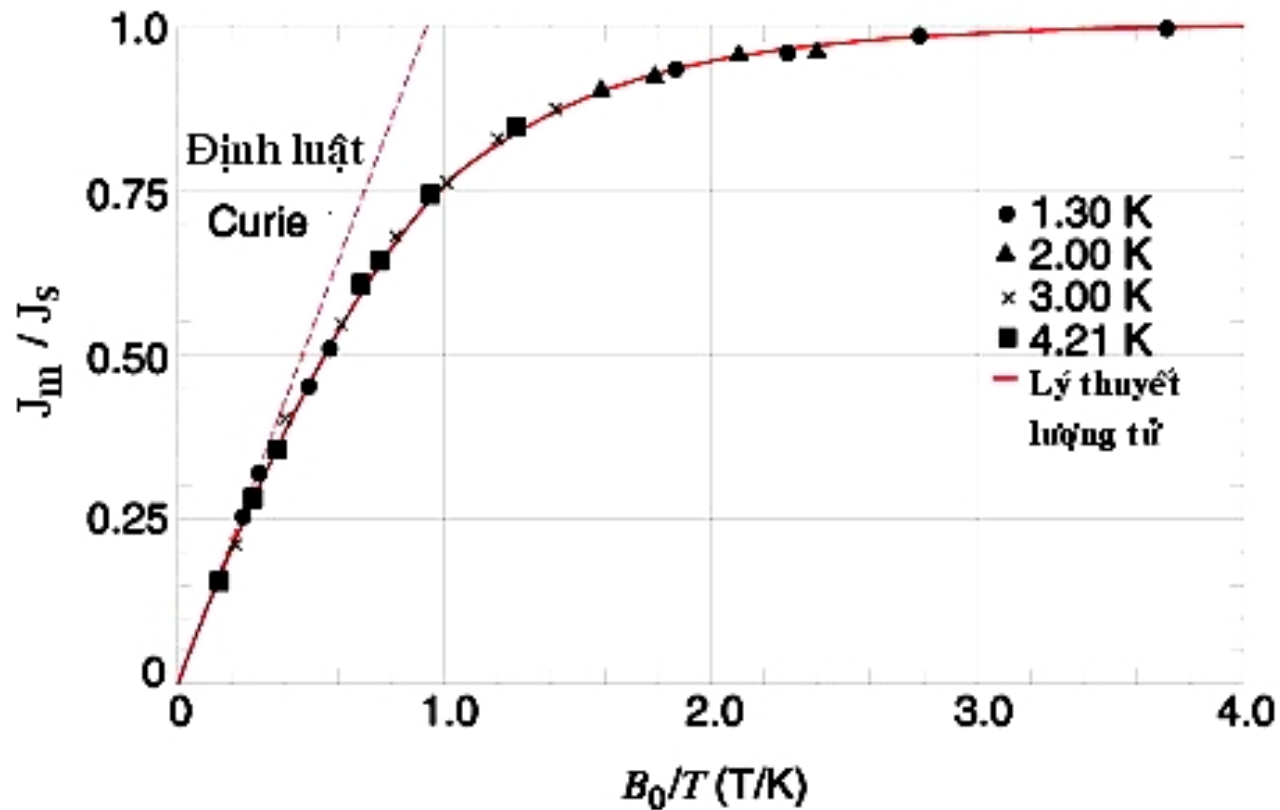
$$\chi = \frac{C}{T}$$



**Định luật Curie**

# Vật liệu thuận từ

\* từ trường ngoài mạnh và nhiệt độ thấp : đường phụ thuộc của  $B_i$  vào  $B_0$  tiệm cận đến giá trị bão hòa  $B_s$ .



Đường cong từ hóa của chất thuận từ



Khác với các chất nghịch từ, các chất thuận từ thường là các chất hoặc hợp chất có các electron chưa có đôi.

Nhiều hợp chất chứa sắt, palladium, platinum, và các nguyên tố đất hiếm có các electron không có đôi tạo ra một từ trường nhỏ nào đó.

Trong các trường hợp này, nguyên tử như một nam châm vĩnh cửu nhỏ. Nếu một chất chứa các nguyên tử như vậy được đặt vào trong từ trường ngoài, trường của các nguyên tử được định hướng theo từ trường ngoài.

## 2) Thuận từ của các gốc nguyên tử

Simple PDF Merge and Split, Unregistered Version - <http://www.simplepdf.com>

### 1. Lý thuyết thuận từ cổ điển của Langevin

#### • Cơ sở lý thuyết.

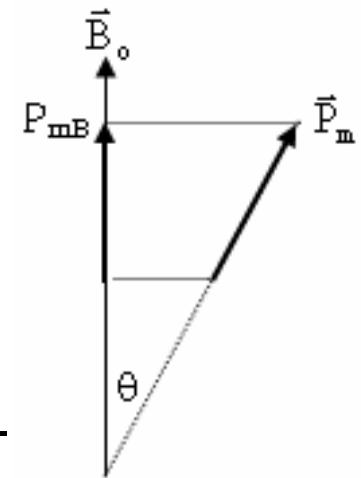
- Các nguyên tử của chất thuận từ có mô-men từ  $P_m$  không đối (được xem là các lưỡng cực từ không đối).
- Tương tác giữa các lưỡng cực từ đó rất yếu, có thể bỏ qua.
  - Lưỡng cực từ trong từ trường  $\mathbf{B}_0$  có thế năng

$$W_m = -\mathbf{P}_m \mathbf{B}_0 = -P_m \cdot B_0 \cdot \cos\theta$$

trong đó  $\theta$  là góc giữa 2 vectơ  $\mathbf{P}_m$  và  $\mathbf{B}_0$ .

$W_m$  cực tiểu khi  $\theta = 0$  : lưỡng cực từ định hướng theo từ trường.

- Năng lượng của hệ sẽ thấp nhất khi tất cả các mô-men từ đều định hướng theo từ trường ngoài.



- Từ trường ngoài có xu hướng hướng các lưỡng cực từ theo chiều của từ trường.

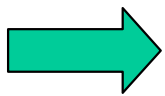
- Trên thực tế, do chuyển động nhiệt của các nguyên tử, bao giờ cũng có một số lưỡng cực bị lệch khỏi chiều của từ trường.

- Mô-men từ tổng cộng của chất rắn bằng tổng các thành phần chiếu của mô-men từ của các nguyên tử lên chiều của từ trường ngoài :

$$M = P_{m1B} + P_{m2B} + \dots + P_{mNB} = NP_{mB}$$

trong đó thành phần chiếu lên từ trường bằng

$$P_{mB} = P_m \cdot \cos\theta$$

 Bài toán tính độ từ hóa của chất rắn dẫn đến việc tính giá trị trung bình của mô-men từ tổng cộng của các nguyên tử *dọc theo phương của từ trường ngoài*  $P_{mB}$  khi có sự cân bằng giữa tác dụng định hướng của từ trường sự phá vỡ sự định hướng đó do chuyển động nhiệt của các nguyên tử .

Simple PDF Merge and Split Unregistered Version - <http://www.situpdf.com>  
Langevin đã giải bài toán này theo phương pháp thống kê cổ điển.

Theo đó,  $\mathbf{P}_m$  có thể định hướng một cách tùy ý trong từ trường, nghĩa là góc  $\theta$  có thể lấy mọi giá trị.

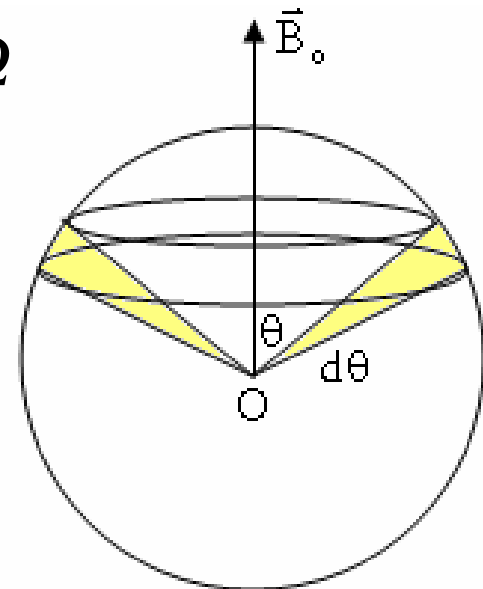
Xác suất để cho lưỡng cực từ định hướng ( so với chiều của từ trường ) dưới các góc nằm giữa  $\theta$  và  $\theta + d\theta$  ( trong góc khối  $d\Omega$  ) hay xác suất để lưỡng cực có năng lượng  $W_m$  trong từ trường được xác định bằng hàm phân bố Boltzmann

$$\omega = A \exp - \frac{W_m}{kT} d\Omega = A \exp \frac{P_m B_o \cos \theta}{kT} d\Omega$$

trong đó  $A$  là một hằng số và

$$d\Omega = 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta$$

$$\omega = C \exp \frac{P_m B_o \cos \theta}{kT} \sin \theta d\theta$$



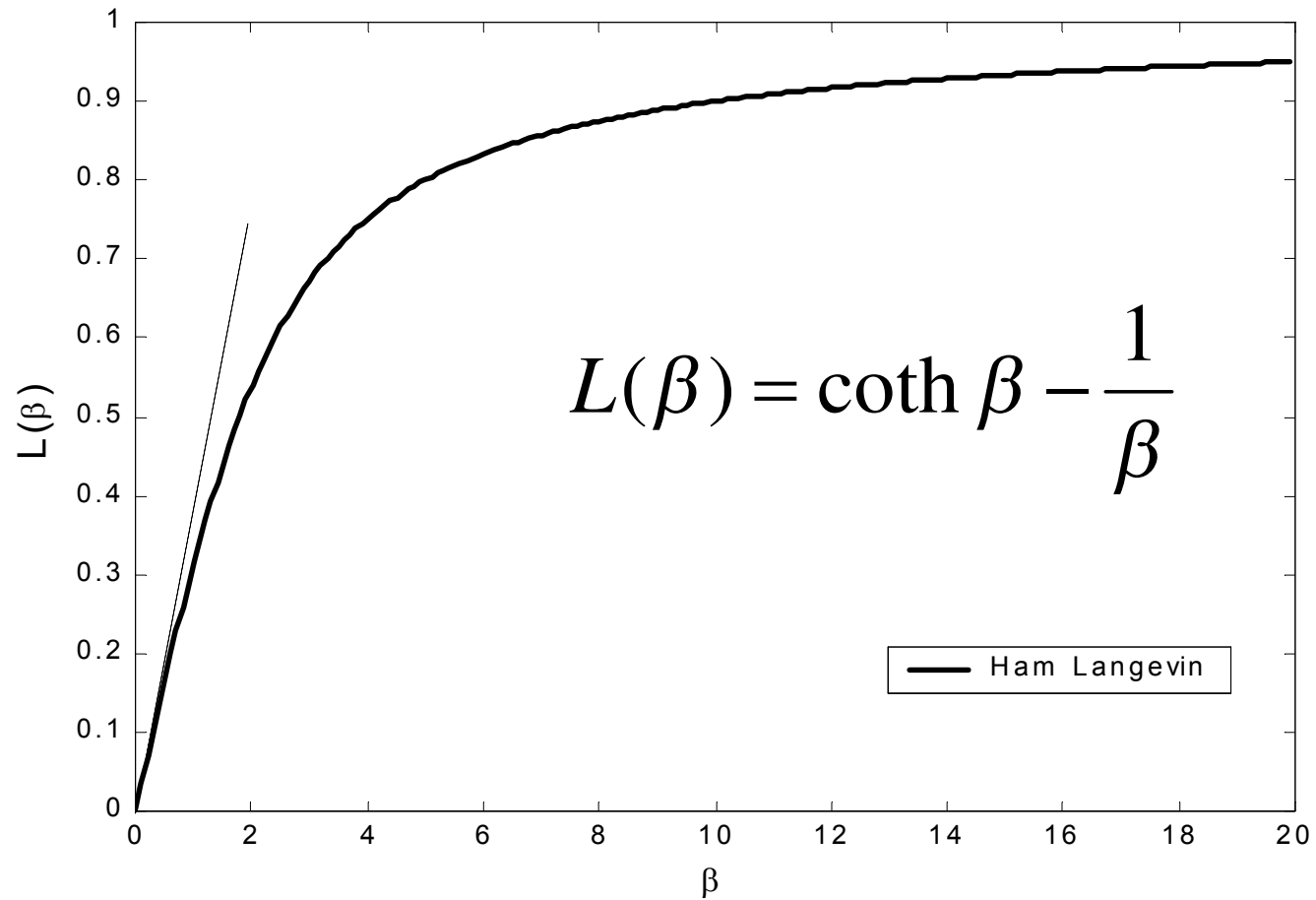
\* tính giá trị trung bình

$$\overline{P_{mB}} = \overline{P_m \cos \theta} = P_m \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp \frac{P_m B_o \cos \theta}{kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp \frac{P_m B_o \cos \theta}{kT} \sin \theta d\theta}$$

Đặt  $X = \cos \theta$  và  $\beta = \frac{P_m B_o}{kT}$

Hàm Langevin  $L(\beta) = \coth \beta - \frac{1}{\beta}$

$$\coth \beta = \frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^2}{45} + \dots$$



Đường biểu diễn của hàm Langevin  $L(\beta)$

\* Tính

$$J_m = n\bar{P}_{mB} = nP_m L(\beta)$$

$$\chi = \frac{J_m}{H} = \frac{nP_m L(\beta)}{H}$$

- Trường hợp từ trường yếu và nhiệt độ cao :  $\beta \ll 1$  ,

$$L(\beta) \approx \frac{\beta}{3} = \frac{P_m B_o}{3kT} = \frac{P_m \mu_o H}{3kT}$$

$$\chi = \frac{n\mu_o P_m^2}{3kT} \quad \text{không phụ thuộc H}$$

Với các nguyên tử,  $P_m \approx \mu_B = 9,2 \cdot 10^{-24} \text{ J/Tesla}$

$$P_m B_0 = 9,2 \cdot 10^{-24} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 10^6$$

$$kT = 3 \cdot 10^{-21} \text{ J ( ở nhiệt độ phòng )}$$

Suy ra

$$\beta = \frac{P_m B_0}{kT} = \frac{10^{-23} \text{ J}}{3 \cdot 10^{-21} \text{ J}} \ll 1$$

nghĩa là giả thiết  $\beta \ll 1$  nói trên được thỏa mãn trên thực tế.

Với các số liệu trên , tính được  $\chi \approx 354 \cdot 10^{-6}$  vào cỡ độ lớn đo được bằng thực nghiệm



Từ 
$$\chi = \frac{n\mu_o P_m^2}{3kT}$$

$\chi$  phụ thuộc nhiệt độ T theo dạng

$$\chi = \frac{C}{T}$$

trong đó hằng số 
$$C = \frac{n\mu_o P_m^2}{3k}$$

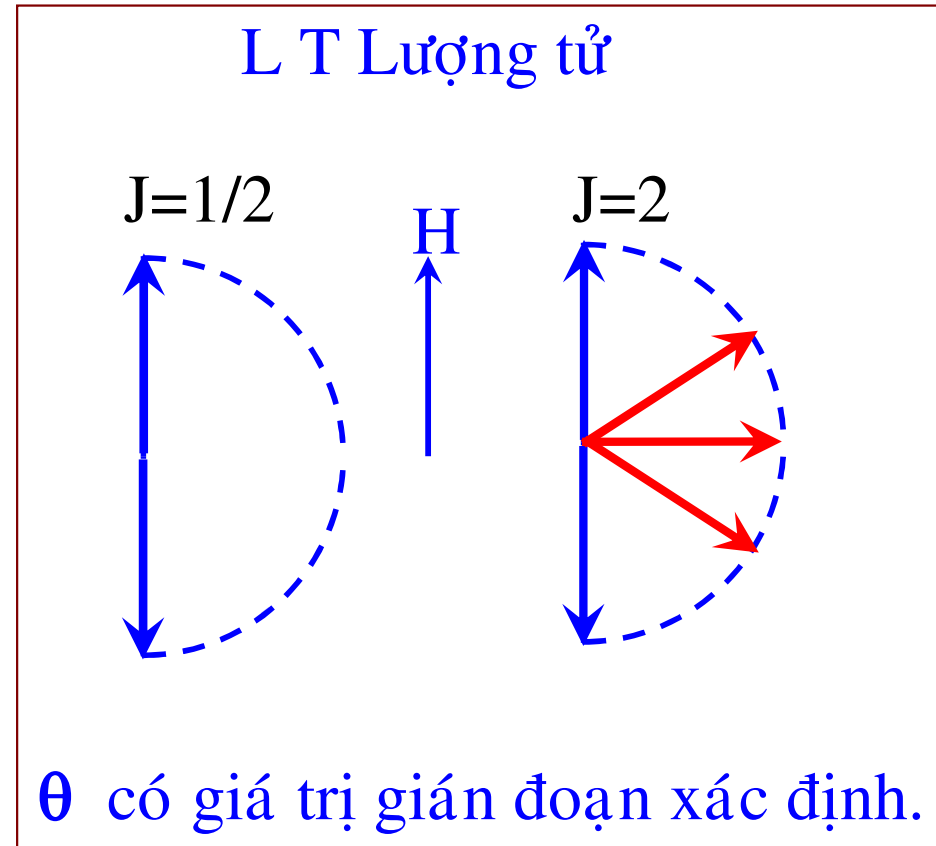
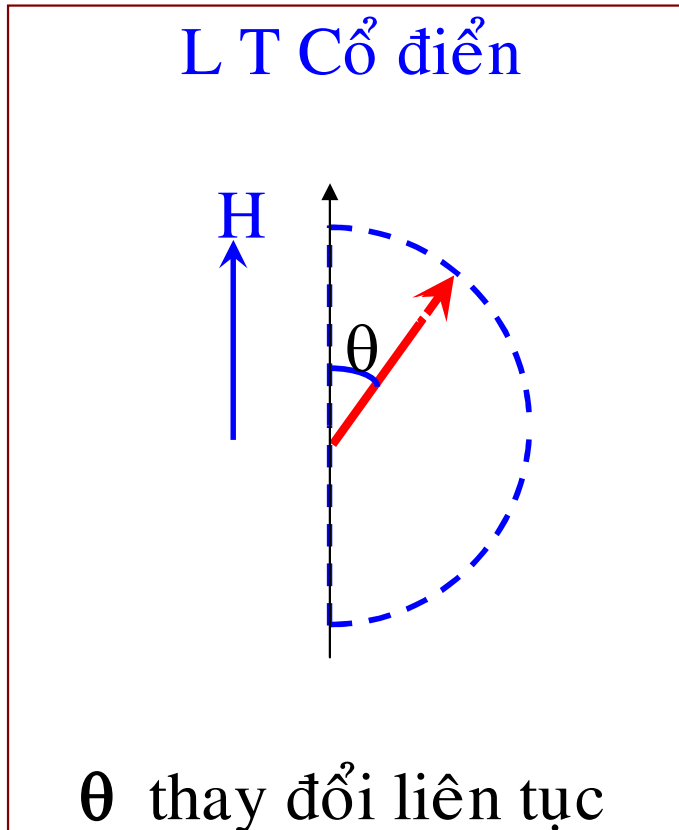
- Trường hợp từ trường mạnh và nhiệt độ thấp :  
 $\beta \rightarrow \infty$  ,  $L(\beta) \rightarrow 1$

$$J_m = nP_m = J_s$$

Mô-men từ của tất cả các nguyên tử đều định hướng theo từ trường ngoài.

## 2. Lý thuyết lượng tử

Giả thuyết quan trọng của lý thuyết lượng tử : **năng lượng của một hệ là gián đoạn.**



Lượng tử hóa không gian

\* Tính giá trị trung bình của mô-men từ tổng cộng của nguyên tử ( theo  $2J+1$  cách sắp xếp ) dọc theo phương của từ trường ngoài  $P_{JB}$

Xác suất của mỗi cách định hướng đó được xác định bởi hàm phân bố Boltzmann

$$\omega = C \exp \frac{P_{JB} B_0}{kT}$$

$$\bar{P}_{JB} = \frac{\sum_{m_J=-J}^J P_{JB} \exp \frac{P_{JB} B_0}{kT}}{\sum_{m_J=-J}^J \exp \frac{P_{JB} B_0}{kT}} = gJ\mu_B B_J(\beta)$$

trong đó 
$$\beta = \frac{gJ\mu_B B_0}{kT}$$

$$\text{Hàm Brillouin : } B_J(\beta) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\beta\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}\beta\right)$$

\* Tính  $J_m = n\bar{P}_{JB} = ngJ\mu_B B_J(\beta)$

$$\chi = \frac{J_m}{H} = \frac{ngJ\mu_0\mu_B}{B_0} B_J(\beta)$$

Trường hợp từ trường yếu và nhiệt độ cao :  $\beta \ll 1$ , khai triển hàm  $B_J(\beta)$  cho

$$B_J(\beta) \approx \frac{J+1}{3J} \beta$$

$$\chi = \frac{ngJ\mu_0\mu_B}{B_0} \frac{J+1}{3J} \frac{Jg\mu_B B_0}{kT}$$

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)\mu_0}{3kT}$$

không phụ thuộc H và phụ thuộc nhiệt độ T theo dạng  $\chi = \frac{C}{T}$

với 
$$C = \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)\mu_0}{3k}$$

- Trường hợp từ trường mạnh và nhiệt độ thấp :  
 $\beta \rightarrow \infty, B_J(\beta) \rightarrow 1.$

Sự từ hóa đạt trạng thái bão hòa

$$J_s = ngJ\mu_B$$

# V- Hiện tượng sắt từ

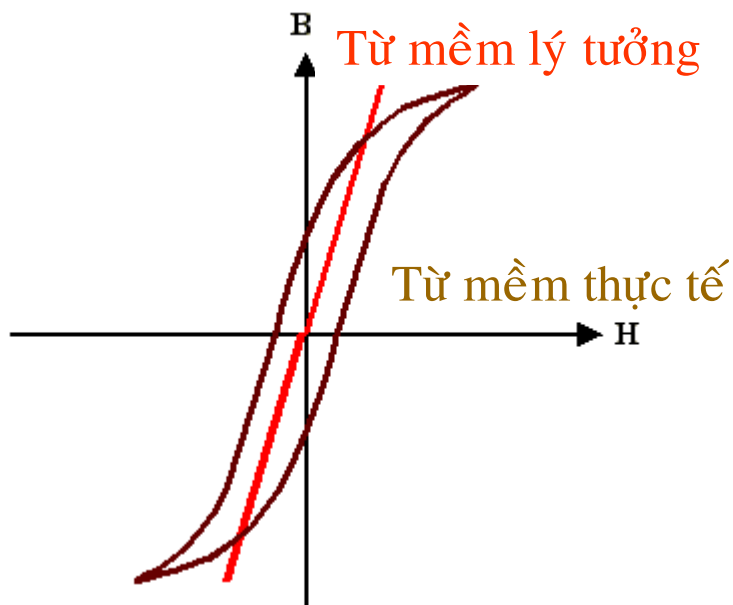
## 1) Một số tính chất của chất sắt từ

\*  $\chi$  dương và lớn.

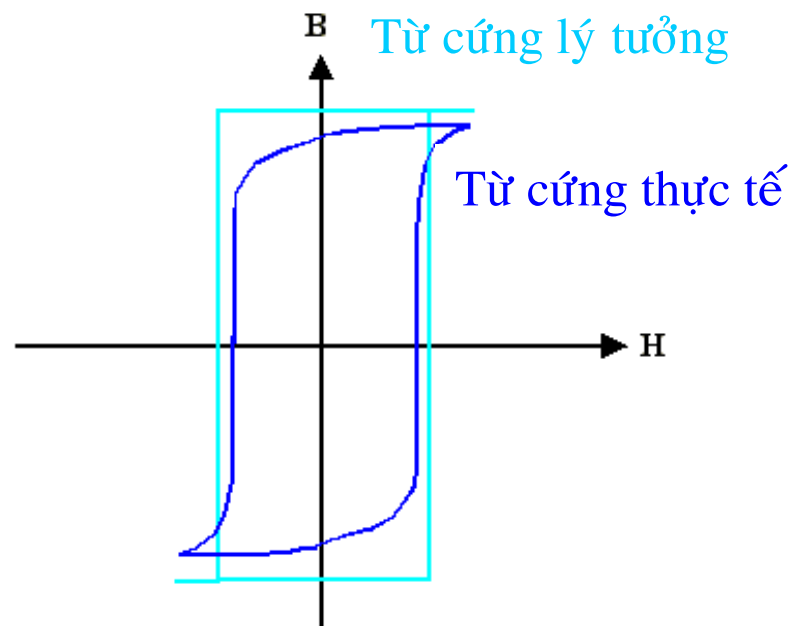
▪ Khác biệt quan trọng nhất giữa sắt từ và thuận từ hay nghịch từ là cường độ tương tác giữa các mô-men từ nguyên tử lân cận. Trong khi các mô-men từ gần như độc lập với nhau trong các chất thuận từ thì trong các chất sắt từ, chúng tương tác mạnh với nhau. Ở nhiệt độ thấp, tương tác trao đổi giữa các mô-men từ nguyên tử lân cận ( xuất hiện do các spin không có đôi ) trong các chất sắt từ đủ mạnh để thắng các thăng giáng nhiệt có xu hướng làm cho các mô-men từ định hướng hỗn loạn. Nhờ đó ngay cả khi không có từ trường ngoài, các mô-men lân cận định hướng cùng nhau.

\*  $\chi$  phụ thuộc vào từ trường ngoài :

## đường cong từ trễ

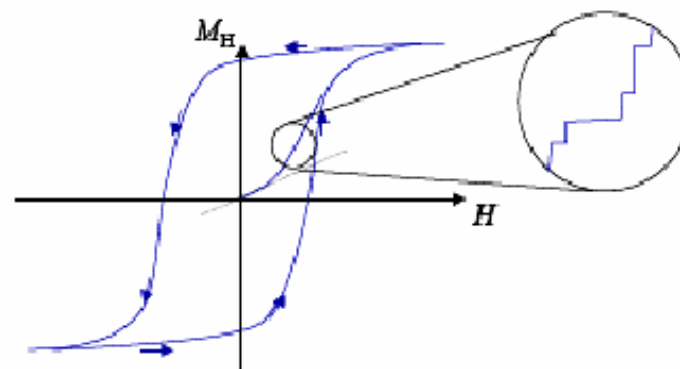


Từ mềm



Từ cứng

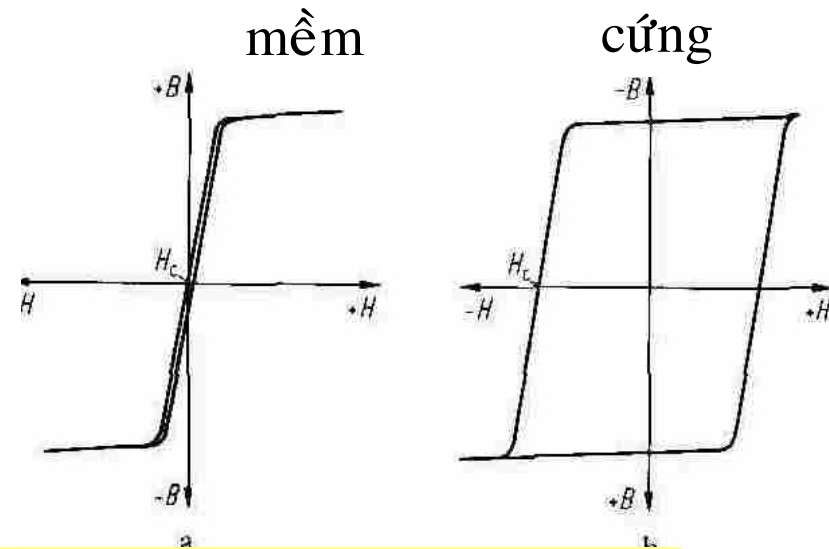
## Hiệu ứng Barkhausen



# Vật liệu từ cứng và từ mềm

**Từ mềm** : biến thế , nam châm điện , lõi các cuộn dây , ...

**Từ cứng** : các băng từ , nam châm vĩnh cửu, ...



## Vật liệu từ mềm kim loại :

- $\alpha$ -Fe, Ni, Co và một số hợp kim của chúng
- Các hợp chất và hợp kim Fe – Si và Fe – Ni  
( ví dụ : **Fe / 6%Si** )

**Vật liệu gốm từ mềm** (Ferrites) : oxide spinels lập phương hay perowskites, garnets ( $Y_3Fe_5O_{12}$ )

- **spinel** : các mô-men từ của các ion ở các vị trí tứ diện và bát diện *đối song song*.



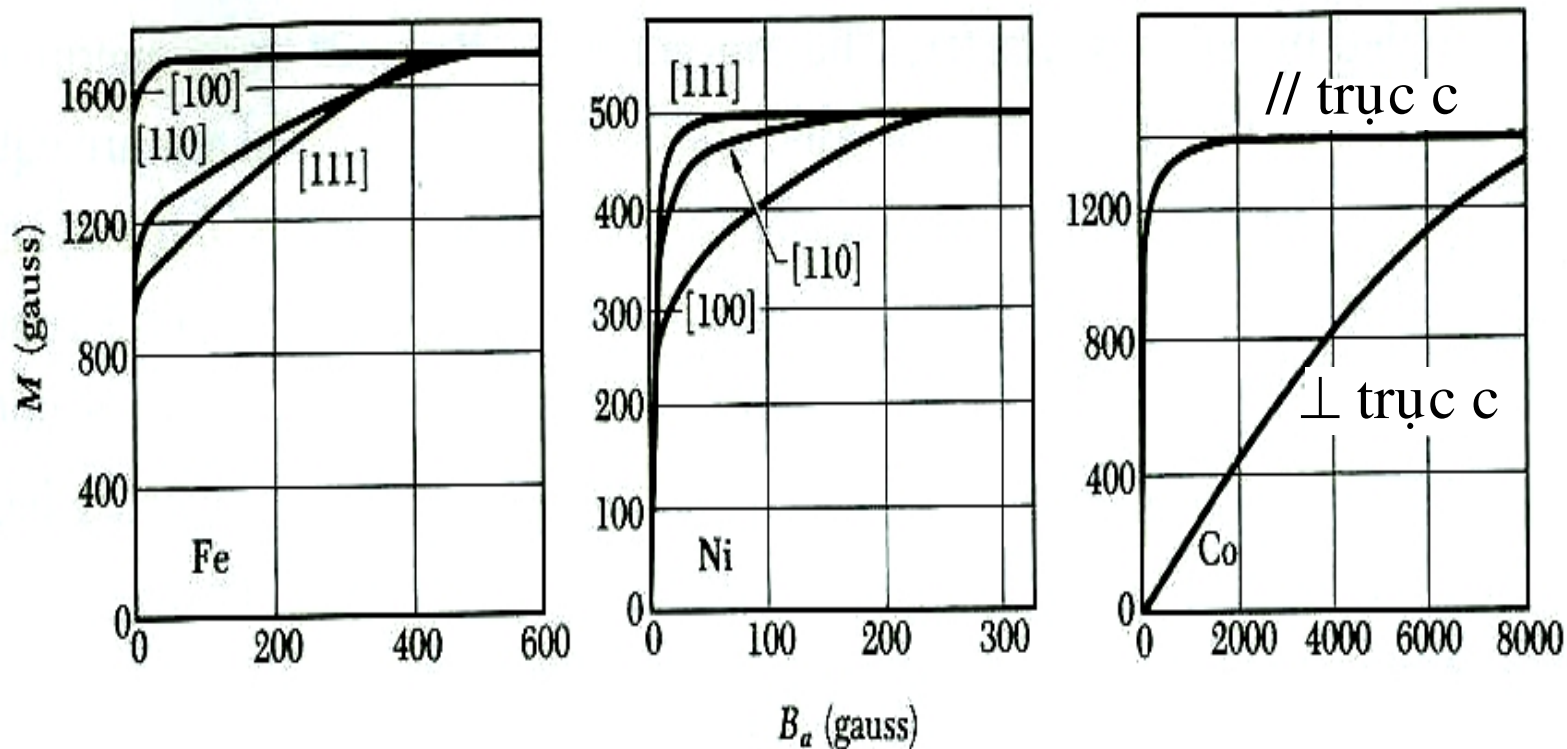
# Vật liệu từ cứng và từ mềm

## Vật liệu từ cứng kim loại :

- a) Hợp kim Fe/Cos, **Permalloy** ( hợp kim Fe/Ni )
- b) **Alnico** ( Al/Ni/Co )
- c) **SmCo<sub>5</sub>** cấu trúc lục giác với sự dị hướng từ mạnh
  - có độ từ hóa bão hòa cao, lực kháng từ lớn
  - dùng trong các loa , nam châm làm lệch hướng ...

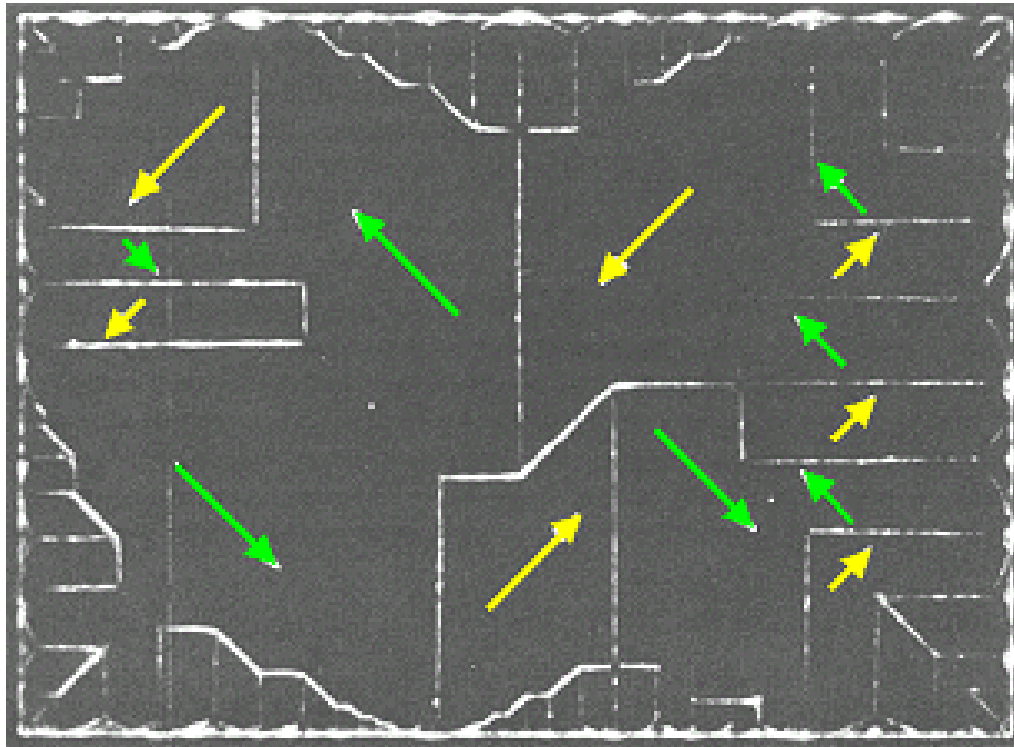
## Sự từ hóa dị hướng.

Đa số tinh thể có tính dị hướng. Một minh chứng cho sự dị hướng đó là theo các chiều tinh thể khác nhau vật liệu bị từ hóa khác nhau. Như vậy, trong tinh thể có các chiều dễ từ hóa và chiều khó từ hóa.



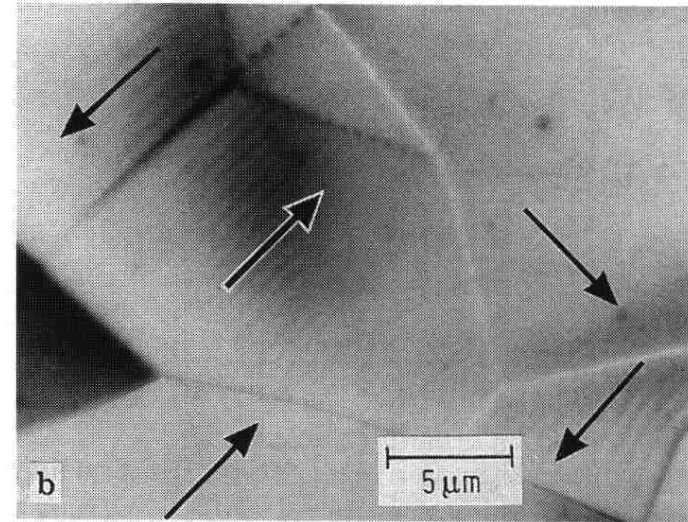
Chiều dễ từ hóa của các tinh thể Fe, Ni và Co

# Cấu trúc đô-men



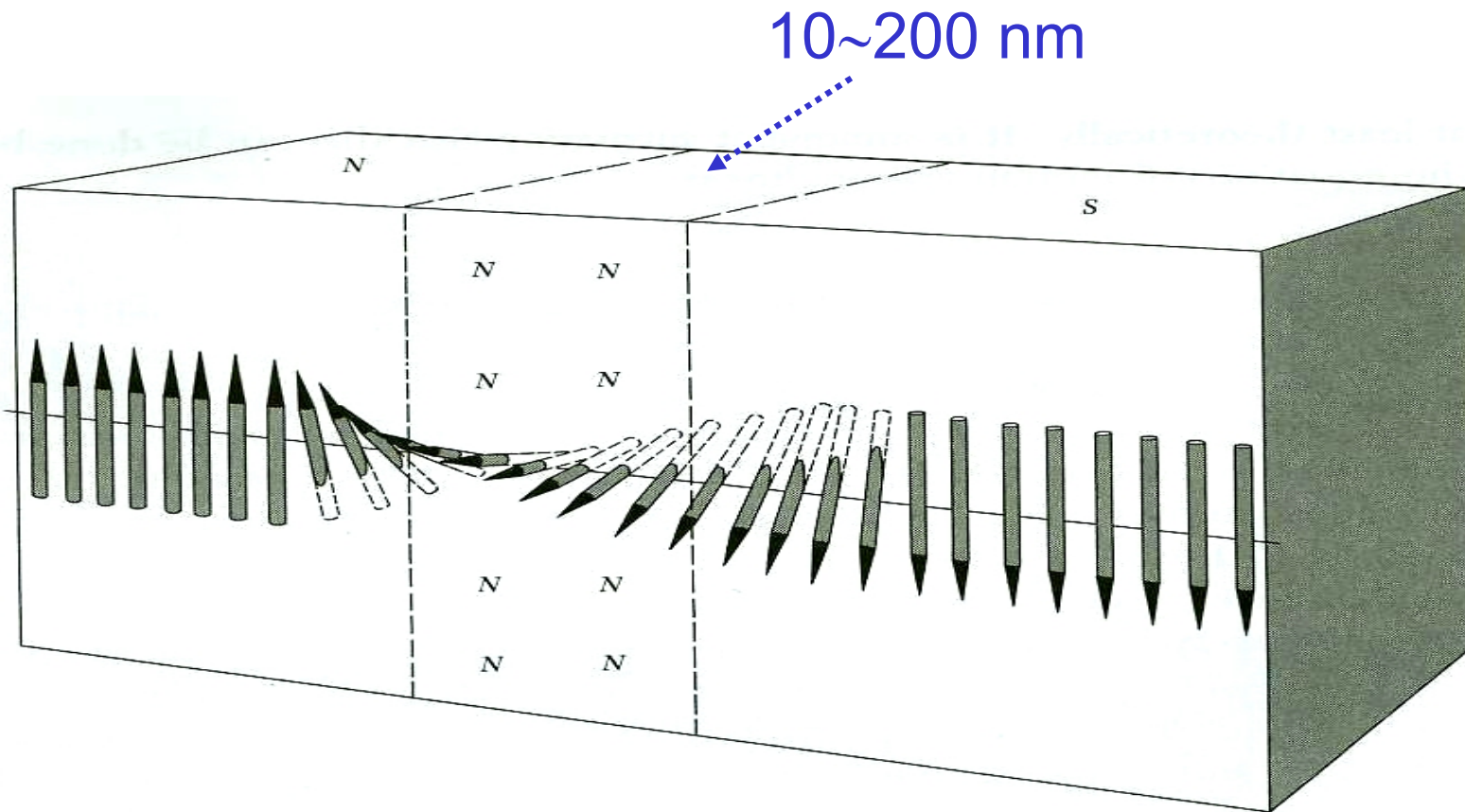
Các đô-men trên mặt của một mẫu đơn tinh thể Ni.

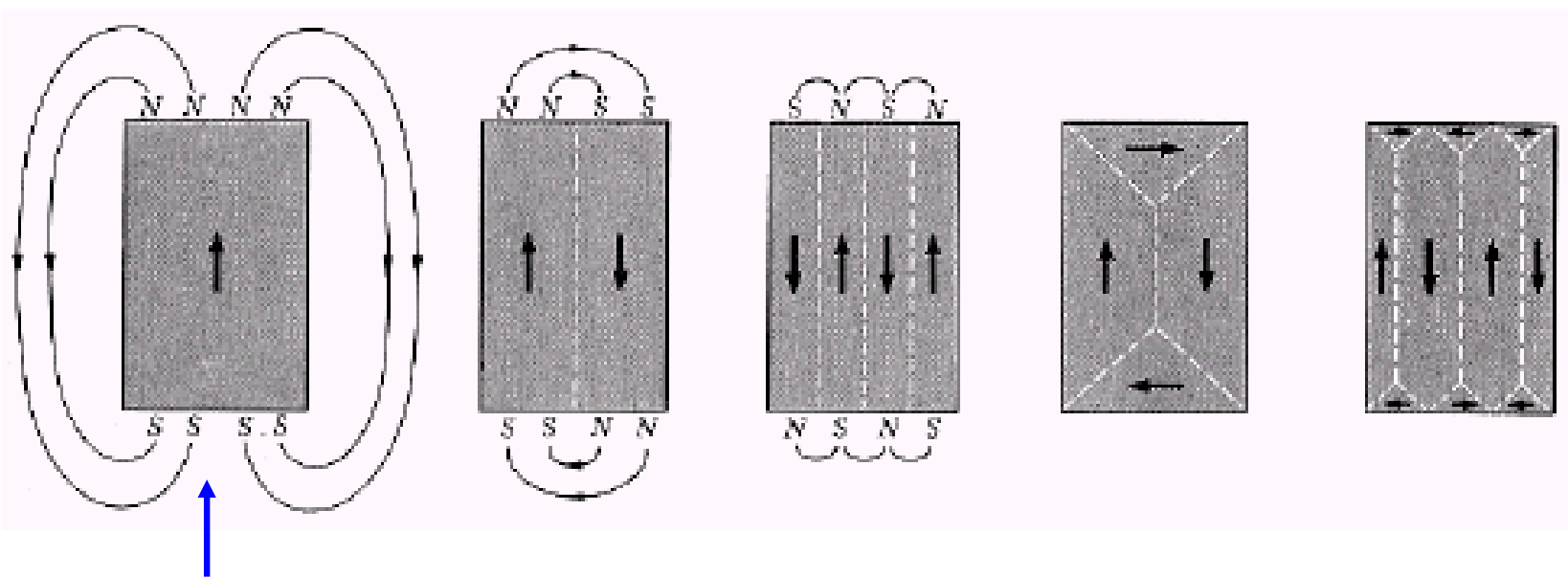
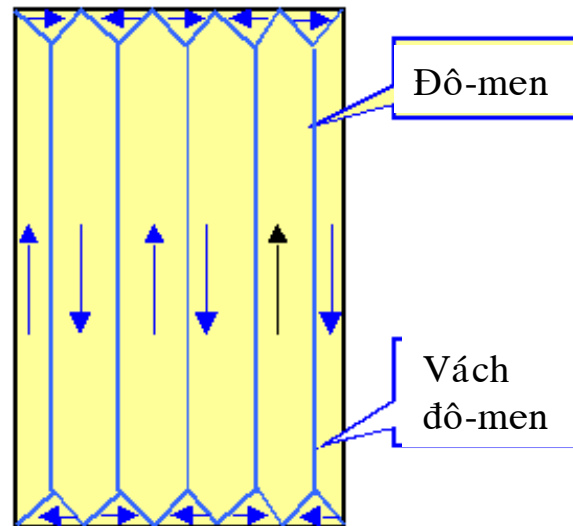
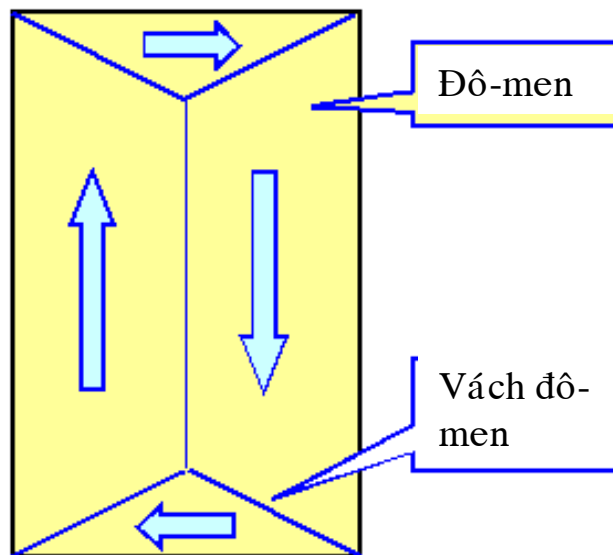
Sự định hướng của các mô-men từ trong một đô-men thường theo một chiều dễ từ hóa của tinh thể khi không có từ trường ngoài.



**Biên hạt và vách Bloch trong  $\alpha$ -Fe**

# Vách đô-men





Năng lượng tương đối cao

## Hiện tượng từ giảo

Hiện tượng từ giảo ( phát hiện năm 1842 ) là sự thay đổi hình dạng và kích thước của vật liệu sắt từ khi bị từ hóa.

Trong vật liệu sắt từ như Fe, Ni, Co và một số các hợp kim và ferrite, độ từ giảo có giá trị đáng kể ( khoảng  $10^{-6}$ - $10^{-2}$ ).

Sự từ hóa kèm theo sự quay các đô-men gây nên sự thay đổi kích thước của chất sắt từ.

Hiện tượng từ giảo có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật :

Các bộ biến đổi từ giảo, đường trễ , bộ phát và thu sóng siêu âm, các bộ lọc và ổn định tần số, ...

Tiếng kêu của biến thế hay con chuột của đèn ống

## Hiện tượng từ giảo

Hệ số từ giảo  $\Lambda$  được định nghĩa bằng phần độ dài thay đổi khi sự từ hóa tăng từ 0 đến giá trị bão hòa của nó.

Vật liệu	Trục tinh thể	Độ từ giảo bão hòa $\Lambda$ ( $\times 10^{-5}$ )	Độ biến đổi của suất Young $\Delta E/E$
Fe	100	+(1.1-2.0)	...
Fe	111	-(1.3-2.0)	...
Fe	Đa tinh thể	-.8	0.002-0.003
Ni	100	-(5.0-5.2)	...
Ni	111	-2.7	...
Ni	Đa tinh thể	-(2.5-4.7)	0.07
Co	Đa tinh thể	-(5.0-6.0)	

\*  $\chi$  phụ thuộc nhiệt độ T

Khi  $T > T_C$  (nhiệt độ Curie) chất sắt từ chuyển thành thuận từ

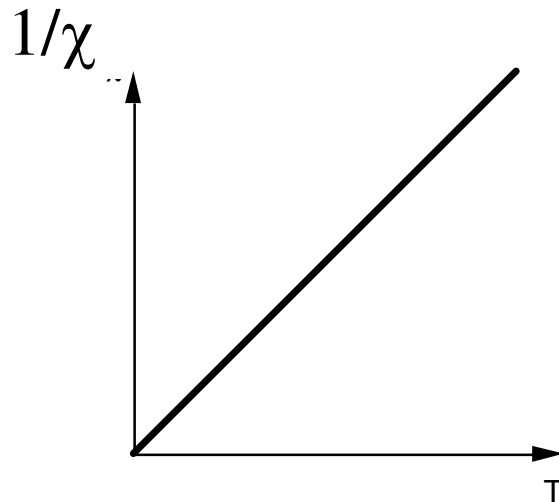
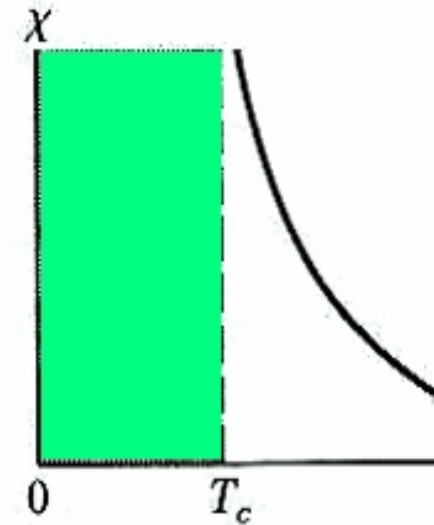
Khi  $T > T_C$  : Định luật Curie - Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

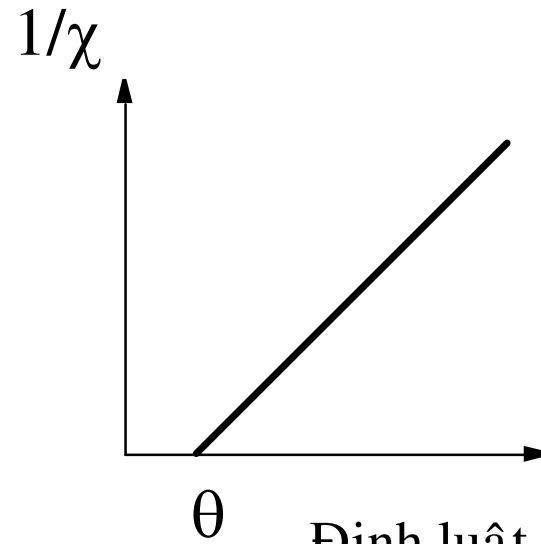
$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Định luật Curie-Weiss  
( $T > T_c$ )

Sắt từ



Định luật Curie



Định luật Curie - Weiss



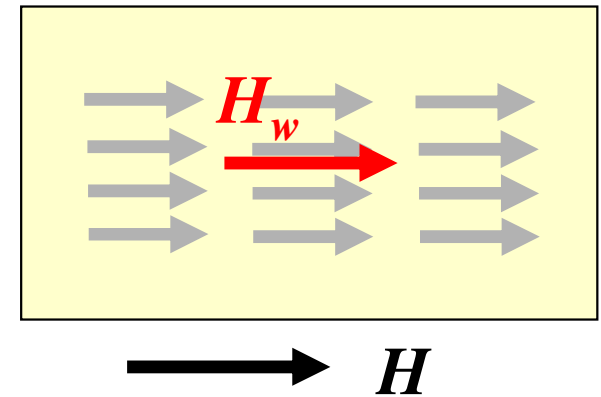
## 2) Lý thuyết hiện tượng luận

Năm 1907, Weiss phát triển lý thuyết của trường hiệu dụng (trường phân tử)

\* Trường phân tử Weiss

$$H_w = bJ_m$$

Các mô-men từ (spins) trong chất sắt từ được định hướng trong trường Weiss. Khi đặt vào trong từ trường ngoài  $H$ :



$$H_{hd} = H + bJ_m$$

Suy ra

$$J_m = \frac{1}{b}(H_{hd} - H)$$

\* Tính  $J_m$ .

+ Áp dụng kết quả tính toán của Langevin cho chất thuận từ nhưng thay  $H$  bằng  $H_{hd}$ :

$$J_m = nP_m L\left(\frac{P_m \mu_o H_{hd}}{kT}\right) = nP_m L(a) \quad \longrightarrow \quad \frac{J_m}{nP_m} = L(a)$$

$$a = \frac{P_m \mu_o H_{hd}}{kT}$$

Từ  $J_m = \frac{1}{b} (H_{hd} - H)$  thay  $H_{hd}$  tính theo  $a$

$$\frac{J_m}{nP_m} = \frac{1}{bnP_m} (H_{hd} - H) = \frac{kT}{nb\mu_o P_m^2} a - \frac{H}{nbP_m}$$

$$\frac{J_m}{nP_m} = \frac{kT}{nb\mu_o P_m^2} a - \frac{H}{nbP_m} = L(a)$$

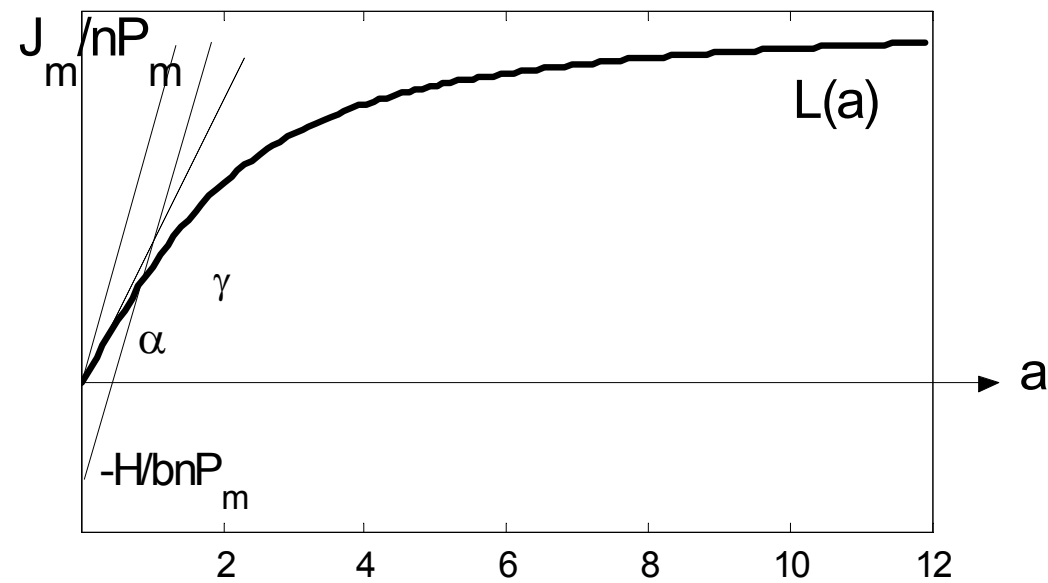
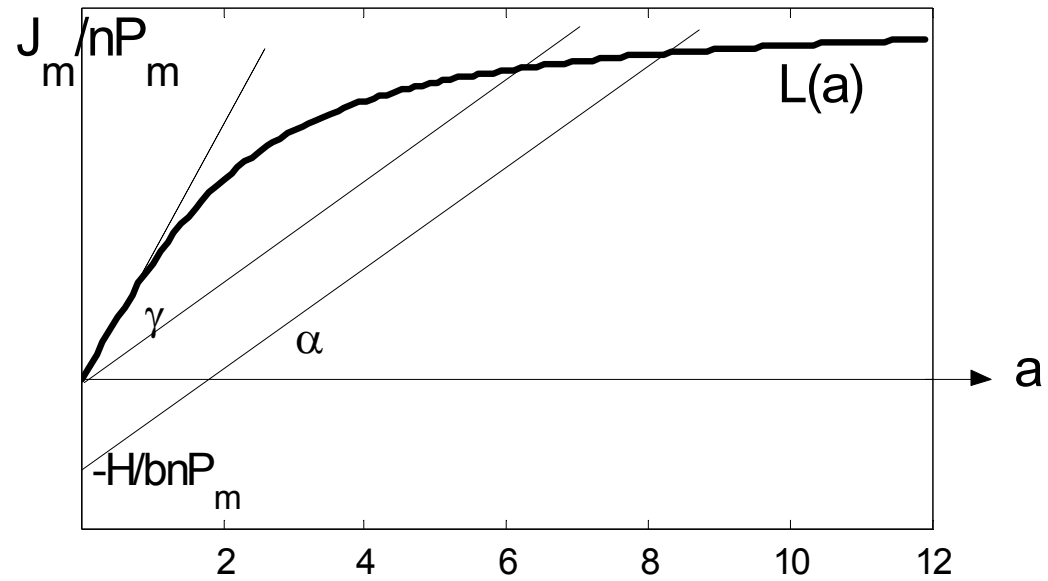
Biểu diễn sự phụ thuộc của  $\frac{J_m}{nP_m}$  theo  $a$  được 2 đường :

**đường cong  $L(a)$  và một đường thẳng .**

Giao điểm của hai đường này cho phép xác định  $J_m$  ứng với một giá trị nào đó của từ trường ngoài  $H$ .

Giảm  $H$  từ giá trị đó về 0. Do hệ số góc của đường thẳng không phụ thuộc  $H$  nên khi đó đường thẳng dịch chuyển song song với chính nó.

Hệ số góc của đường tiếp tuyến với đường  $L(a)$  ở gốc tọa độ bằng  $1/3$ .



+ Trường hợp hệ số góc của đường thẳng  $\frac{kT}{nb\mu_o P_m^2} < \frac{1}{3}$

( nhiệt độ thấp ), khi  $H = 0$  hai đường cắt nhau tại điểm có  $J_m$  khác 0 : chất sắt từ vẫn còn bị từ hóa ( có độ từ hóa tự phát )

+ Trường hợp hệ số góc của đường thẳng  $\frac{kT}{nb\mu_o P_m^2} > \frac{1}{3}$

( nhiệt độ cao ), khi  $H = 0$  hai đường cắt nhau tại điểm có  $J_m = 0$  : vật liệu không bị từ hóa ( không có độ từ hóa tự phát ).

Khi  $T < T_C$  : sắt từ

Khi  $T > T_C$  : thuận từ

$$T_C = \frac{nb\mu_o P_m^2}{3k}$$

$$T_C = \frac{nb\mu_o P_m^2}{3k}$$

Sắt (Fe) :  $T_c=1063$  K  
Cobalt (Co) :  $T_c=1404$  K  
Nickel (Ni) :  $T_c= 631$ K

Với sắt (Fe) :  $T_c=1063$  K (thực nghiệm),  $P_m=2,2\mu_B$  (thực nghiệm),  
và  $n = 8,54 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

tính được  $b = 3,9 \times 10^8$

và  $H_w=0,85 \times 10^9 \text{ A/m}$  ( $10^7 \text{ Oe}$ )

\* Tính  $\chi$  trong trạng thái thuận từ (  $T > T_C$  ,  $a < 1$  )

$$J_m = nP_m L(a) \approx nP_m \frac{a}{3} = \frac{n\mu_o P_m^2 H_{hd}}{3kT} = \frac{n\mu_o P_m^2 H}{3kT} + \frac{n\mu_o P_m^2 b J_m}{3kT}$$

$$J_m \left( 1 - \frac{n\mu_o P_m^2 b}{3kT} \right) = \frac{n\mu_o P_m^2 H}{3kT}$$

$$J_m = \frac{\frac{n\mu_o P_m^2}{3k} H}{T - \frac{n\mu_o b P_m^2}{3k}} = \chi H$$

$$\chi = \frac{\frac{n\mu_o P_m^2}{3k}}{T - \frac{n\mu_o b P_m^2}{3k}} = \frac{C}{T - \theta}$$

Suy ra

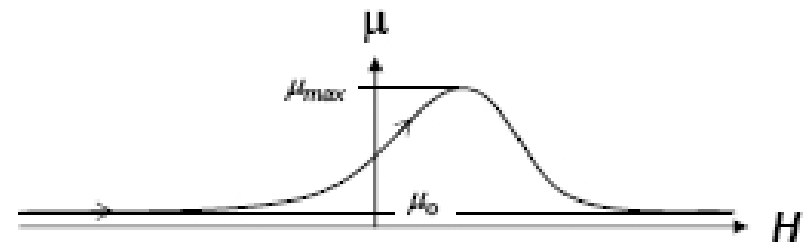
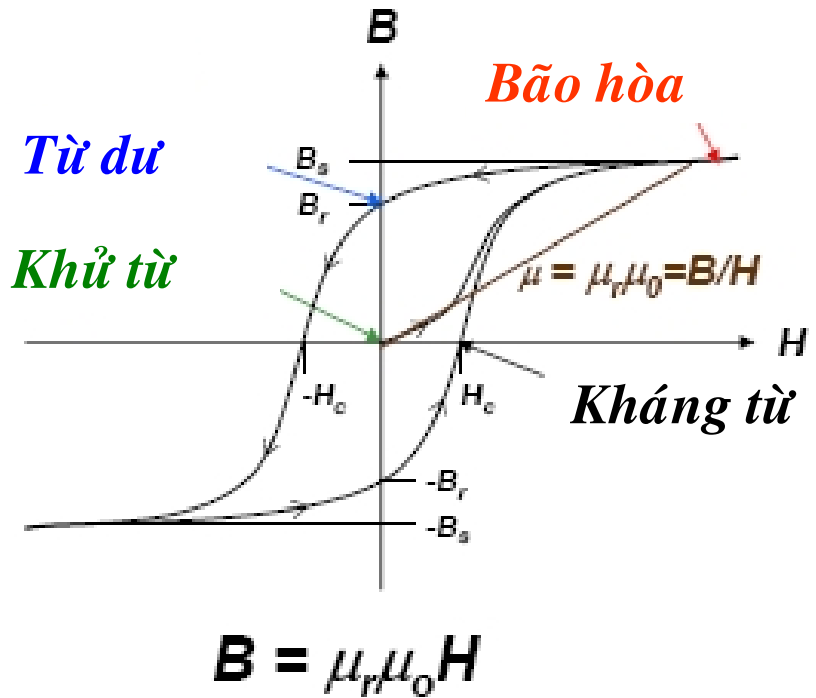
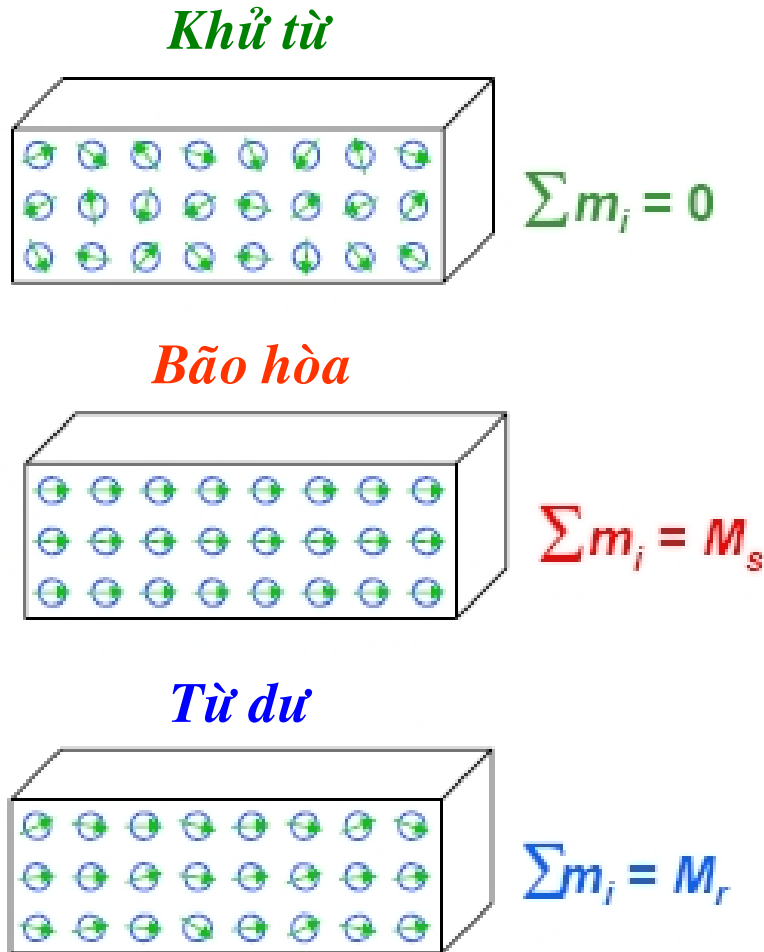
$$C = \frac{n\mu_o P_m^2}{3k}$$

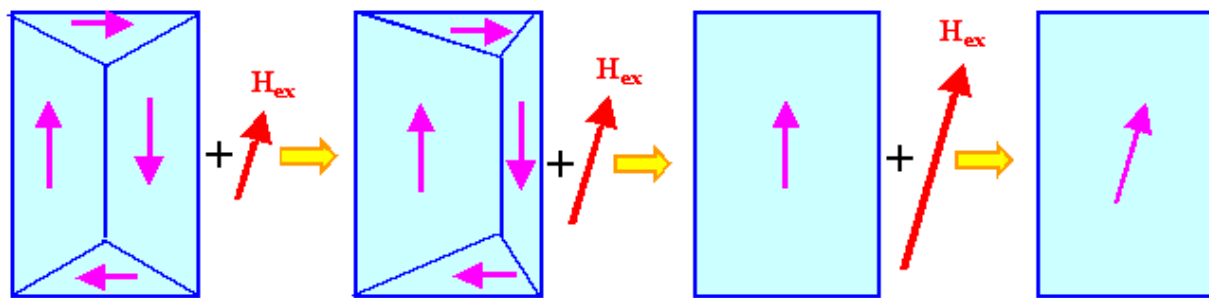
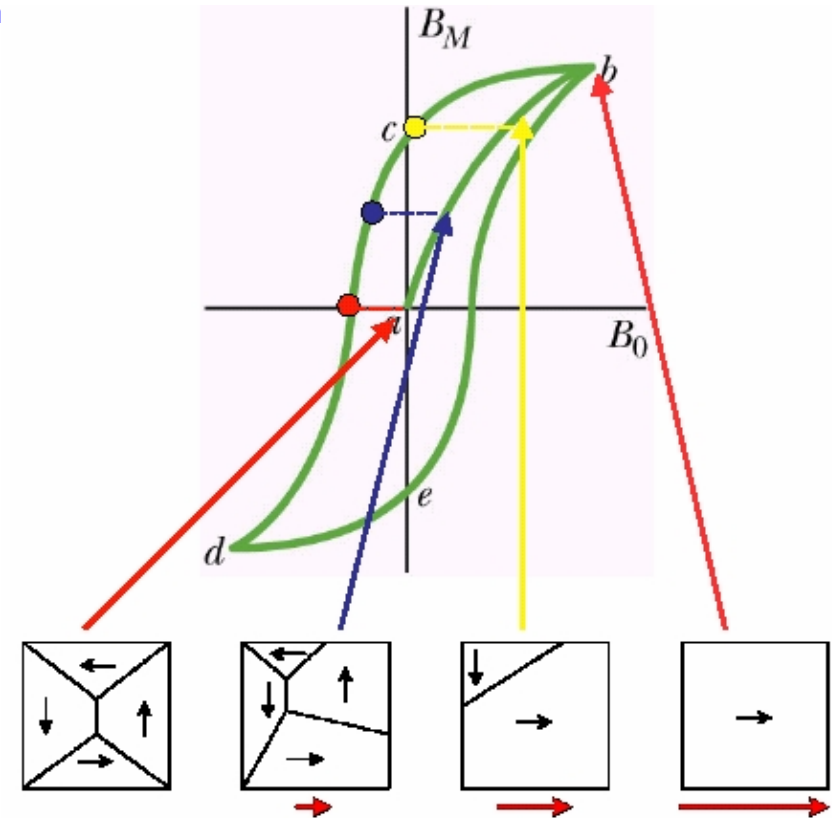
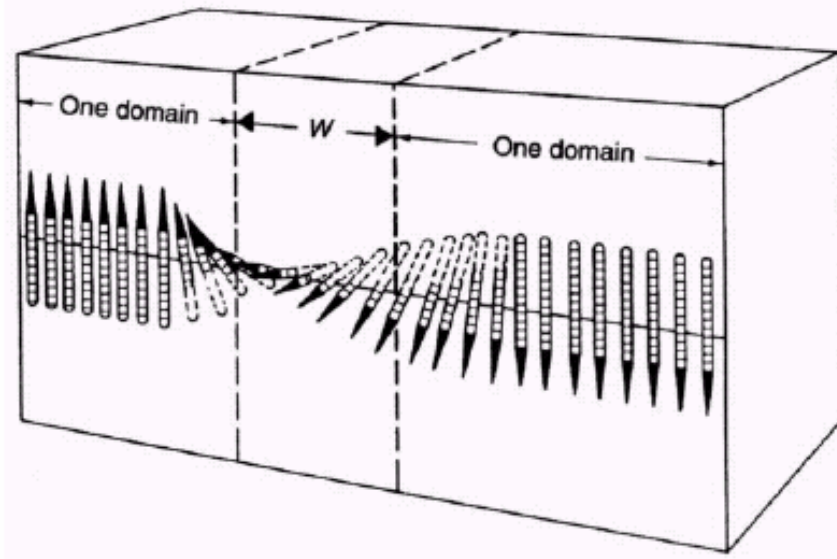
$$\theta = \frac{n\mu_o b P_m^2}{3k}$$

Lý thuyết Weiss là lý thuyết hiện tượng luận của từ học.  
Nhưng nó không giải thích được sự xuất hiện của trường Weiss lớn .



### 3) Quá trình từ hóa chất sắt từ





Dịch chuyển của đô-men trong từ trường ngoài.

## Độ lớn của từ trường

A/m	Oe	T	
10 A/m	0.126 Oe	12.6 $\mu$ T	Từ trường Trái đất 0,15 – 0,3 Oe
10 - 100 kA/m	126 - 1260 Oe	12.6-126 mT	Từ trường nam châm vĩnh cửu
1 MA/m	12.6 kOe	1.26 T	Từ trường nam châm điện
10 MA/m	126 kOe	12.6 T	Từ trường nam châm siêu dẫn

# Bài 9

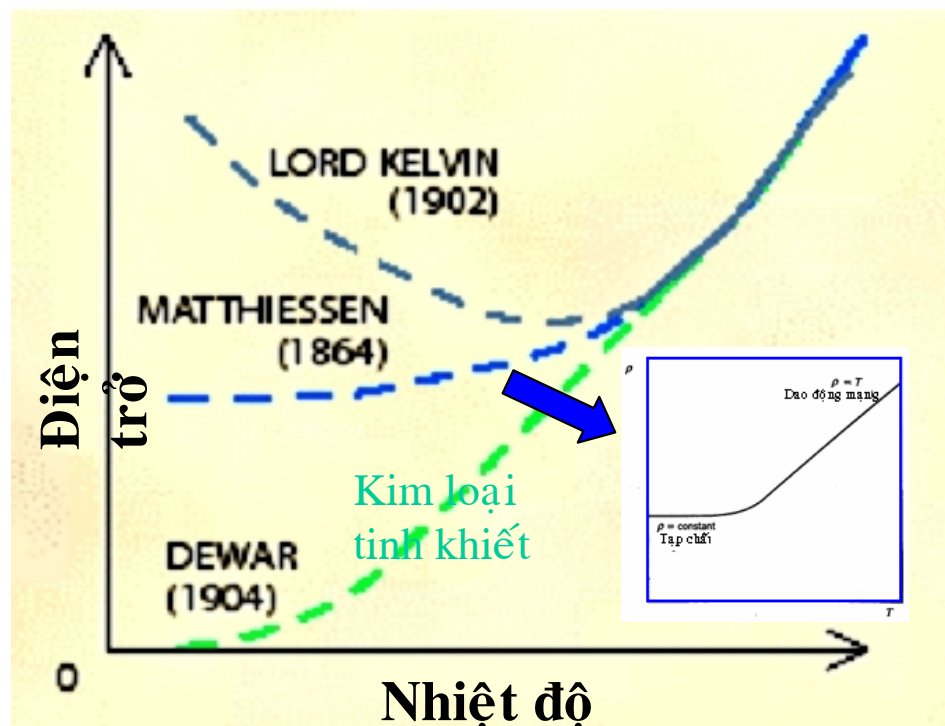
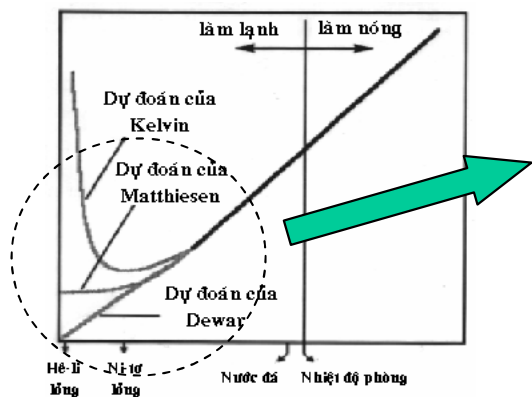
# Siêu dẫn



# Những dự đoán lý thuyết về điện trở của kim loại ở nhiệt độ thấp ở đầu thế kỷ 20



**Kelvin (1824-1907):  
Electron bị đông cứng  
và điện trở tăng lên**





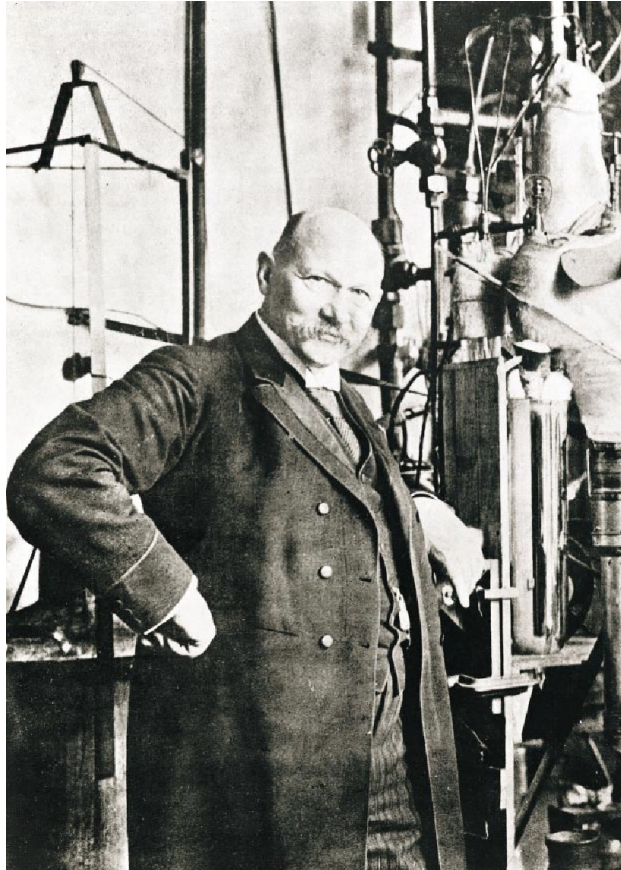
# Heike Kamerlingh Onnes

(1853-1926)

**Điện trở giảm xuống 0**

- 1908 – hóa lỏng helium ( $\sim 4$  K)
- 1911- nghiên cứu điện trở của Hg ở nhiệt độ thấp và phát hiện hiện tượng siêu dẫn
- 1913 – giải thưởng Nobel về Vật lý

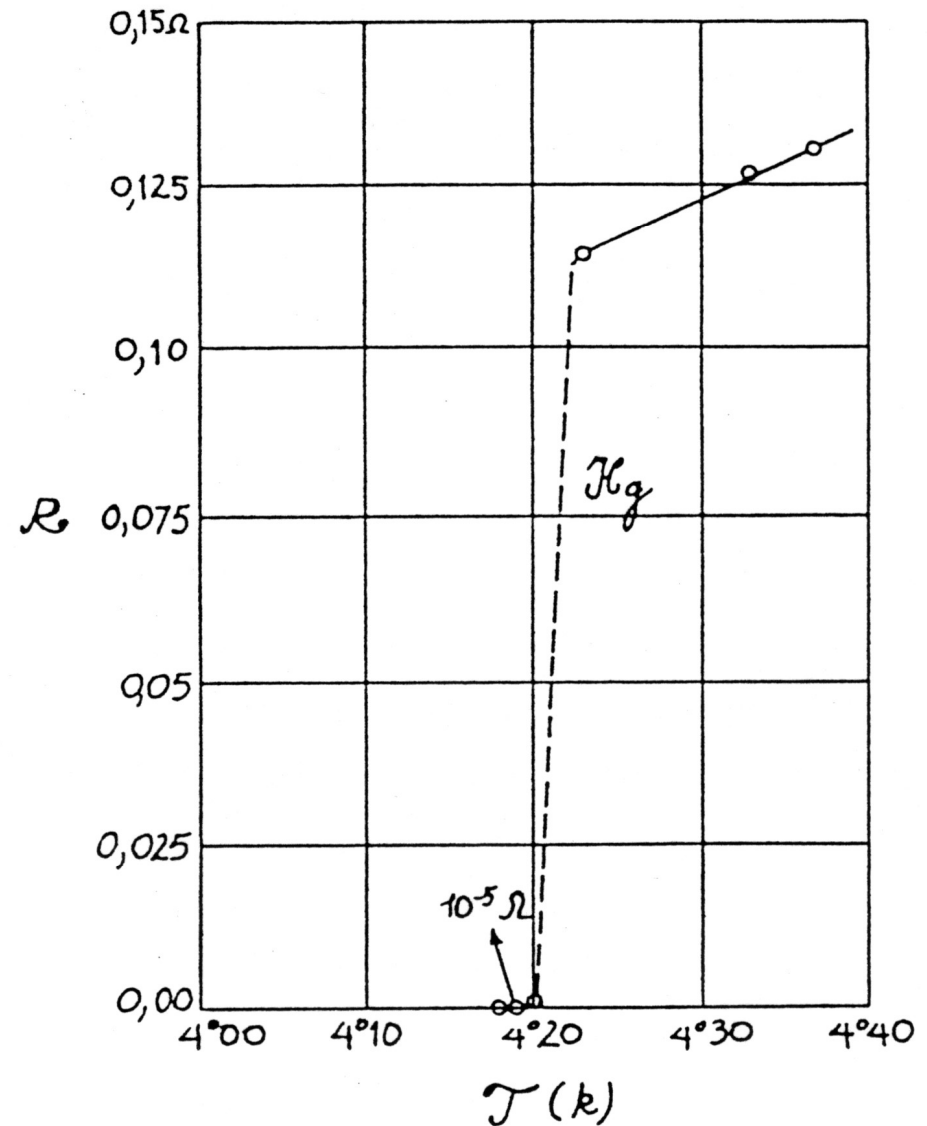
# Siêu dẫn



Kamerlingh Onnes, 1911

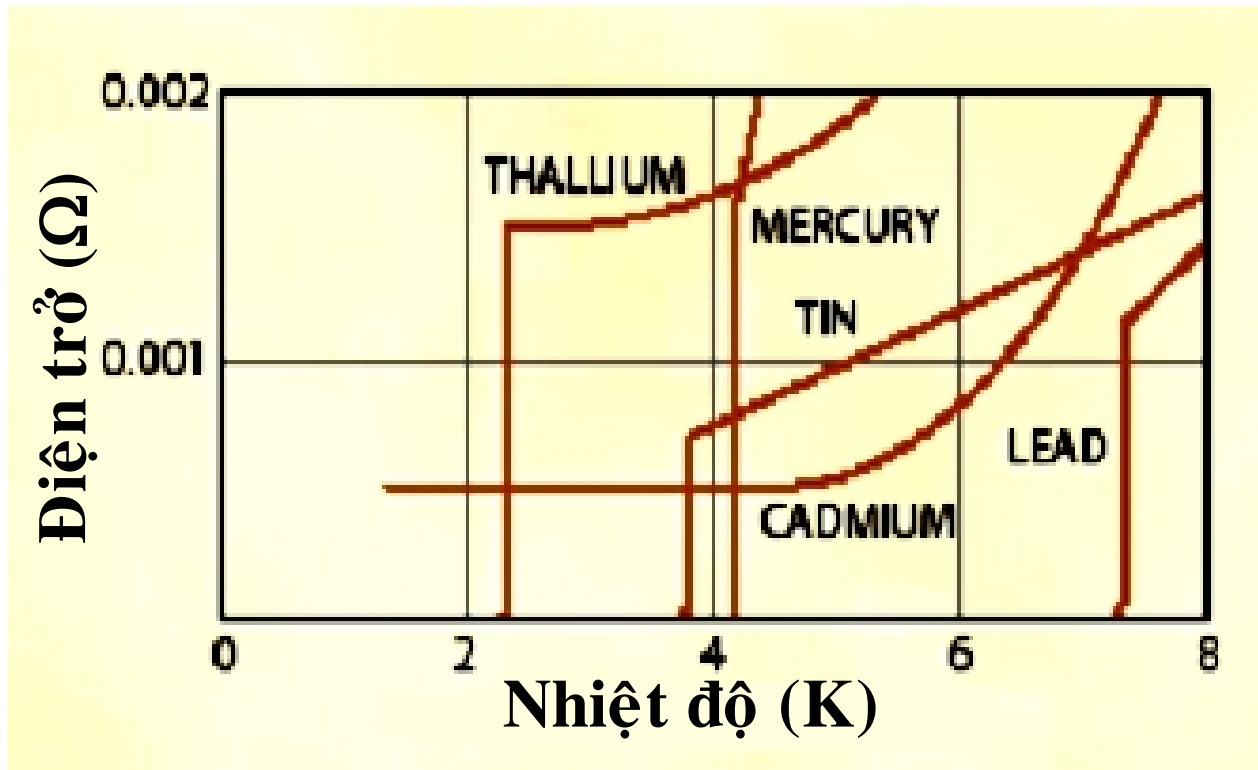
“Door meten tot weten”  
 (“Từ đo đạc đến kiến thức”)

# Sự dẫn điện hoàn hảo



# R(T) ở nhiệt độ thấp

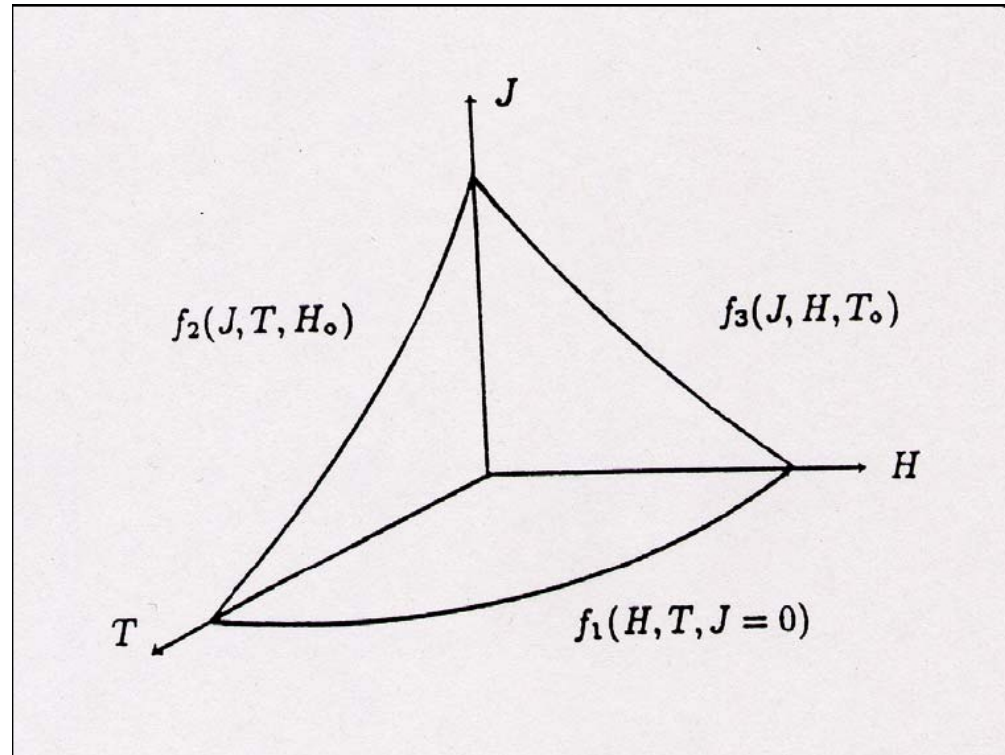
## Thực nghiệm





## Siêu dẫn có 3 thông số tối hạn :

- o Nhiệt độ tối hạn ,  $T_c$
- o Từ trường tối hạn,  $H_c$
- o Mật độ dòng tối hạn,  $J_c$ .



*Muốn ở trong trạng thái siêu dẫn  
không được vượt qua 3 giới hạn đó*

Chất siêu dẫn là một chất dẫn điện hoàn hảo : điện trở của nó thực tế *bằng 0* ( chứ không phải rất nhỏ ). Ngay với các phép đo chính xác nhất cũng không thể phát hiện điện trở dư trong chất siêu dẫn.

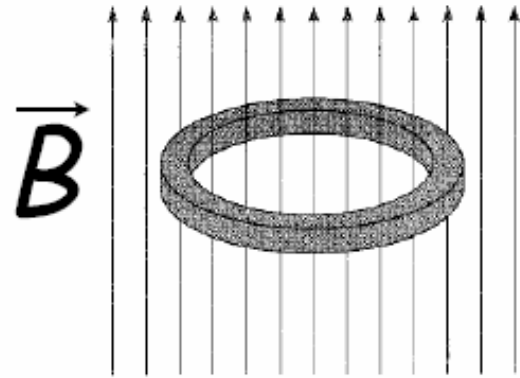
Một khi có dòng chạy trong vòng dây siêu dẫn kín, dòng điện được duy trì chừng nào dây còn được giữ ở nhiệt độ thấp. Dòng điện dừng chạy trong dây mà không bị mất mát do điện trở được gọi là *dòng dư* ( persistent current).

Người ta đã quan sát được các dòng dư duy trì trong nhiều năm mà không hề giảm cường độ.

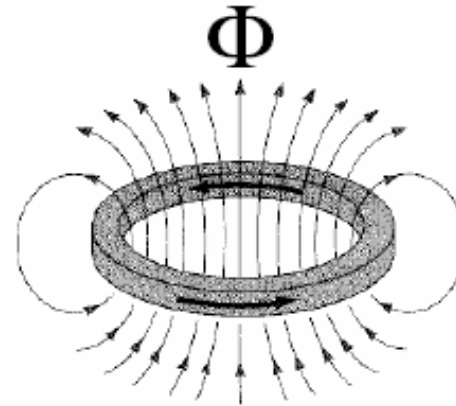
Tính toán lý thuyết cho thấy thời gian giảm vào khoảng

$$10^{4.10^7} \text{ năm !}$$

Dòng dư trong vòng có thể xuất hiện bằng cách hạ nhiệt độ trong từ trường ngoài.



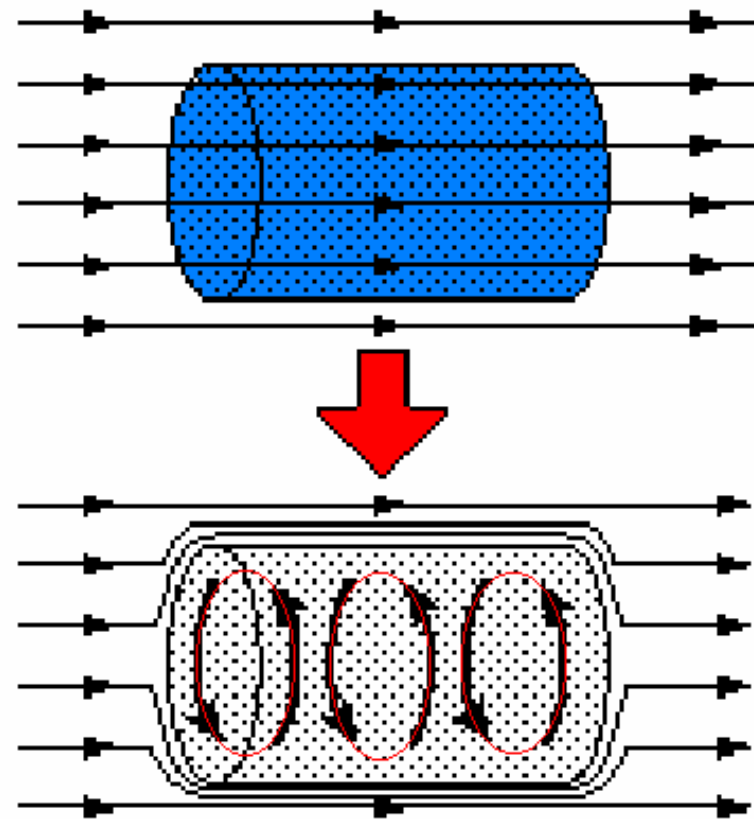
Đặt vòng dây siêu dẫn ở  $T > T_c$  trong từ trường ngoài



Hạ nhiệt độ  $T < T_c$ . Ngắt từ trường, trong vòng xuất hiện dòng cảm ứng ( dòng siêu dẫn ). Dòng dư này có thể tồn tại vô cùng lâu.

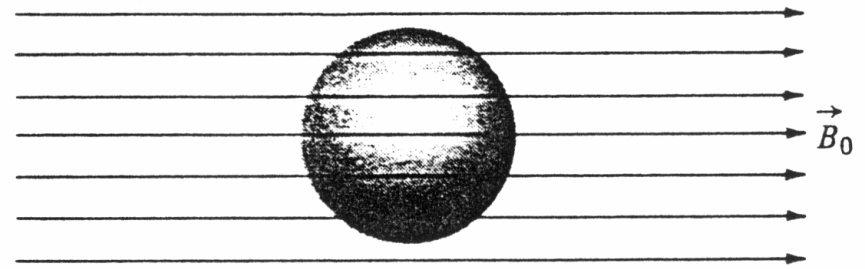
# Hiệu ứng Meissner

- 1933 – Walther Meissner và Robert Ochsenfeld
- $T < T_c$ : từ trường ngoài hoàn toàn bị đẩy ra khỏi phần trong của chất siêu dẫn do sự xuất hiện của các dòng bề mặt
- Chất siêu dẫn là chất nghịch từ lý tưởng  $\chi = -1$

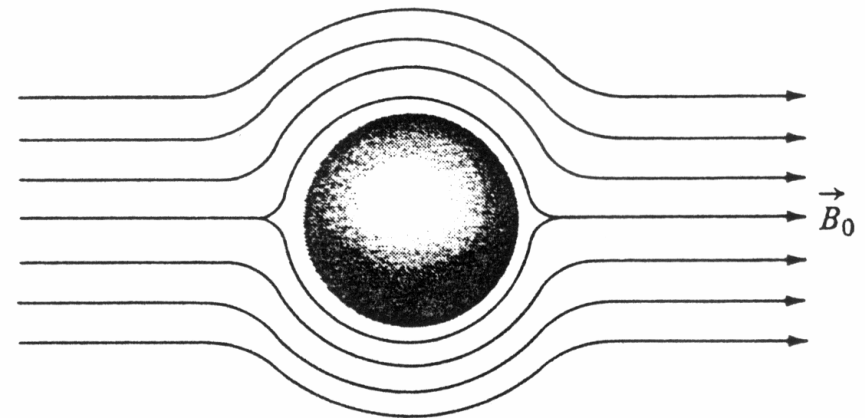


Các dòng  $I$  xuất hiện triệt tiêu  $B$ .  
 $I \times B$  trên chất SD tạo ra lực đẩy.

## Hiệu ứng Meissner

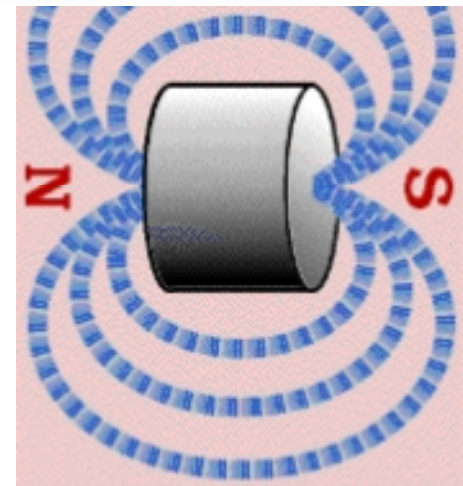


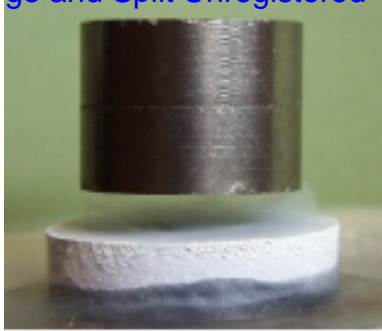
(i)  $T > T_c$



(ii)  $T < T_c$

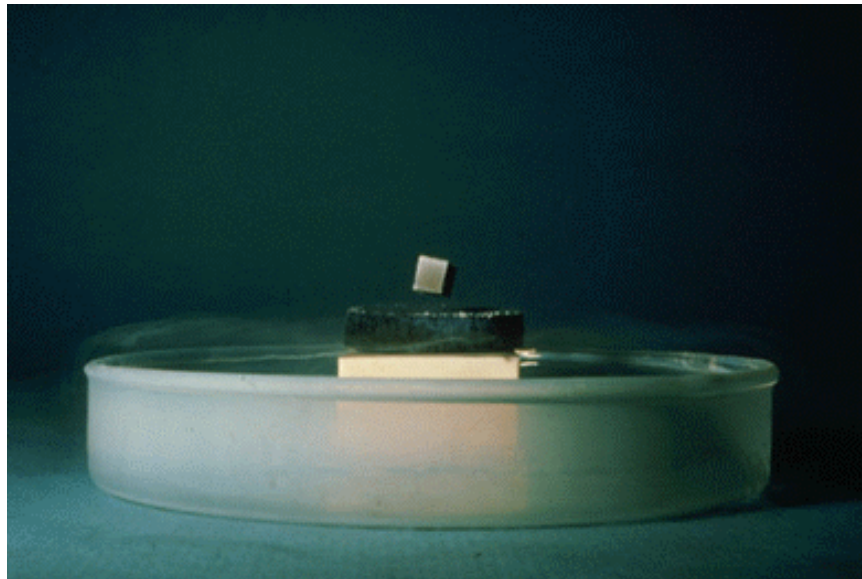
- Từ trường mạnh có thể phá hủy trạng thái siêu dẫn





Nam châm

Chất siêu dẫn



Đặt nam châm lên một chất có tính siêu dẫn. Hạ nhiệt độ  $T < T_c$  nam châm bị đẩy và lơ lửng trên chất siêu dẫn.

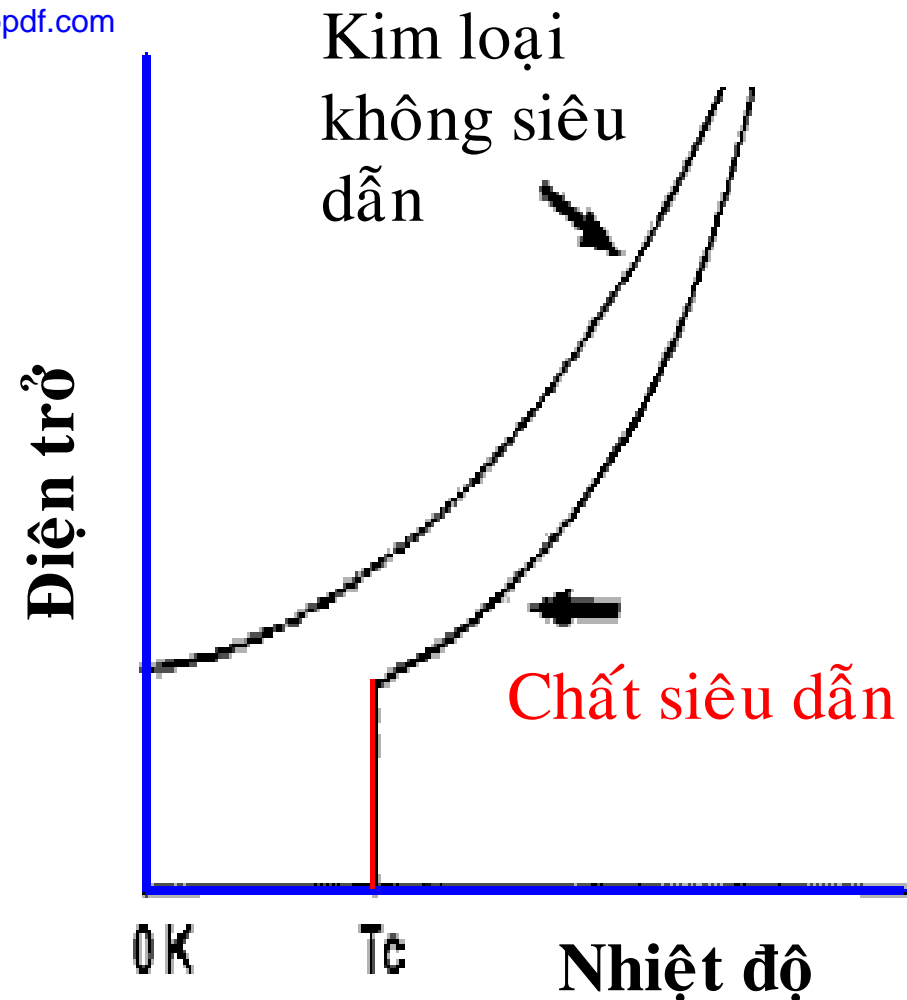
Hkhi cho nhiệt độ tăng, mẫu mất tính siêu dẫn và nam châm rơi xuống



## Hai loại chất siêu dẫn!

### Loại I ( các chất dẫn điện mềm ) : kim loại thuần

- Được phát hiện đầu tiên và cần nhiệt độ rất thấp để trở thành siêu dẫn
- Các chất siêu dẫn loại I tồn tại dưới 2 trạng thái : bình thường và siêu dẫn
- Các chất siêu dẫn phụ thuộc nhiệt độ
- Các chất siêu dẫn là các chất nghịch từ lý tưởng.
- Những chất dẫn điện tốt nhất (cu,Ag,Au) không có tính siêu dẫn

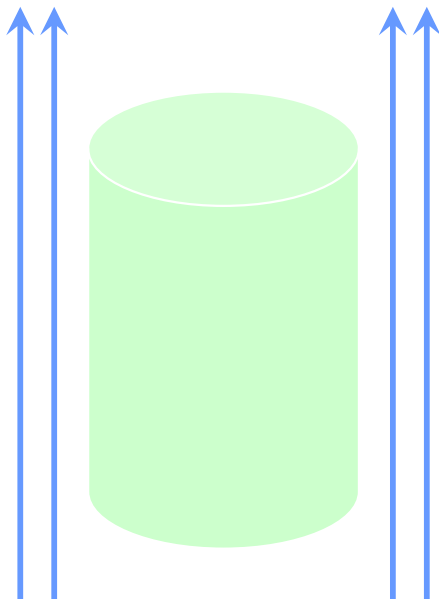


- Chất dẫn điện bình thường :  
 $\rho = \rho_0$  ở  $T = 0$  K
- Các chất siêu dẫn :  
 $\rho = 0$  ở  $T < T_c$   
(trạng thái siêu dẫn)

# Chất siêu dẫn loại I

- Hai điều kiện:

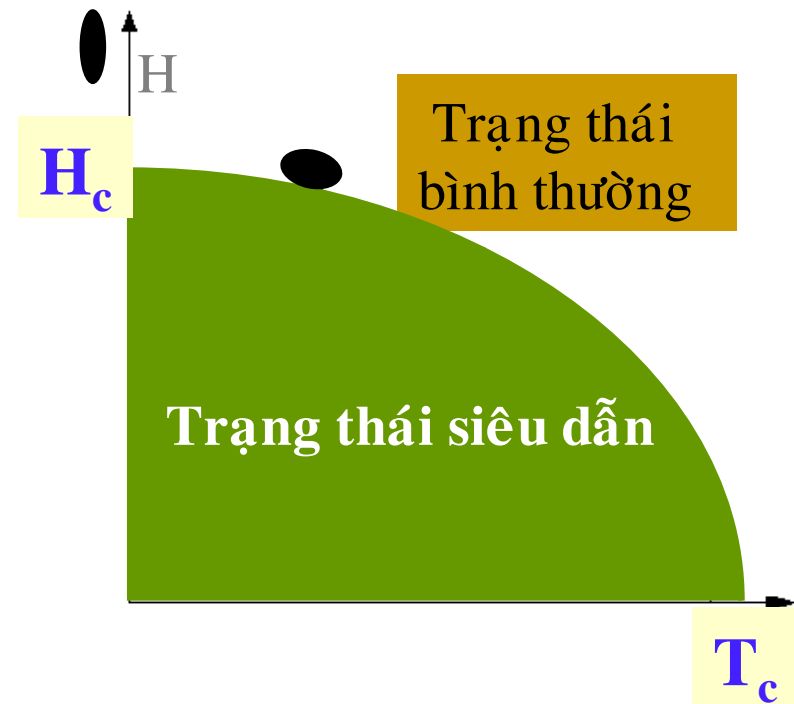
1. Điện trở = 0
2. Hiệu ứng Meissner



- Trạng thái siêu dẫn

$$T < T_c$$

$$- \quad H < H_c$$





# Nhiệt độ tới hạn $T_c$ của một số chất siêu dẫn.

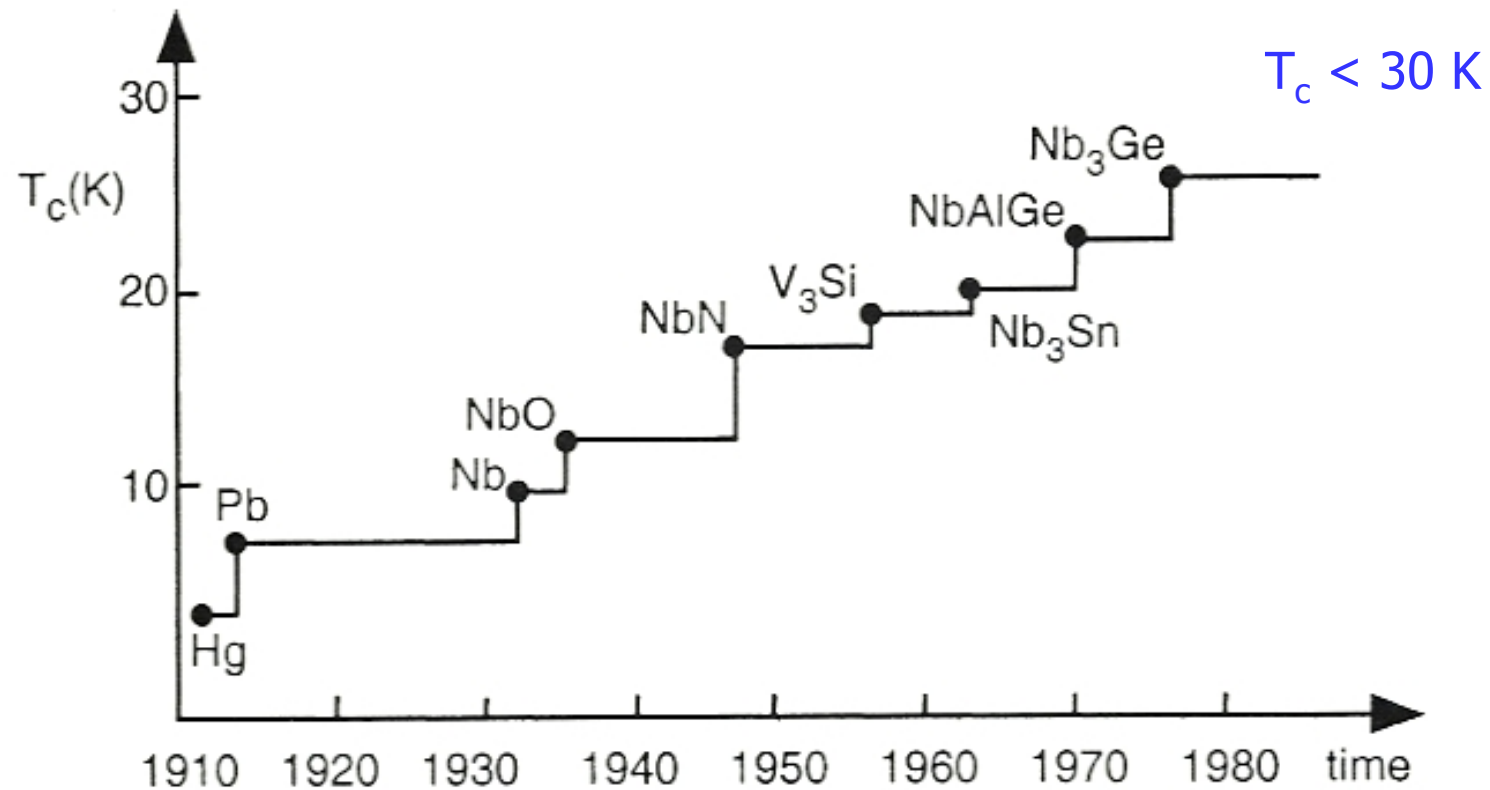
*Nguyên tố*       $T_c (K)$

Nhôm	1,19
Kẽm	0,546
Gallium	1,09
Niobium	9,46
Indium	3,40
Thiếc	3,722
Osmium	0,66
Tungsten	0,012
Hg	4,153
Chì	7,18

## Nhiệt độ tới hạn $T_c$ ( Kelvin )

Li ...	Be 0.026											B ...	C ...	N ...	O ...	F ...	Ne ...
Na ...	Mg ...											Al 1.140	Si* 7	P* 5	S* ...	Cl ...	Ar ...
K ...	Ca ...	Sc ...	Ti 0.39	V 5.38	Cr* ...	Mn ...	Fe ...	Co ...	Ni ...	Cu ...	Zn 0.875	Ga 1.091	Ge* 5	As* 0.5	Se* 7	Br ...	Kr ...
Rb ...	Sr ...	Y* ...	Zr 0.546	Nb 9.50	Mo 0.90	Tc 7.77	Ru 0.51	Rh 0.0003	Pd ...	Ag ...	Cd 0.56	In 3.4035	Sn 3.722	Sb* 3.5	Te* 4	I ...	Xe ...
Cs* 1.5	Ba* 5	La(fcc) 6.00	Hf 0.12	Ta 4.483	W 0.012	Re 1.4	Os 0.655	Ir 0.14	Pt ...	Au ...	Hg 4.153	Tl 2.39	Pb 7.193	Bi* 8	Po ...	At ...	Rn ...
Fr ...	Ra ...	Ac ...															
...			Ce* 2	Pr ...	Nd ...	Pm ...	Sm ...	Eu ...	Gd ...	Tb ...	Dy ...	Ho ...	Er ...	Tm ...	Yb ...	Lu 0.1	...
...			Th 1.368	Pa 1.4	U* 2	Np ...	Pu ...	Am ...	Cm ...	Bk ...	Cf ...	Es ...	Fm ...	Md ...	No ...	Lr ...	...

# Nhiệt độ tới hạn của các chất siêu dẫn



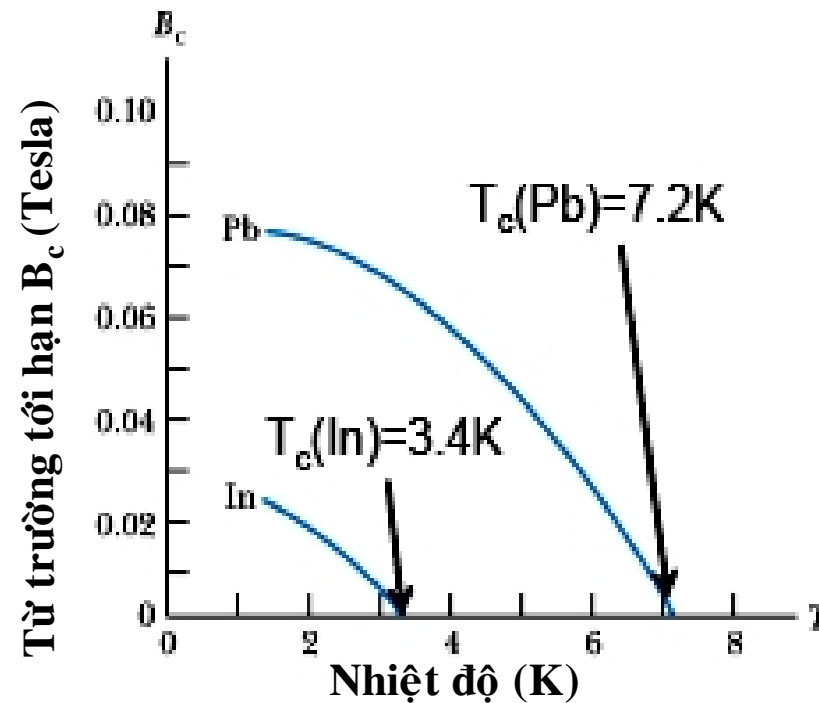
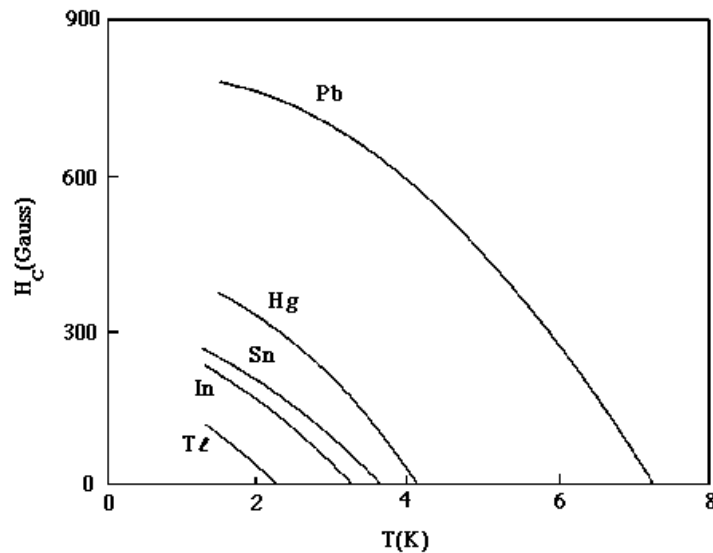
Các chất siêu dẫn truyền thống

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpo.com

# Từ trường tới hạn của các chất siêu dẫn

Từ trường mạnh nhất mà một chất còn duy trì được tính siêu dẫn được gọi là *từ trường tới hạn*  $B_c$ .

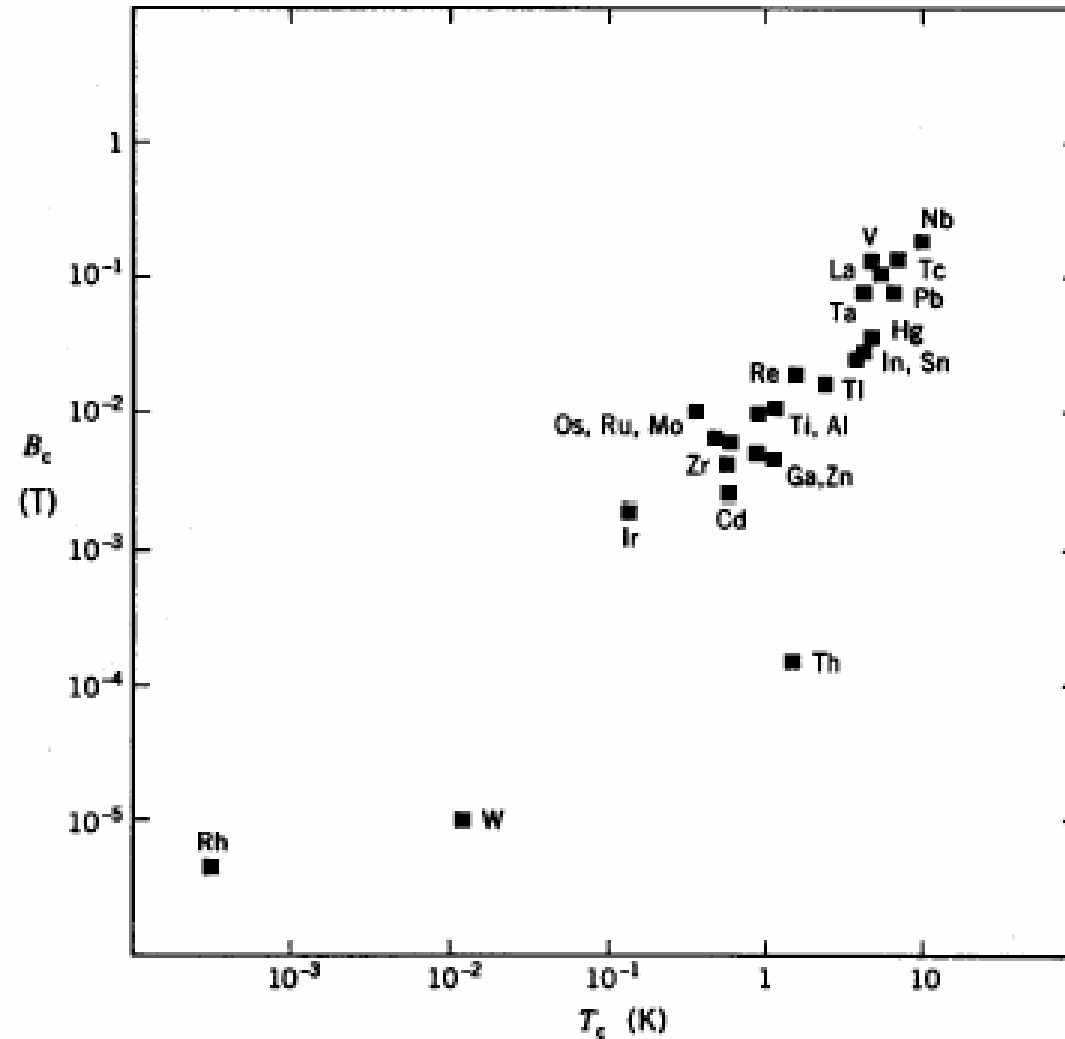
Cường độ của từ trường tới hạn là một hàm của nhiệt độ.  $B_c$  cực đại ở 0 K.



Cường độ từ trường tới hạn  $B_c$  ( ở 0 K )  
của 1 số chất siêu dẫn loại I.

Chất siêu dẫn	$B_c(0)$ , T
Al	0,0105
Hg	0,0411
In	0,0281
Pb	0,0803
Sn	0,0305
Zn	0,0054

# Tương quan giữa từ trường tối hạn $B_c$ và $T_c$



$$B_c(0) \sim 0.01 T_c$$

## Mật độ dòng tới hạn của các chất siêu dẫn

Từ trường tới hạn có thể được tạo ra bởi dòng chạy trong các mạch ngoài hoặc bởi dòng chạy trong chính chất siêu dẫn.

➡ Một chất siêu dẫn chỉ có thể tải một dòng tới đa nhất định nào đó. Độ lớn của dòng tới hạn này phụ thuộc không những vào độ lớn của từ trường tới hạn mà còn vào dạng hình học của vật dẫn.

- **Hai loại chất siêu dẫn :**

- **Loại II** (các chất dẫn cứng)

- Phát hiện hàng chục năm sau loại I.
- Thường là hợp kim.
- Khác với loại I trong chất siêu dẫn loại II sự chuyển từ trạng thái bình thường sang siêu dẫn xảy ra từ từ.
- Có hai trường tới hạn  $B_{c1}$  &  $B_{c2}$ .



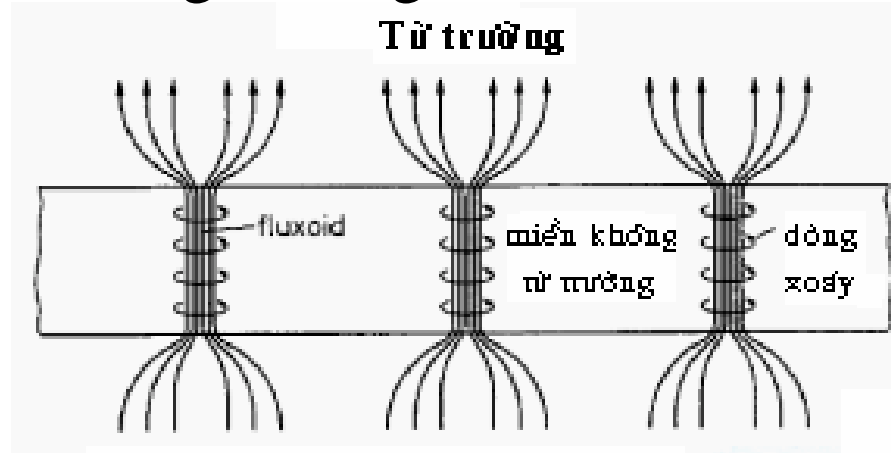
Hợp kim cho phép từ trường xuyên vào một phần nếu từ trường có cường độ trung bình và sẽ mất tính siêu dẫn và cho từ trường xâm nhập vào hoàn toàn khi từ trường đủ mạnh.

Hợp kim có 2 giá trị tới hạn : ở giá trị  $B_{c1}$ , cảm ứng từ bắt đầu xuyên vào và ở giá trị  $B_{c2}$  hợp kim cho từ trường xuyên vào hoàn toàn và mất tính siêu dẫn.

Ví dụ, ở nhiệt độ 4,2 K, hợp kim niobium-thiếc  $Nb_3Sn$  có các giá trị tới hạn  $B_{c1} = 0,019$  T và  $B_{c2} = 22$  T.

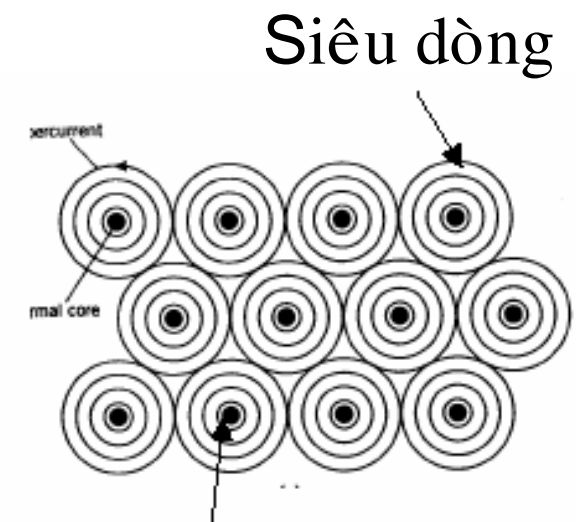
Các chất siêu dẫn cho phép từ trường xâm nhập một phần khi đưa vào từ trường có cường độ trung gian được gọi là *các chất siêu dẫn loại II*.

Trong từ trường trung bình, chất siêu dẫn loại II ở trong trạng thái hỗn hợp : khối vật liệu là siêu dẫn nhưng bị xuyên bởi các sợi rất mảnh là chất dẫn thông thường.



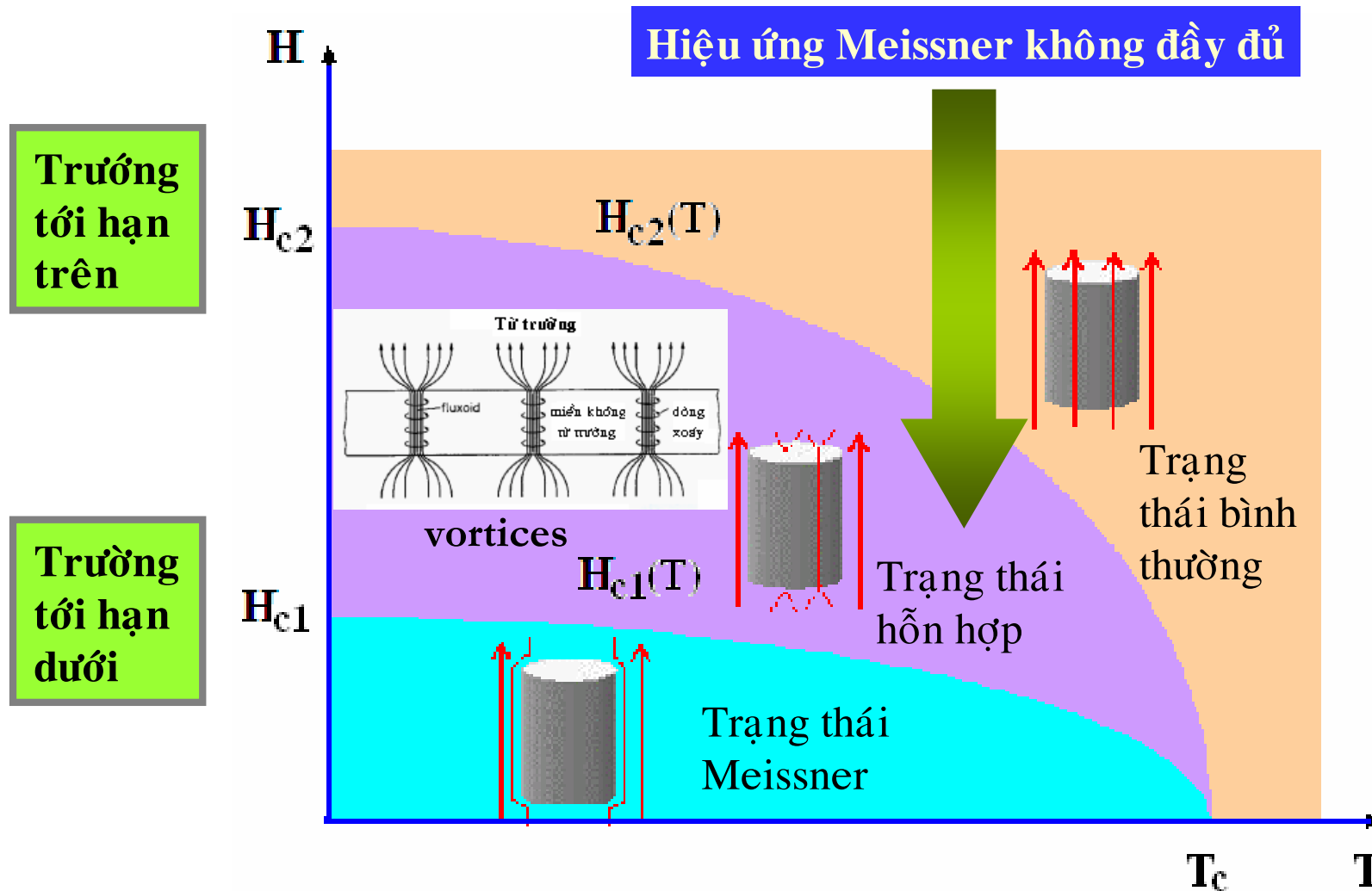
Các dây này định hướng song song với từ trường ngoài và chúng có tác dụng dẫn các đường sức từ.

Một dòng chạy quanh chu vi của mỗi dây; dòng này chặn khối siêu dẫn khỏi từ trường trong dây. Sự chảy của dòng này mang đặc điểm xoáy. Do đó, các dây được gọi là các ống xoáy ( vortex ).



Lõi không siêu dẫn

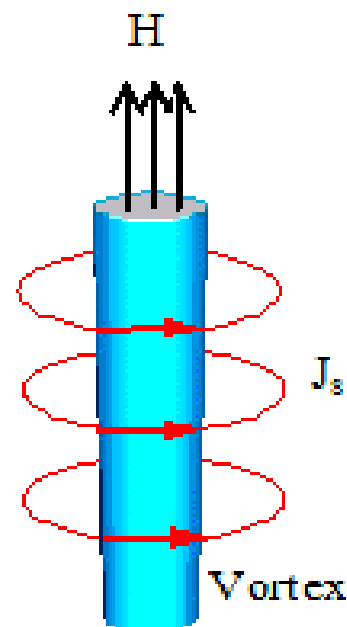
# Trường tới hạn trong siêu dẫn loại II





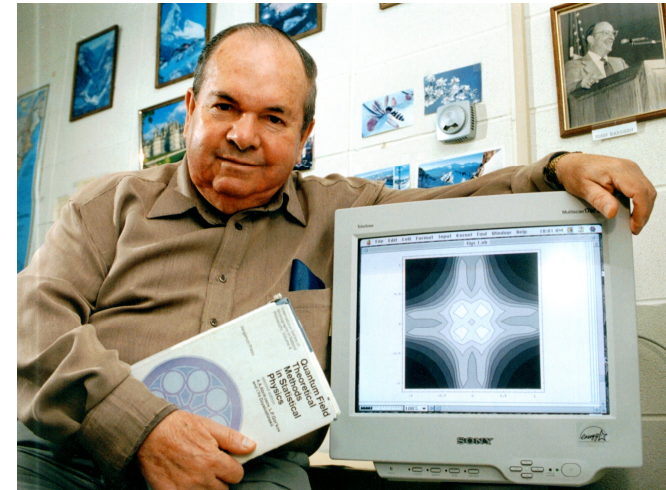
# Ống xoáy (vortex) trong chất siêu dẫn

- Có lõi được bao quanh bởi các dòng siêu dẫn (supercurrent)
- Bên trong lõi : các electron bình thường
- Ngoài lõi : các electron siêu dẫn ( các cặp Cooper )

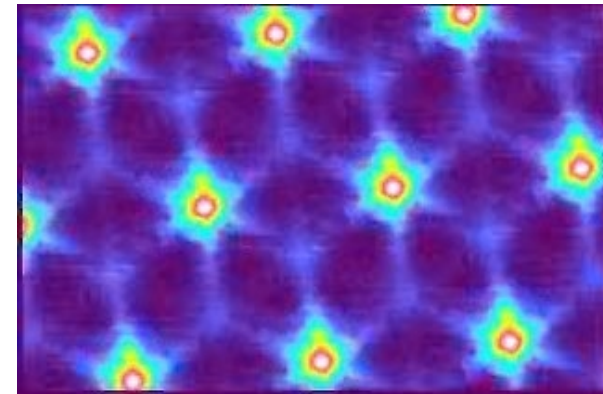


# Mạng các đường xoáy Abrikosov

- 1953 – Mạng các đường xoáy Abrikosov : các ống xoáy sắp xếp tối ưu trong miền xoáy theo mạng tam giác
- 2003 – Giải Nobel về Vật lý

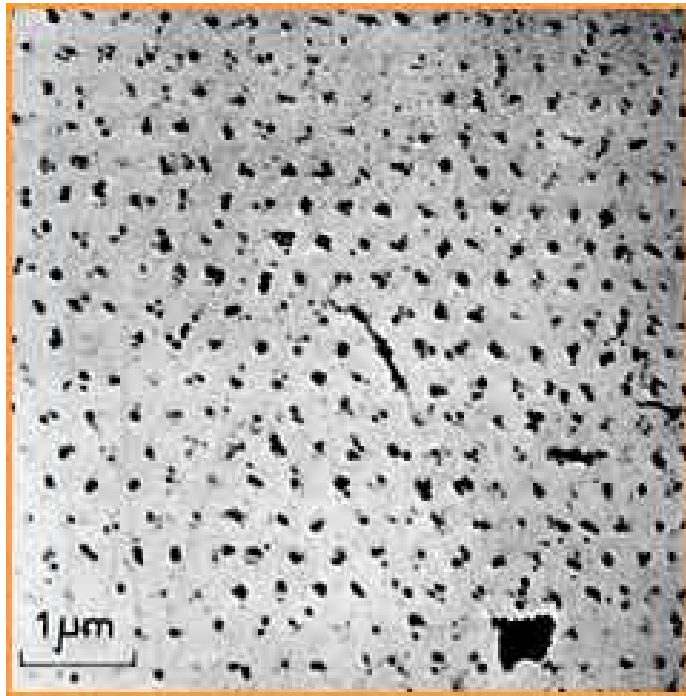


A. A. Abrikosov



© AT&T, 1995

# Mạng các đường xoáy Abrikosov



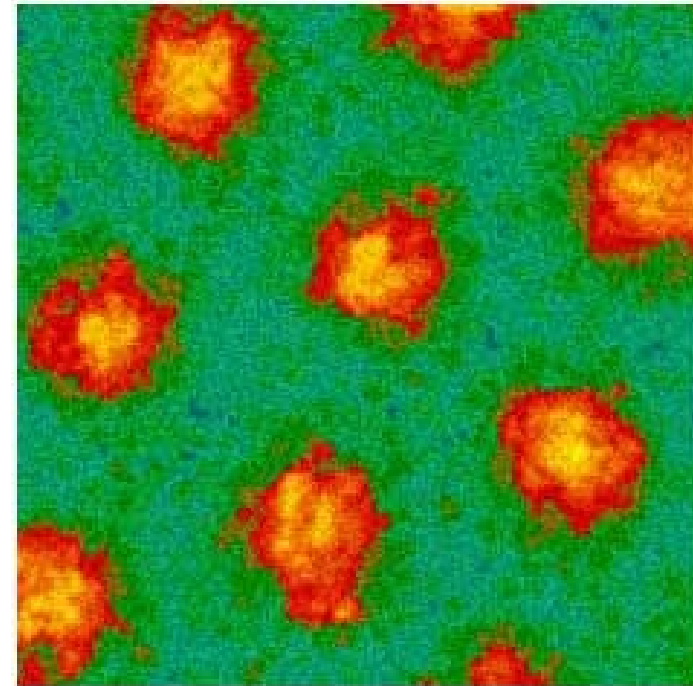
**First image of Vortex lattice, 1967**

**Bitter Decoration**

**Pb-4at%In rod, 1.1K, 195G**

U. Essmann and H. Trauble

[© Physics Letters 24A, 526 \(1967\)](#)



**Vortices in MgB<sub>2</sub>, 2002**

**Scanning Tunnel Spectroscopy**

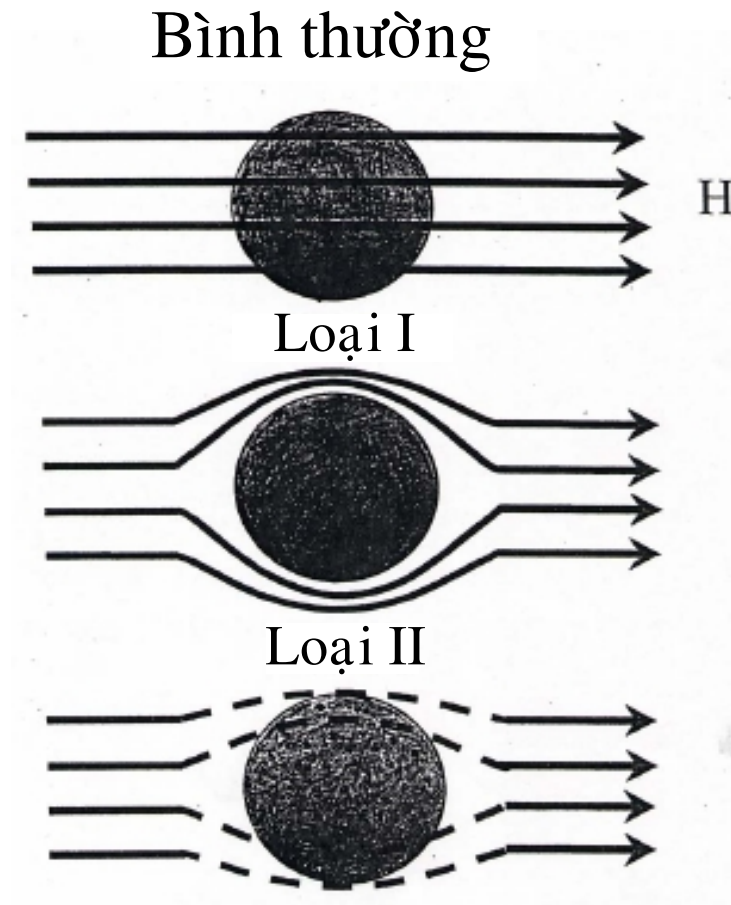
**MgB<sub>2</sub> crystal, 2K, 2000G**

M. R. Eskildsen et al.

[© Phys. Rev. Lett. 89, 187003 \(2002\)](#)

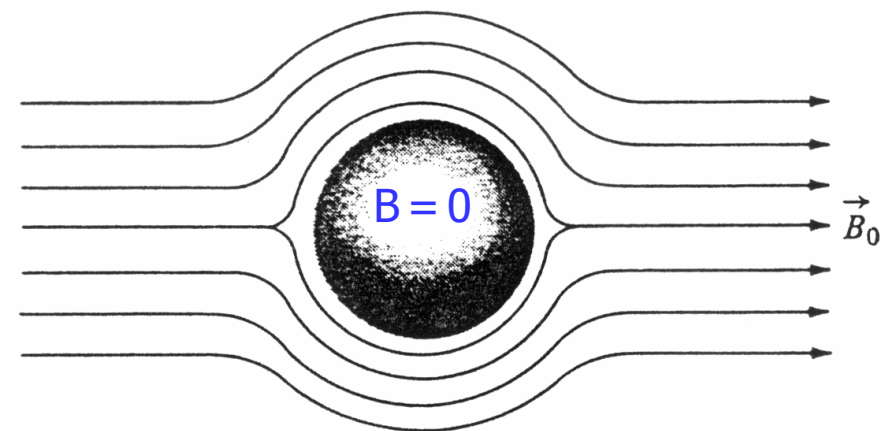
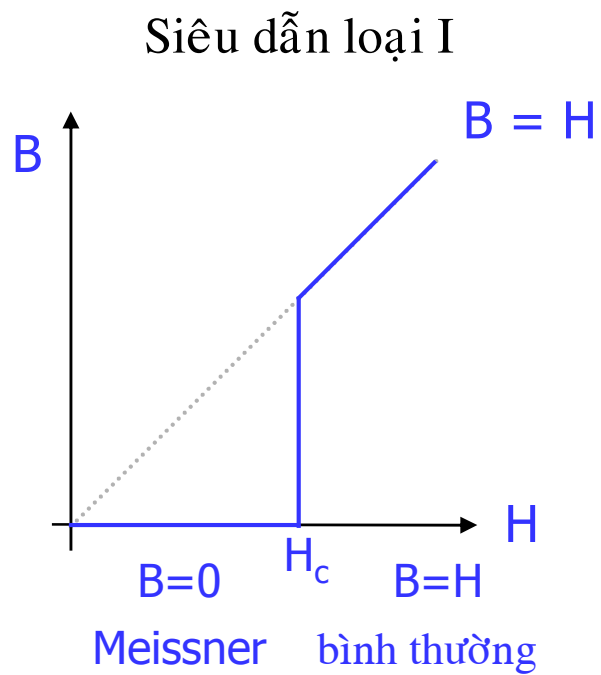
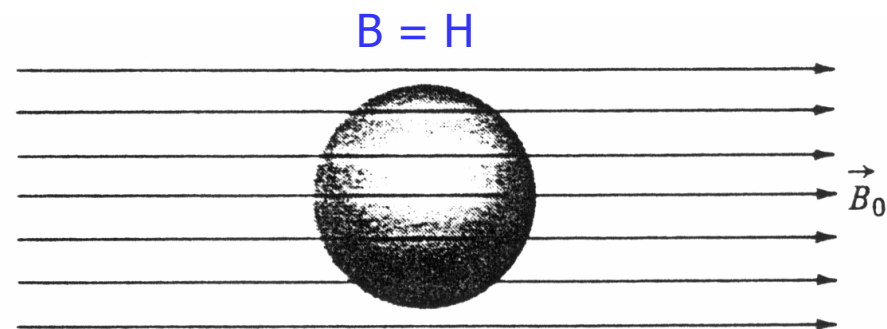
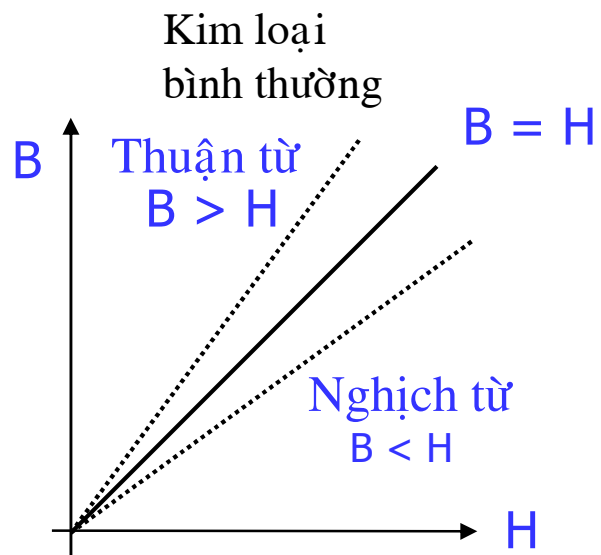
Hiển vi điện tử (x 8300)

# Hiệu ứng Meissner

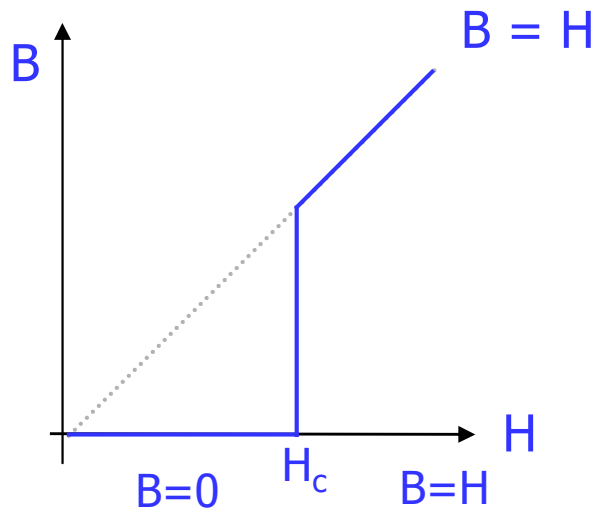




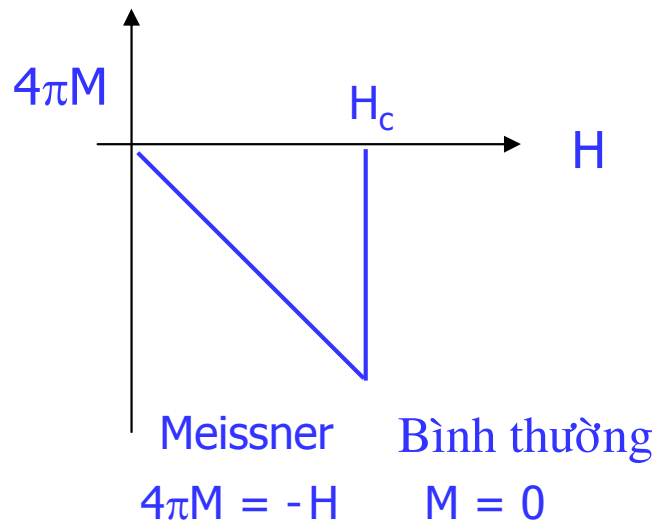
# Sự từ hóa các chất siêu dẫn



### Siêu dẫn loại I

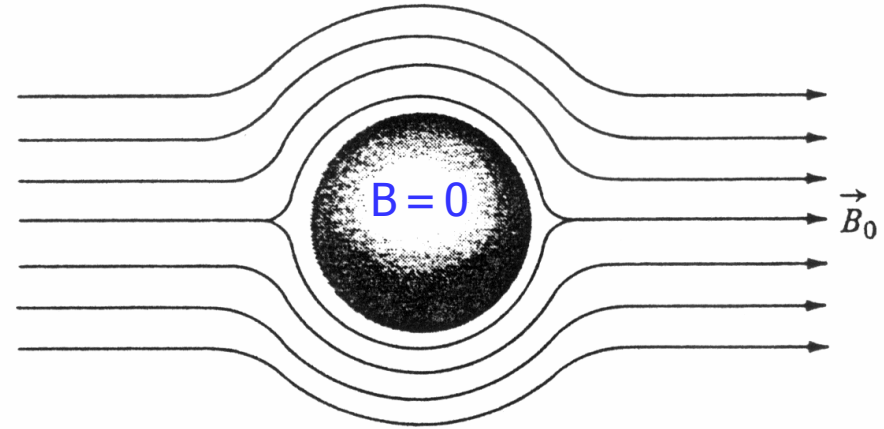


Meissner    bình thường

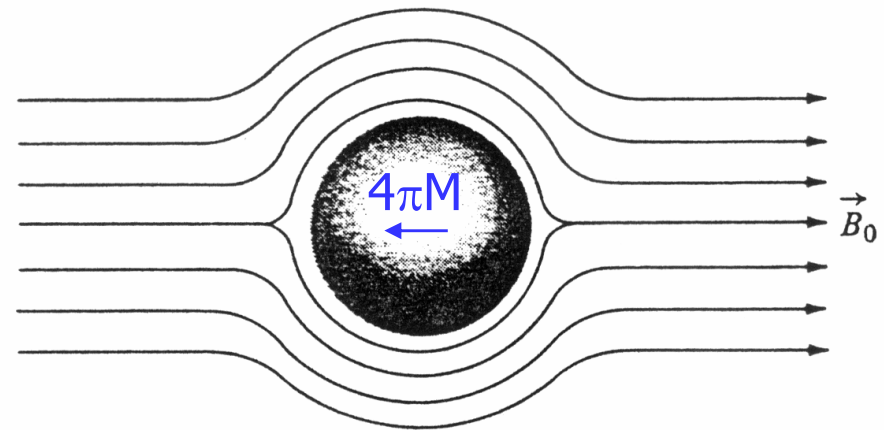


Meissner    Bình thường

$4\pi M = -H$      $M = 0$

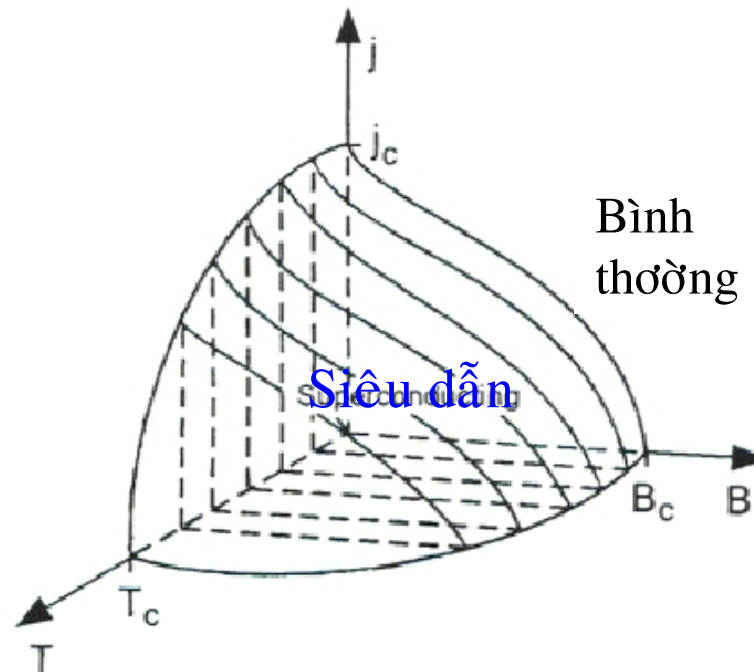
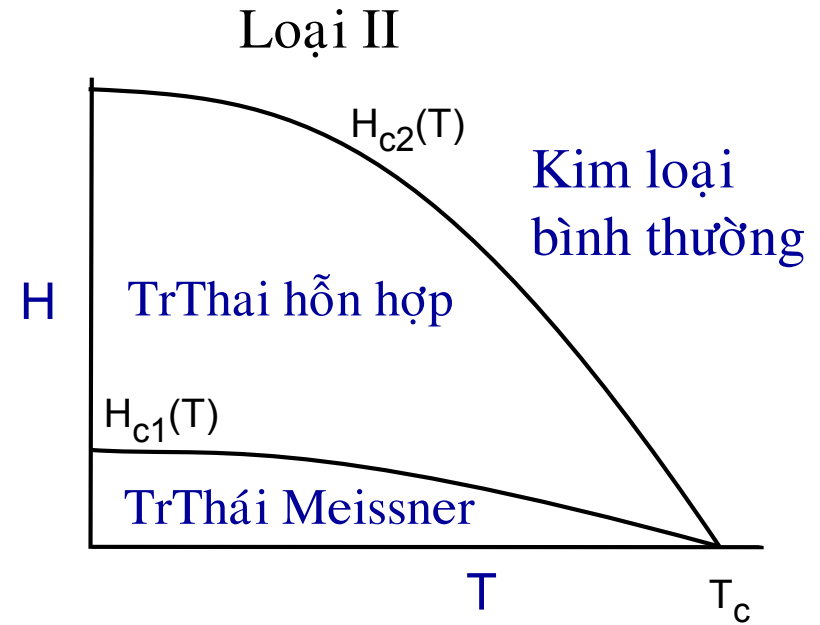
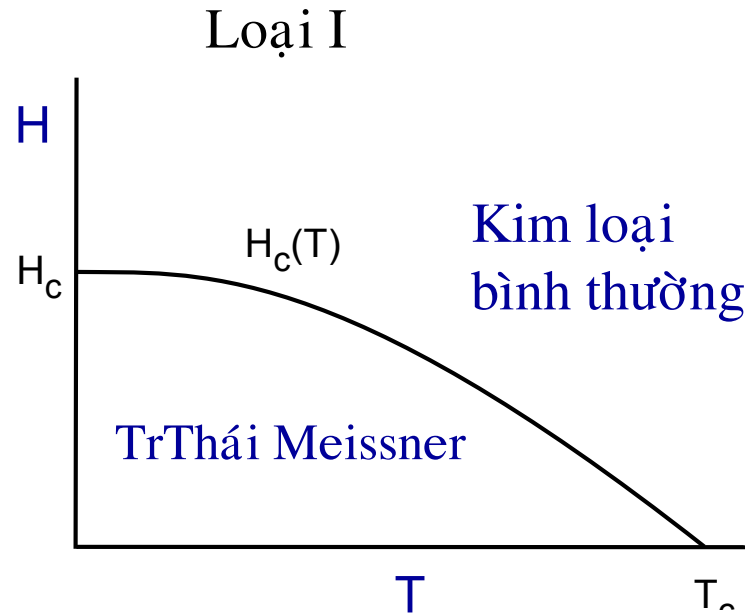


$$4\pi M = B - H$$





# Giản đồ Pha



# Lý thuyết về hiện tượng siêu dẫn

## Hiệu ứng đồng vị (1950)

Trong quá trình đi tìm lý thuyết để giải thích cơ chế siêu dẫn, bằng thực nghiệm người ta phát hiện ra rằng : nhiệt độ tới hạn của một chất siêu dẫn phụ thuộc vào khối lượng của các ion của mạng .

Nếu thay các nguyên tử bởi các nguyên tử nặng hơn ( thay các đồng vị bằng các đồng vị nặng hơn) thì nhiệt độ tới hạn hơi giảm xuống.

$T_c$  phụ thuộc vào khối lượng của nguyên tử

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Tổng quát hơn

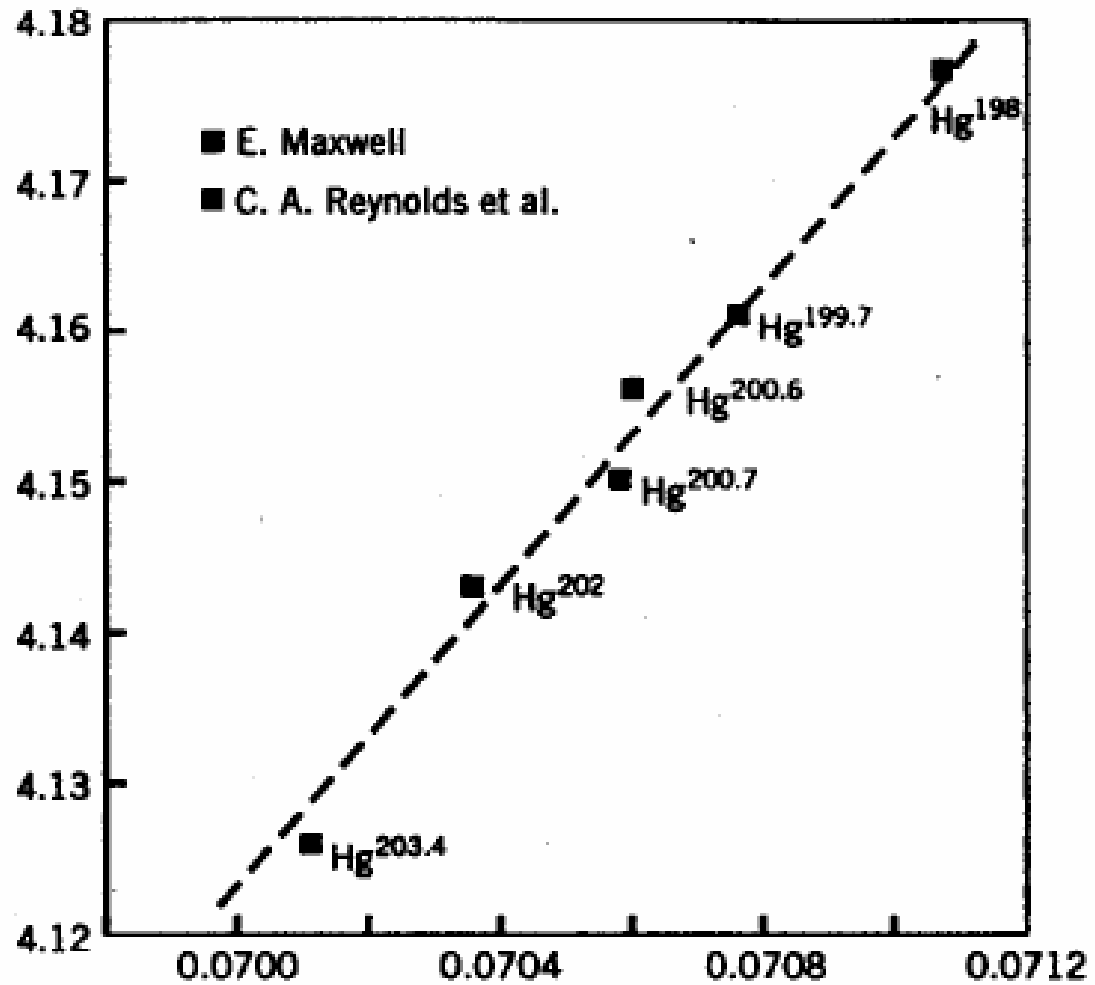
$$T_c M^a = \text{const}$$

Đồng vị  
 nhiên

Đồng vị	Độ phong phú tự nhiên (atom %)
$^{196}\text{Hg}$	0.15
$^{198}\text{Hg}$	9.97
$^{199}\text{Hg}$	16.87
$^{200}\text{Hg}$	23.10
$^{201}\text{Hg}$	13.18
$^{202}\text{Hg}$	29.86
$^{204}\text{Hg}$	6.87

(atom %)

$T_c$  (K)

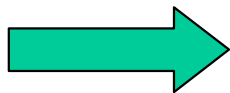


$$\frac{1}{\sqrt{M}}$$

# Hiệu ứng đồng vị trong các chất siêu dẫn

Các giá trị thực nghiệm của  $\alpha$  trong  $M^\alpha T_c = \text{const}$   
( M - khối lượng của đồng vị )

Chất	$\alpha$	Chất	$\alpha$
Zn	$0.45 \pm 0.05$	Ru	$0.00 \pm 0.05$
Cd	$0.32 \pm 0.07$	Os	$0.15 \pm 0.05$
Sn	$0.47 \pm 0.02$	Mo	0.33
Hg	$0.50 \pm 0.03$	Nh <sub>3</sub> S <sub>7</sub>	$0.08 \pm 0.02$
Pb	$0.49 \pm 0.02$	Zr	$0.00 \pm 0.05$



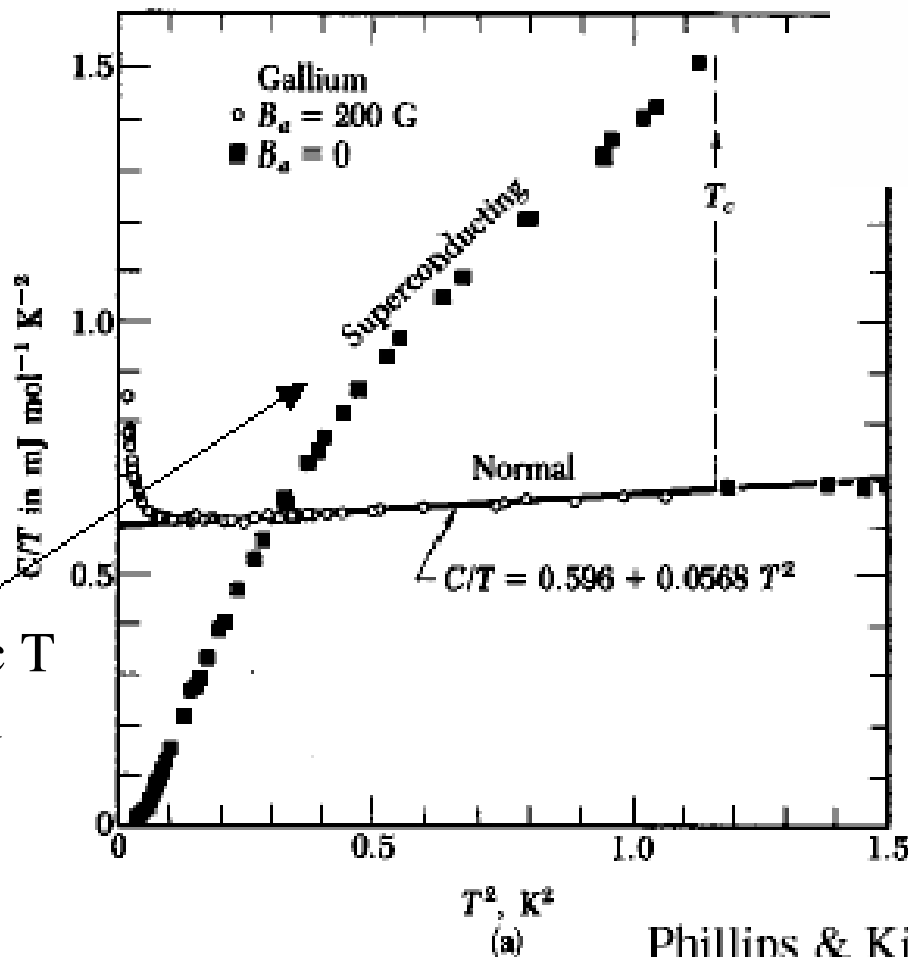
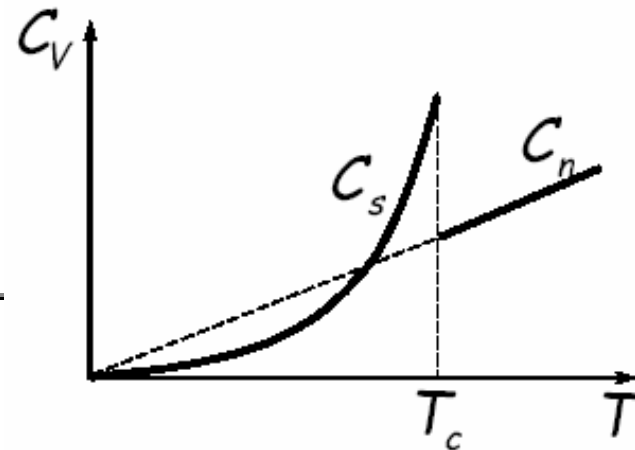
*Mạng có vai trò quan trọng*

*Phonon tham gia vào quá trình siêu dẫn*



# Nhiệt dung

Gián đoạn ở  $T_c$



Sự phụ thuộc T theo hàm mũ

$$C \propto e^{-b/kT}$$

$$C_n(T) = \gamma T$$

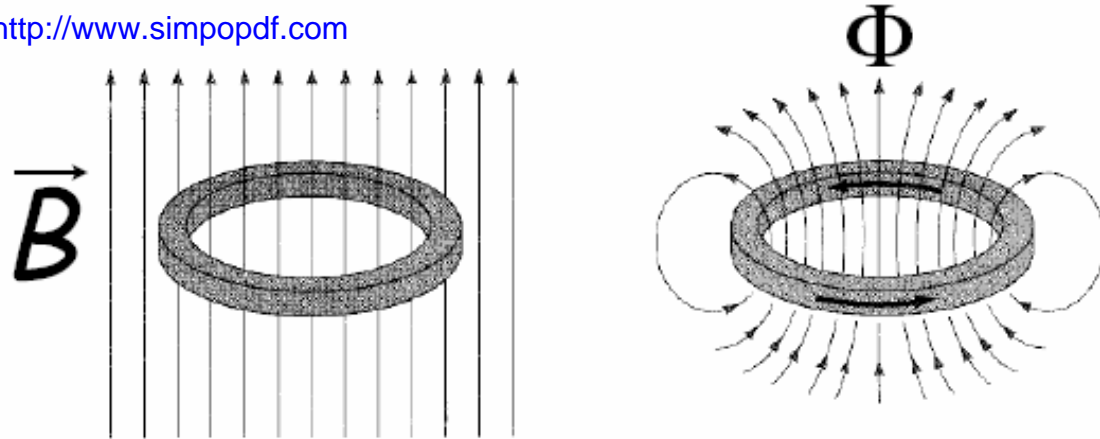
$$C_s(T) = AT^{-3/2} e^{-\Delta_0/k_B T}$$

$$\Delta C_v \Big|_{T=T_c} = C_s - C_n = \text{const.} T_c$$

(a) Phillips & Kittel

Chứng tỏ có vùng cấm năng lượng !

# Sự lượng tử hóa của Từ thông



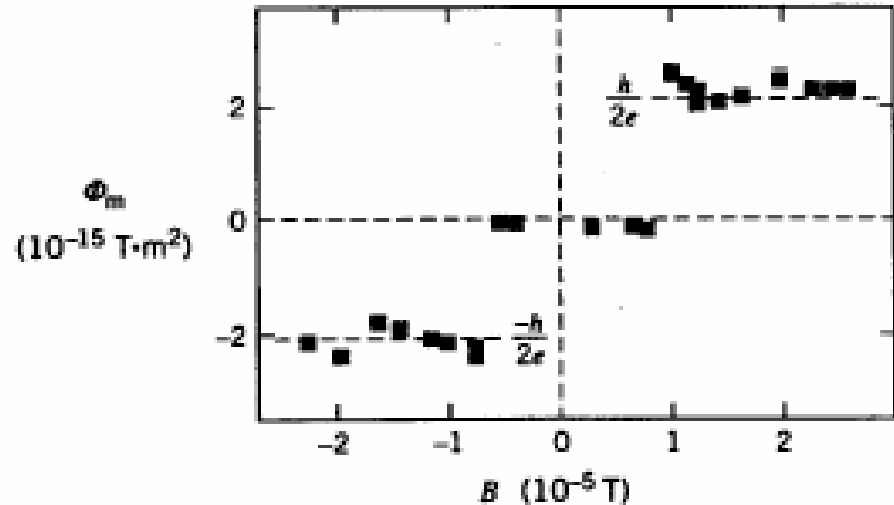
Sau khi thổi đặt từ trường ngoài lên vòng xuyên siêu dẫn từ thông bị bắt ( do dòng persistent ) bị lượng tử hóa

$$\Phi = n \frac{h}{2e} = n \Phi_0, \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}$$

$n \in \mathbb{N}$

Lượng tử từ thông

*Một đầu mối !*



“Fluxoids”

Bằng chứng thực nghiệm về sự lượng tử hóa của từ thông trong vòng xuyên siêu dẫn (1961).

Deaver & Fairbank, Doll & Näbauer 196

# Lý thuyết siêu dẫn

- hiện tượng luận :
  - \* F & H. London (1935)
  - \* Ginzburg & Landau (1950)
  
- lượng tử :
  - \* Frohlich (1950)
  - \* Bardeen, Cooper & Schrieffer (BCS) (1957) – Giải thưởng Nobel

# Lý thuyết về hiện tượng siêu dẫn

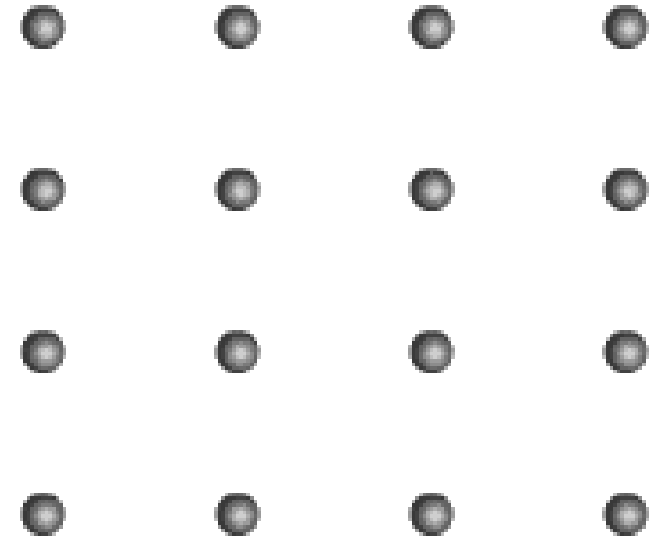
Vitaly L. Ginzburg

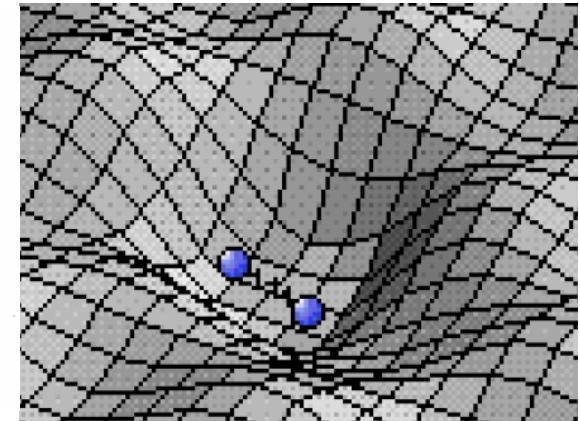
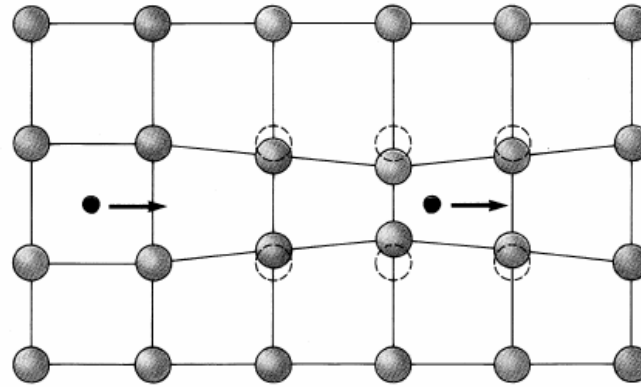
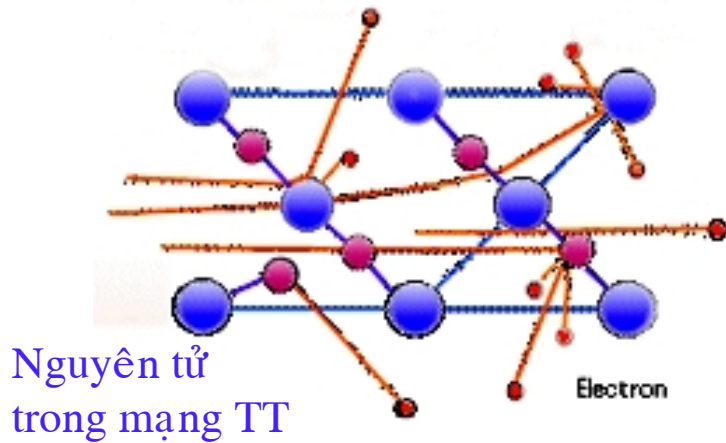


- Những năm 1930 – mô hình lượng tử không giải thích được hiện tượng siêu dẫn
- 1950 – lý thuyết hiện tượng luận của Vitaly Ginzburg và Lev Landau
  - ❖ phương trình Ginzburg-Landau
  - ❖ mô tả siêu dẫn gần nhiệt độ tới hạn  $T_c$
- 2003 – Ginzburg được giải thưởng Nobel về Vật lý

# Lý thuyết BCS

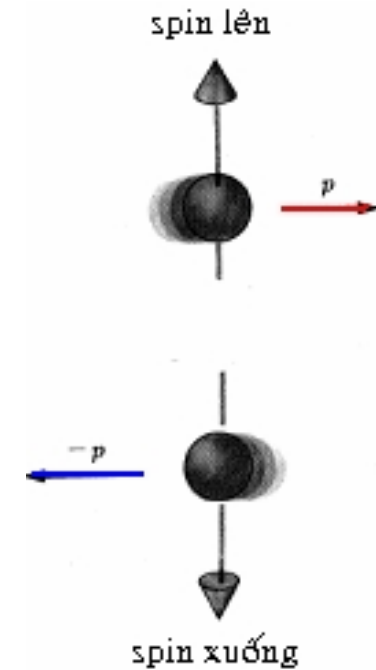
- BCS = John **Bardeen**, Leon **Cooper** và Robert **Schrieffer**
- 1957 – giải thích *tại sao* xuất hiện hiện tượng siêu dẫn
- Cặp Cooper = sự kết cặp của các electrons
- 1972 – giải thưởng Nobel về Vật lý





1. Electron #1 làm biến dạng mạng (ion dương ) khi chuyển động qua nó
2. Electron #2 bị hút bởi mạng bị biến dạng nếu lực hút lớn hơn lực đẩy tĩnh điện --> cặp electron được tạo thành.
3. Các cặp (cặp Cooper) có khoảng cách có thể lên đến  $\mu\text{m}$ .
4. Năng lượng liên kết của cặp Cooper  $\sim 1 \text{ mV}$ , chỉ có thể ở nhiệt độ thấp.
5. Sự hút giữa các electron kết đôi phụ thuộc vào khối lượng của ion.

- Các cặp Cooper là các bosons --> tất cả các cặp Cooper đều có thể ở trong cùng trạng thái năng lượng ( sự ngưng tụ Bose-Einstein )
- một cặp Cooper có năng lượng nhỏ hơn năng lượng của 2 electron riêng biệt
- Trong một cặp Cooper , spin của electron ( $+1/2$  hoặc  $-1/2$  ) triệt tiêu và spin tổng cộng bằng 0
- Tất cả các cặp Cooper đều ở trạng thái cơ bản
- Các cặp Cooper được mô tả bởi một hàm sóng kết hợp mở rộng ra toàn hệ
- muốn thay đổi xung lượng của một cặp phải thay đổi xung lượng của tất cả các cặp ( Các va chạm chỉ có thể ảnh hưởng đến *toàn* hệ của các cặp ), một sự thay đổi như vậy cần có năng lượng lớn.

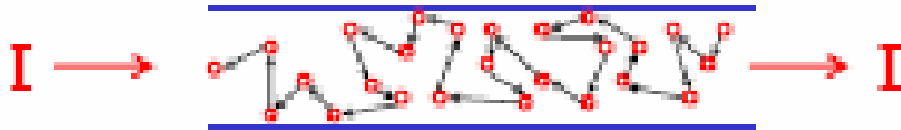


- Các chất dẫn điện tốt (Cu) có biên độ dao động mạng nhỏ
  - nên tán xạ electron-mạng ít
  - Biên độ dao động nhỏ hạn chế sự tạo thành cặp Cooper
  
- Các chất dẫn điện kém ( Hg , thiếc , chì ) có biên độ dao động mạng lớn
  - va chạm electron -mạng xảy ra nhiều
  - → thuận lợi cho việc tạo cặp



## Kim loại bình thường

Electron có điện tích  $-e$

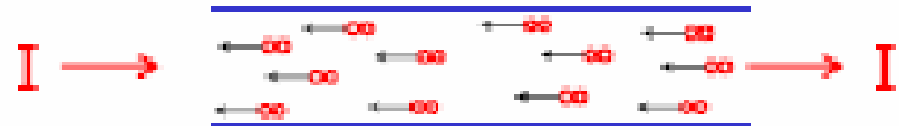


Sự **tán xạ** các electron tạo nên điện trở

Dòng điện **tạo ra điện thế**  
→ gây nên sự mất mát năng lượng

## Siêu dẫn : LT BCS

Cặp Cooper có điện tích  $-2e$

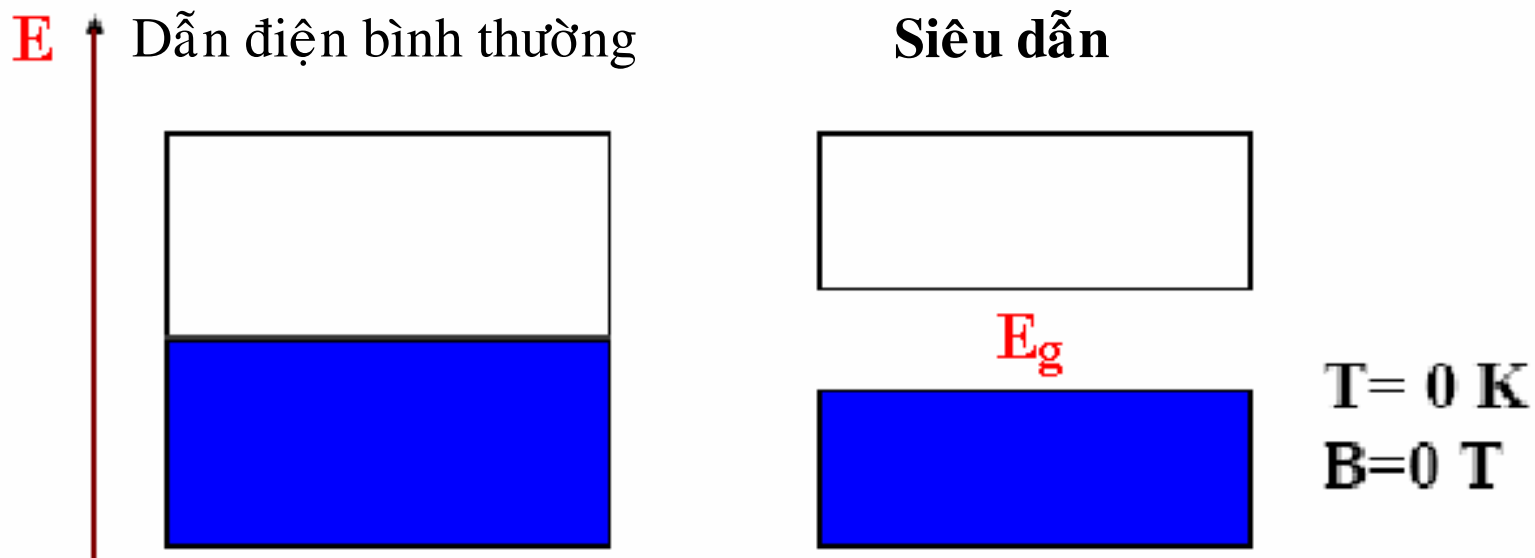


Các cặp Cooper tải siêu dòng không gặp cản trở

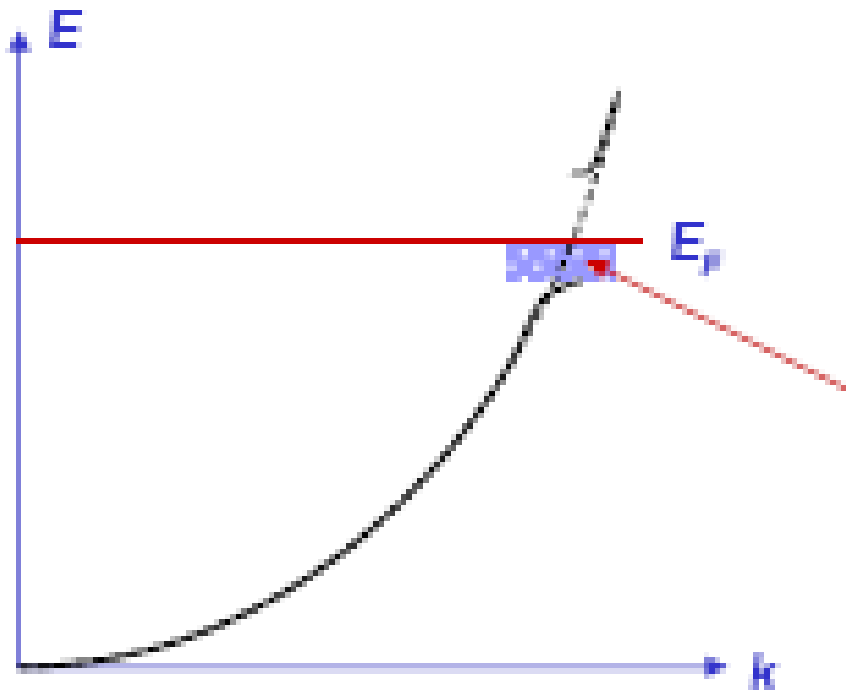
Siêu dòng **không tạo ra điện thế** → không gây nên sự mất mát năng lượng

# Vùng cấm siêu dẫn

- Trong trạng thái bình thường bất kỳ sự thay đổi năng lượng nào cũng làm cho các electron chuyển lên trạng thái kích thích ( các mức trống ).
- Trong trạng thái siêu dẫn, năng lượng của các trạng thái bị chiếm giảm do sự hình thành các cặp Cooper --> xuất hiện khoảng cấm năng lượng  $E_g$ .



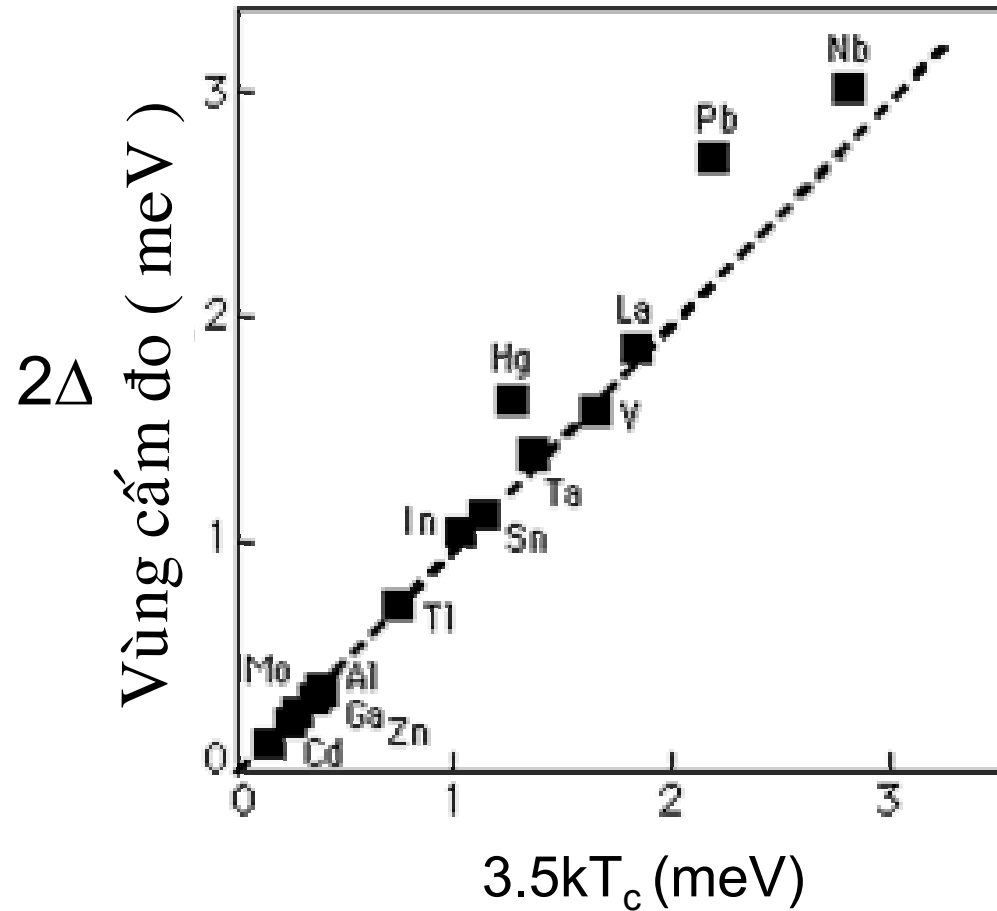
# Vùng cấm siêu dẫn



Sự giảm năng lượng làm xuất hiện vùng cấm do tương tác của 2 electron có spin ngược nhau tạo thành cặp Cooper.

$$E_g = 2\Delta$$

# Độ rộng vùng cấm siêu dẫn



Độ rộng vùng cấm và T<sub>c</sub> có liên quan với nhau

# Vài kết quả của Lý thuyết BCS

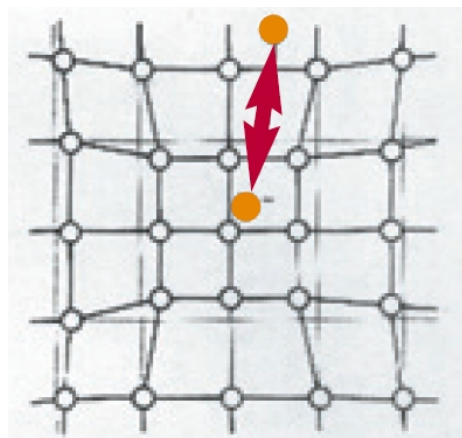
## Năng lượng liên kết của cặp Cooper

$$\Delta \approx 2\eta\omega_D e^{-\frac{1}{F \cdot N_F}}$$

$\eta\omega_D \approx k_B T_D$  năng lượng phonon Debye

$F$  thế hiệu dụng

$N_F$  mật độ trạng thái Fermi



Kích thước của cặp Cooper 100 nm  
Hằng số mạng 0,1 ÷ 0,4 nm

# Vài kết quả của Lý thuyết BCS

**Độ rộng vùng cấm và  $T_c$  có liên quan với nhau**

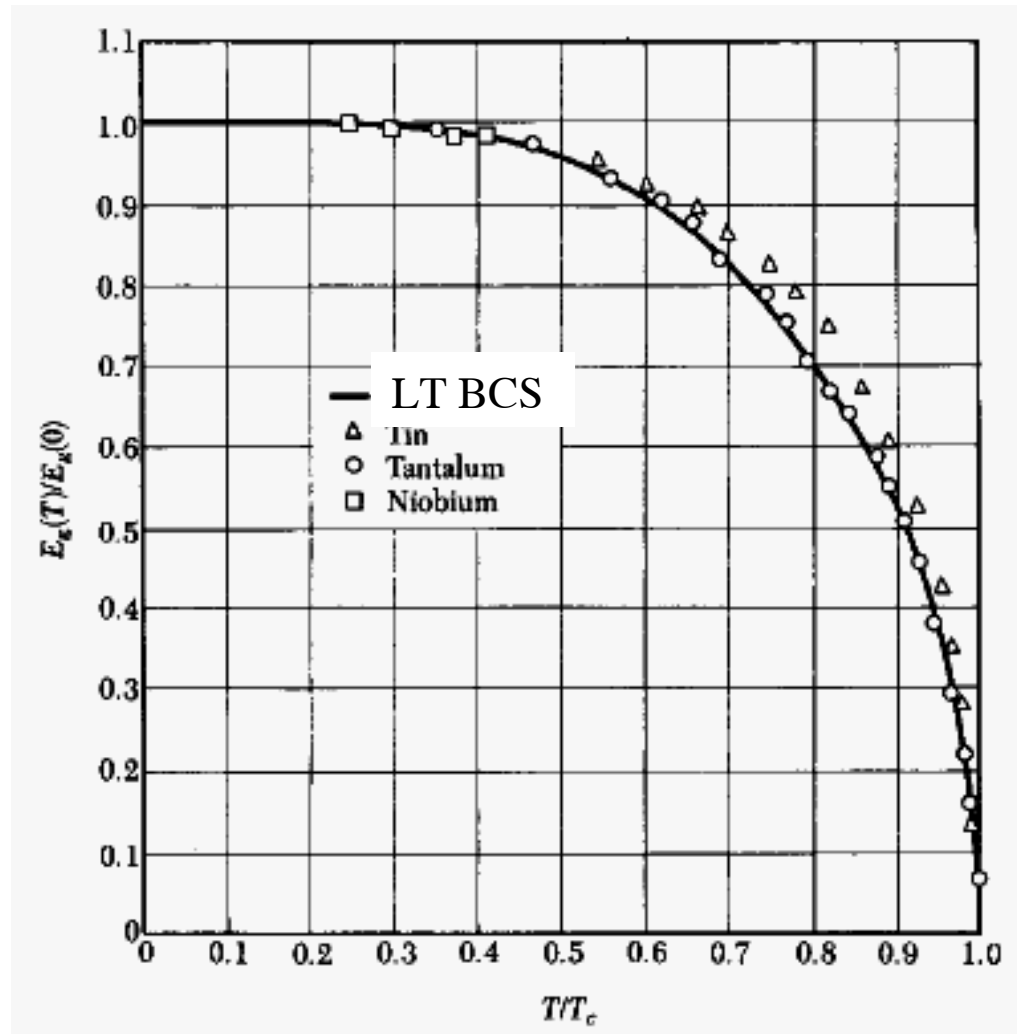
$$\Delta(0K) \approx 1,76 \cdot k_B T_c$$

$$\Delta(T) \approx 1,74 \cdot \Delta(0K) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

**Từ trường tới hạn**

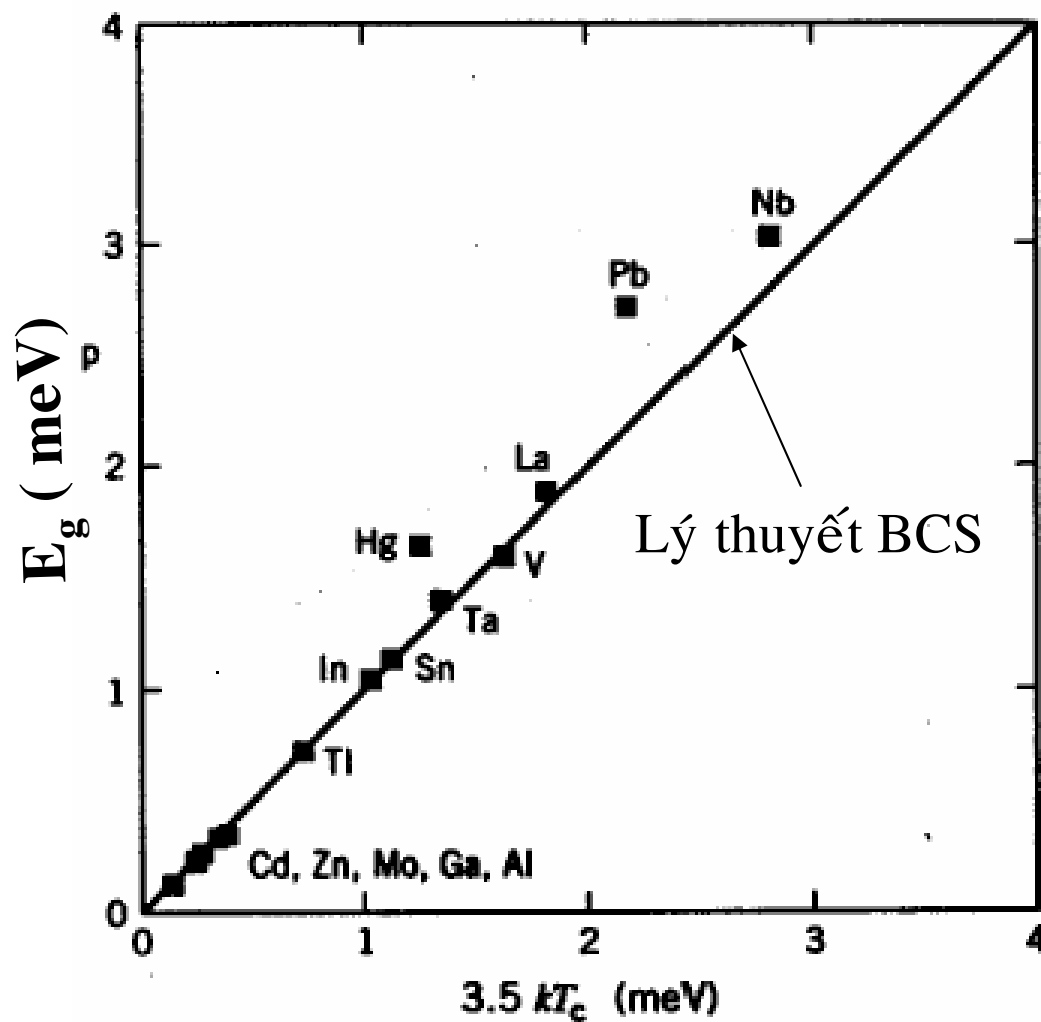
$$H_c(T) = H_c(0K) \left[1 - a \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad a \text{ là 1 hằng số của chất SD}$$

# Vài kết quả của Lý thuyết BCS



Lý thuyết BCS không đúng với vật liệu siêu dẫn gốm

# Vùng cấm



Nhiệt dung

$$C \propto e^{-\frac{E_{gap}}{2k_B T_c}}$$



# Các chất siêu dẫn nhiệt độ cao



J. Georg Bednorz K. Alexander Müller

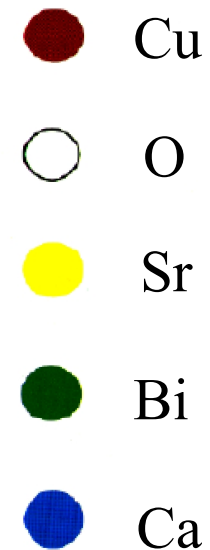
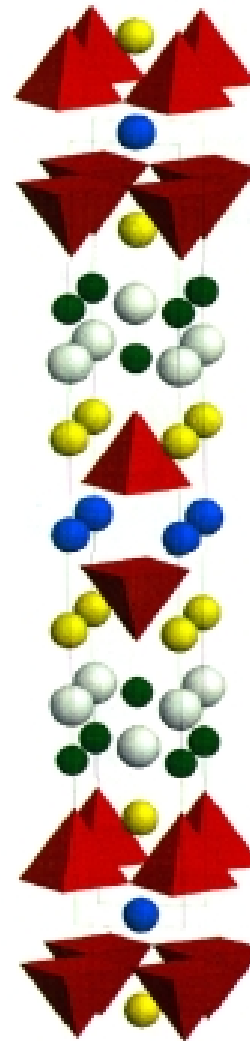
Năm **1986**, Bednorz và Muller phát hiện siêu dẫn trong  $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$

$\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  với  $x = 0,75$  có  $T_c \sim 30\text{K}$ , trong trạng thái bình thường là chất dẫn điện kém

Hợp chất chính  $\text{LaCuO}_2$  là chất cách điện !

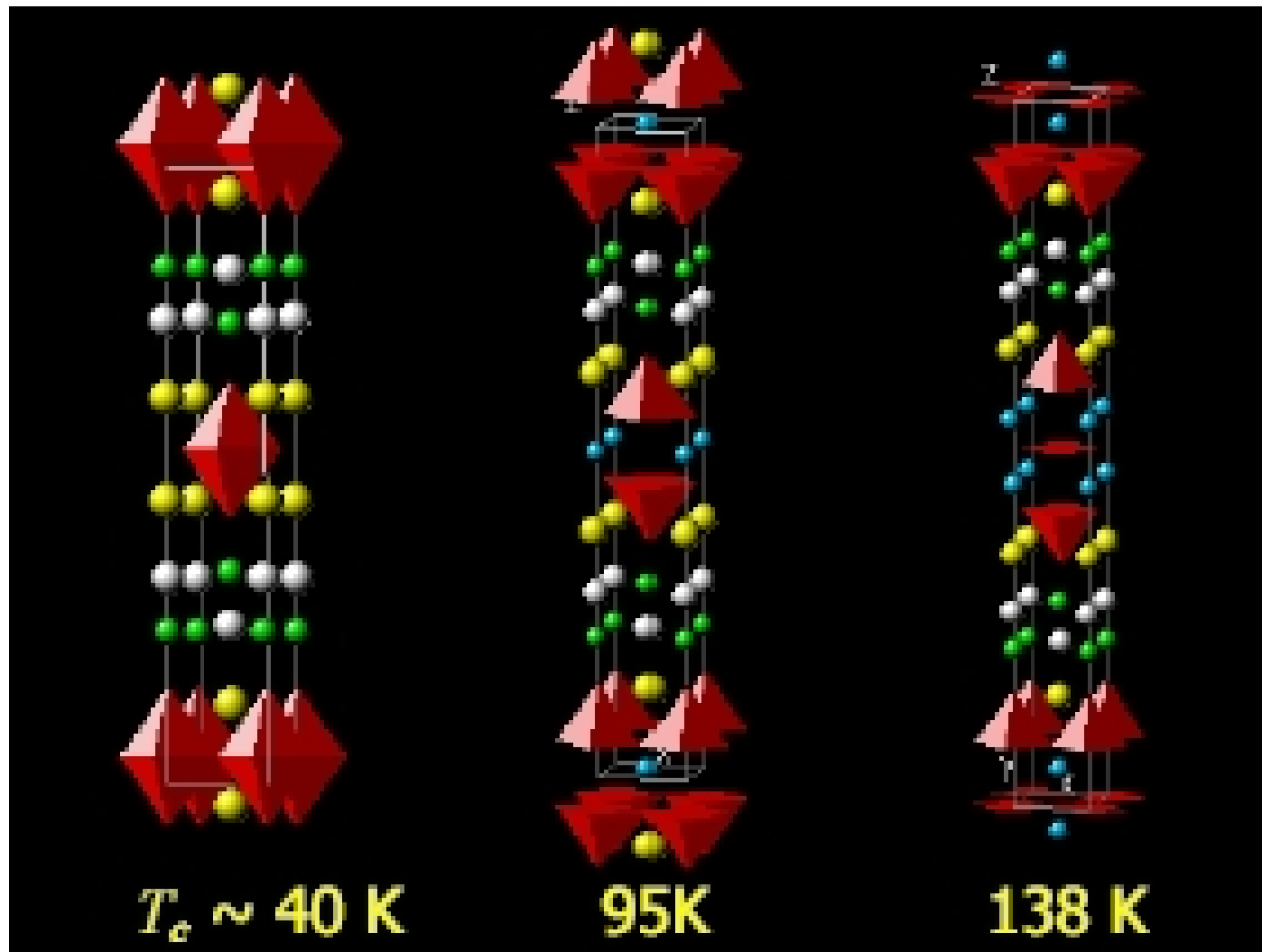
**Giải thưởng Nobel về Vật lý 1987**

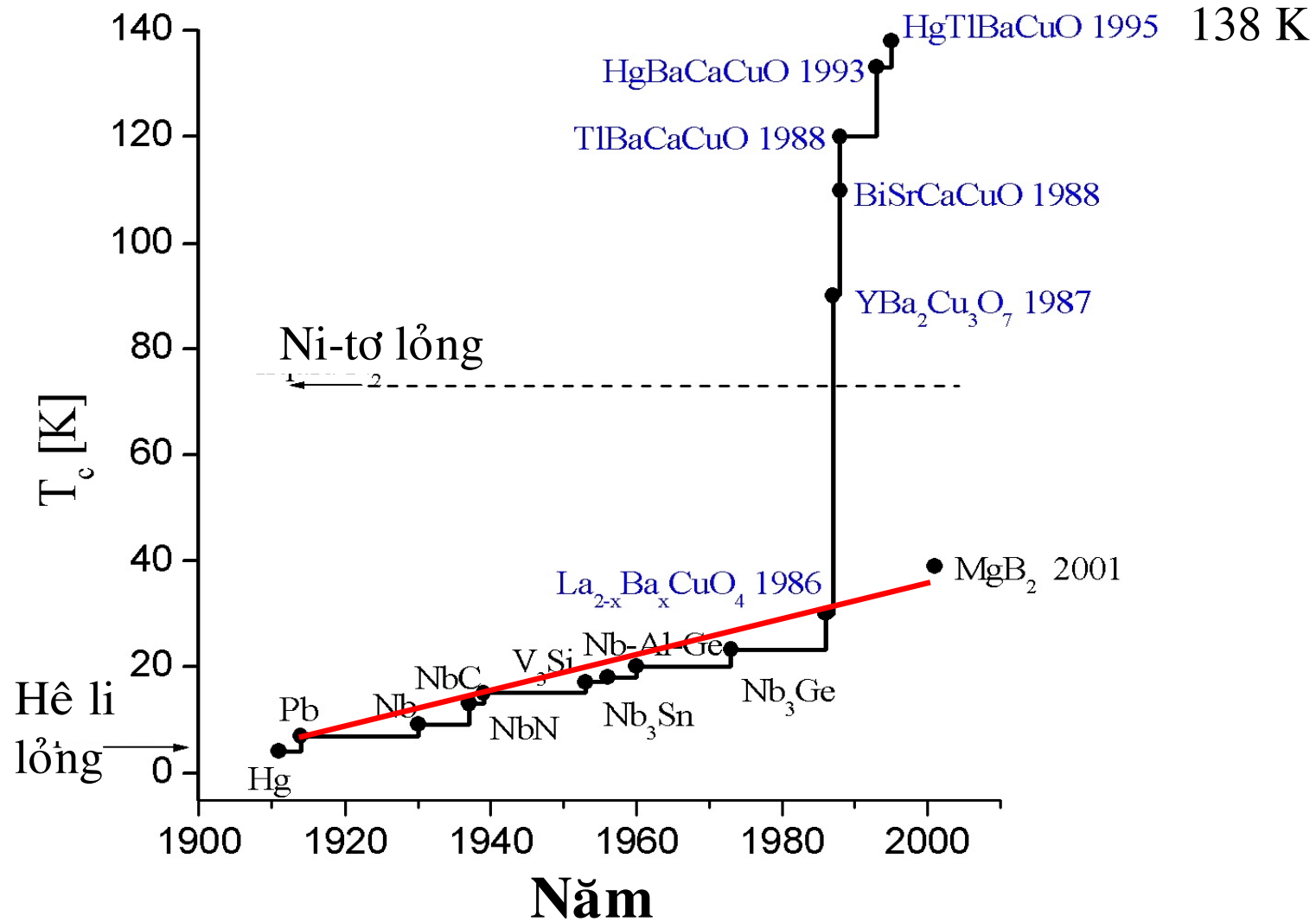
# Các chất siêu dẫn nhiệt độ cao



Lớp kép  $\text{CuO}_2$

- Các chất siêu dẫn nhiệt độ cao có cấu trúc lớp.
- Ở  $T > T_c$ , các vật liệu này có tính bán dẫn rất dị hướng.
- Một số nhóm siêu dẫn T cao điển hình :
  - \* yttrium-barium-copper-oxide (ký hiệu YBCO),
  - \* bismuth-strontium-calcium-copper oxide (ký hiệu  
BSCCO),
  - \* thallium-barium-calcium-copper-oxide (ký hiệu  
TBCCO).
- Chất siêu dẫn có chứa Hg đạt nhiệt độ tới hạn cao nhất  
 $T_c \sim 160 \text{ K}$ .
- Vật liệu có  $T_c$  cao nhất thường là loại p.





Chất siêu dẫn  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  đạt nhiệt độ tối hạn cao  
 $T_c = 164 \text{ K}$

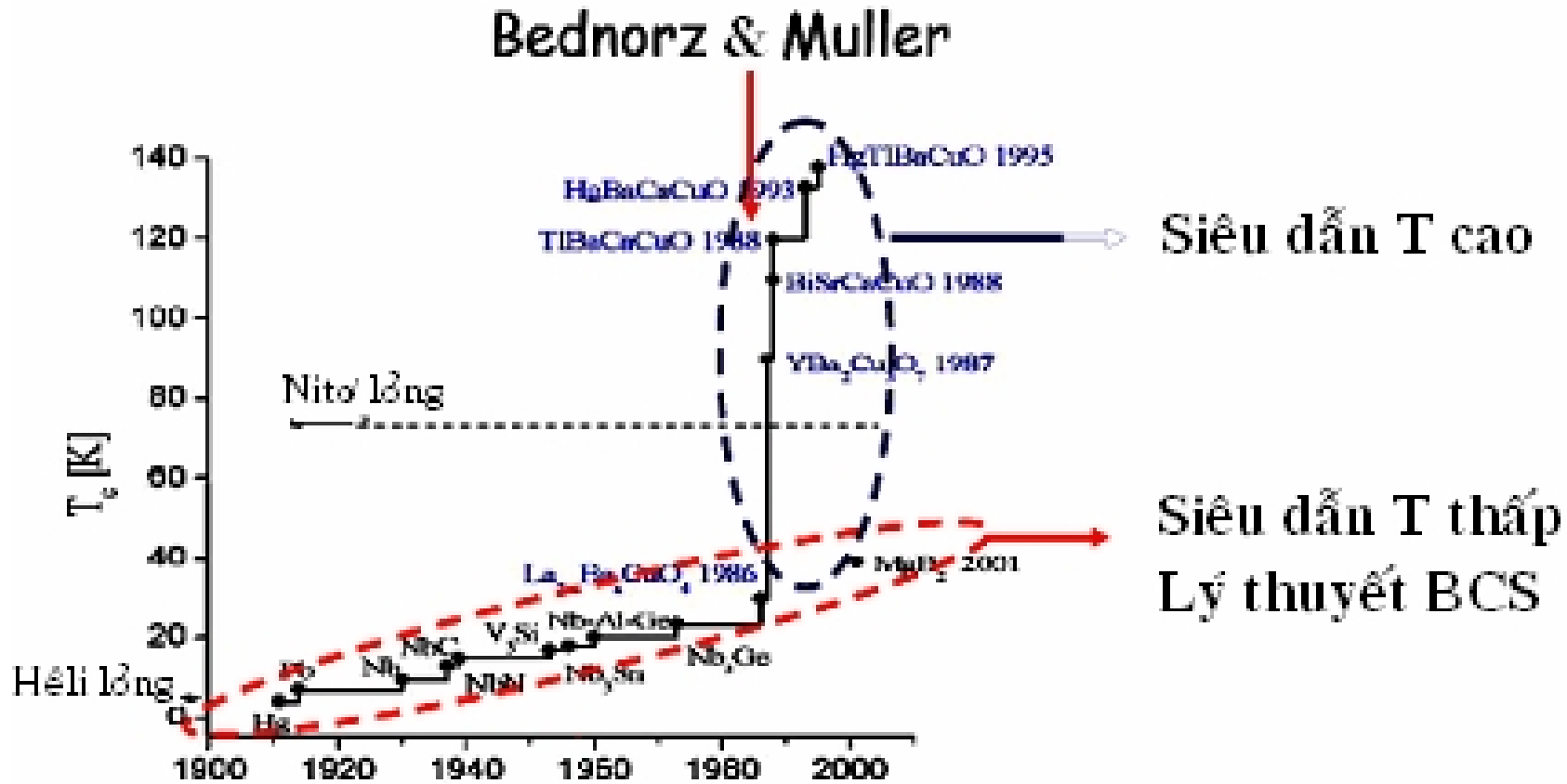


## Critical Temperatures of Some Superconducting Materials.

Materials	$T_c$ [K]	Remarks
Tungsten	0.01	—
Mercury	4.15	H.K. Onnes (1911)
Sulfur-based organic superconductor	8	S.S.P. Parkin et al. (1983)
Nb <sub>3</sub> Sn and Nb–Ti	9	Bell Labs (1961), Type II
V <sub>3</sub> Si	17.1	J.K. Hulm (1953)
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	(1973)
La–Ba–Cu–O	40	Bednorz and Müller (1986)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> <sup>a</sup>	92	Wu, Chu, and others (1987)
RBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> <sup>a</sup>	~92	R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	113	Maeda et al. (1988)
Tl <sub>2</sub> CaBa <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10+δ</sub>	125	Hermann et al. (1988)
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	134	R. Ott et al. (1995)

<sup>a</sup>The designation “1-2-3 compound” refers to the molar ratios of rare earth to alkaline earth to copper. (See chemical formula.)

# Tất cả các chất siêu dẫn nhiệt độ cao đều thuộc loại II

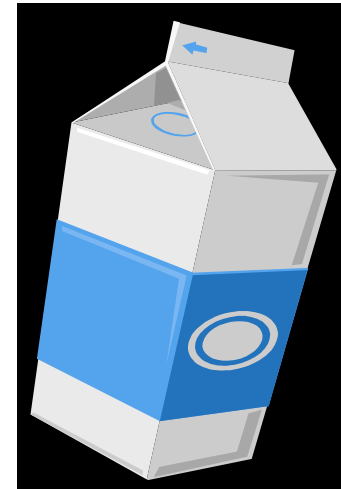


Cơ chế siêu dẫn trong các chất siêu dẫn nhiệt độ cao khác với chất siêu dẫn nhiệt độ thấp.

## Các chất siêu dẫn nhiệt độ cao

- Có khả năng ứng dụng thực tế
  - $T_c$  cao hơn
  - $H_{c2}$  lớn hơn
- Dễ làm lạnh :
  - He (4,22 K): \$5/lit
  - N (77,36 K): 10¢/lit

sữa tươi : 66¢/lit





# Ứng dụng : Vận tải

## Tàu chạy trên đệm từ : tàu Maglev

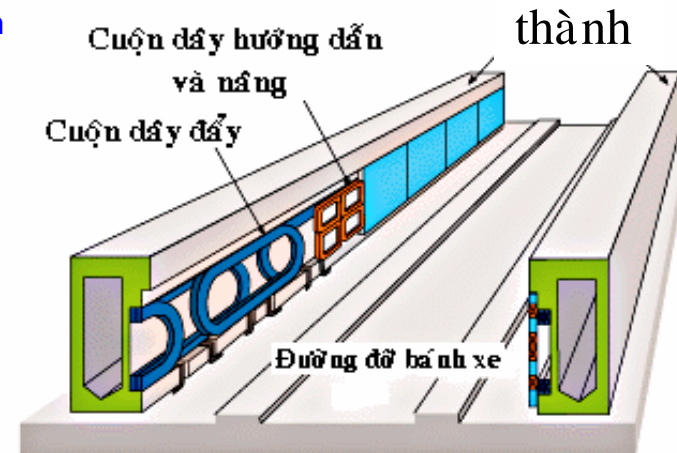


Tàu Yamanashi MLX01MagLev



Vận tốc có thể lên đến 500 km/giờ ,  
các tàu maglev sẽ là phương tiện nối  
liền các thành phố cách nhau hơn  
1000 km trong tương lai gần.

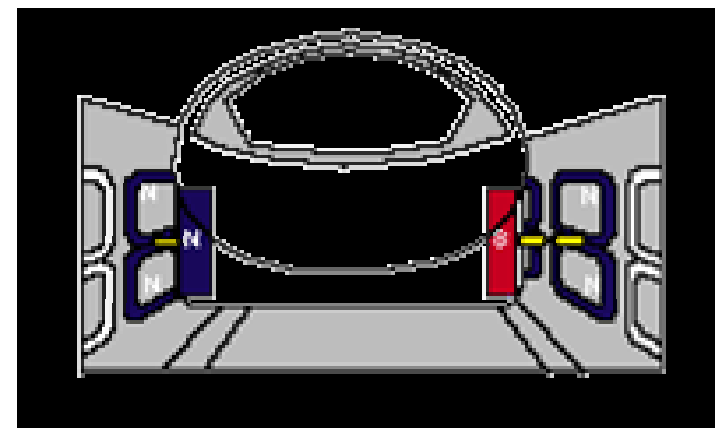
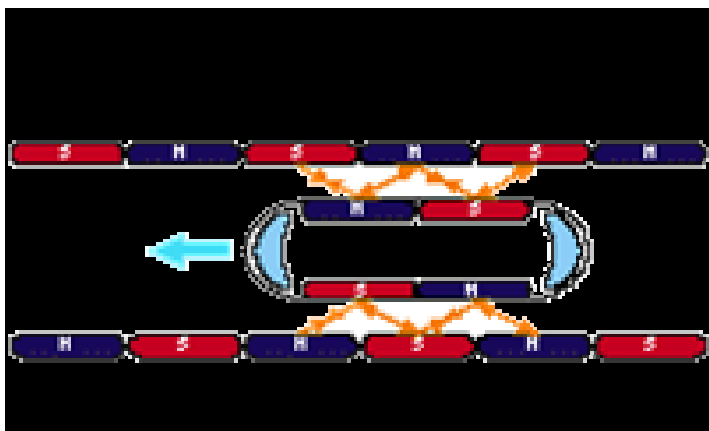
Máy bay thương mại Boeing-777 dùng  
cho các chuyến bay đường dài có vận  
tốc khoảng 905 km/ giờ .



Đường chạy nằm giữa hai thành có lắp liên tiếp các cuộn dây thẳng đứng. Các cuộn dây này không phải dây siêu dẫn.

Khi tàu đi qua mỗi cuộn dây, chuyển động của các nam châm siêu dẫn trên tàu cảm ứng dòng điện trong các cuộn dây làm cho chúng trở thành các nam châm điện.

Các nam châm trên con tàu và trên các thành tạo lực nâng (tàu cách đường dẫn 1-10 cm) và giữ cho tàu ở giữa tâm đường.



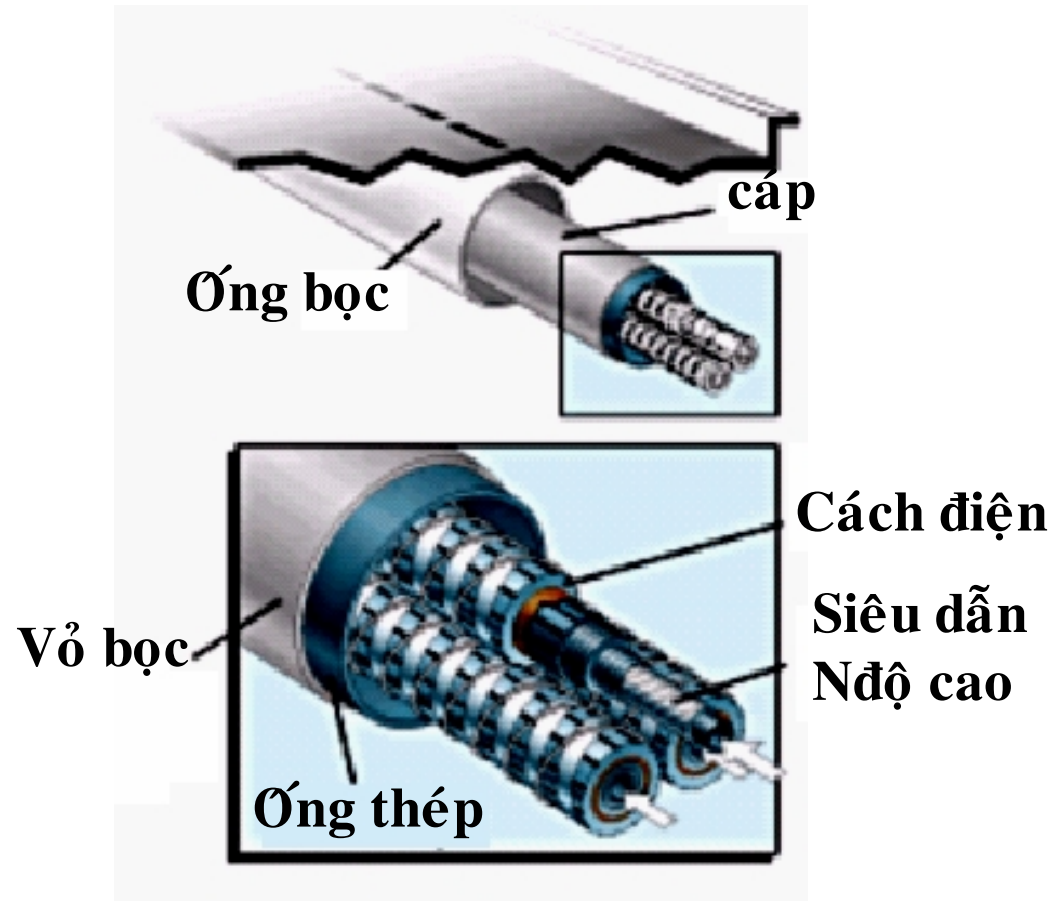
## Ứng dụng : Y tế



MRI (Magnetic Resonance Imaging) cho các hình ảnh chi tiết về các mô mềm.

Các cuộn dây nam châm siêu dẫn tạo ra từ trường mạnh và đồng nhất trong cơ thể của bệnh nhân.

# Ứng dụng : Tải điện



Cáp tải điện siêu dẫn làm lạnh bằng nitơ lỏng.