

VẬT RẮN TINH THỂ

PGS. TS Đỗ Ngọc Uẩn

Giáo trình vật lý chất rắn đại cương

NXH Khoa học & Kỹ thuật

Hà nội 2003

Đỗ Trần Cát và các tác giả khác
VẬT LÝ ĐẠI CƯỜNG
Tập ba, phần hai
NXB Giáo Dục 1999

Đặng Quang Khang Nguyễn Xuân Chi
VẬT LÝ ĐẠI CƯỜNG
Tập ba
Xuất bản 2000

BÀI GIẢNG VẬT LÝ ĐẠI CƯỜNG

Tác giả: PGS. TS Đỗ Ngọc Uẩn

Viện Vật lý kỹ thuật

Trường ĐH Bách khoa Hà nội

TINH THỂ VÀ VÔ ĐỊNH HÌNH

Tinh thể: Có trật tự xa, tuần hoàn

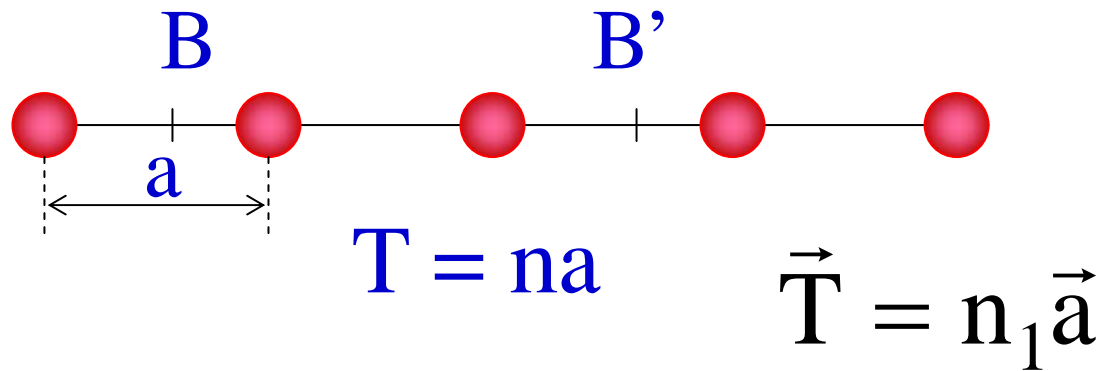
Vô định hình: Trật tự gần, vô trật tự

- Môi trường không liên tục: Khi bước sóng khảo sát nhỏ hơn hoặc bằng khoảng cách giữa các nguyên tử ($\lambda \leq a$)

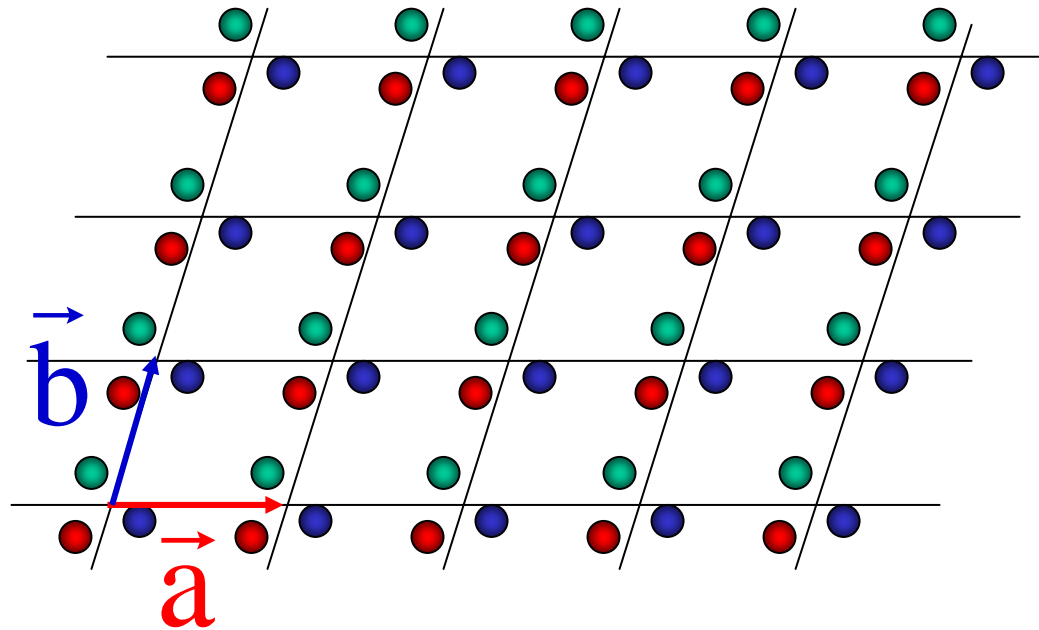
- Môi trường liên tục: khi bước sóng khảo sát lớn hơn khoảng cách giữa các nguyên tử ($\lambda > a$)

I. Mô hình cấu trúc tuần hoàn của vật rắn tinh thể : Phép tịnh tiến...

- Tịnh tiến đi một véc tơ tịnh tiến \rightarrow lặp lại như điểm xuất phát
- Tịnh tiến ô cơ sở lấp đầy không gian



Tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể:

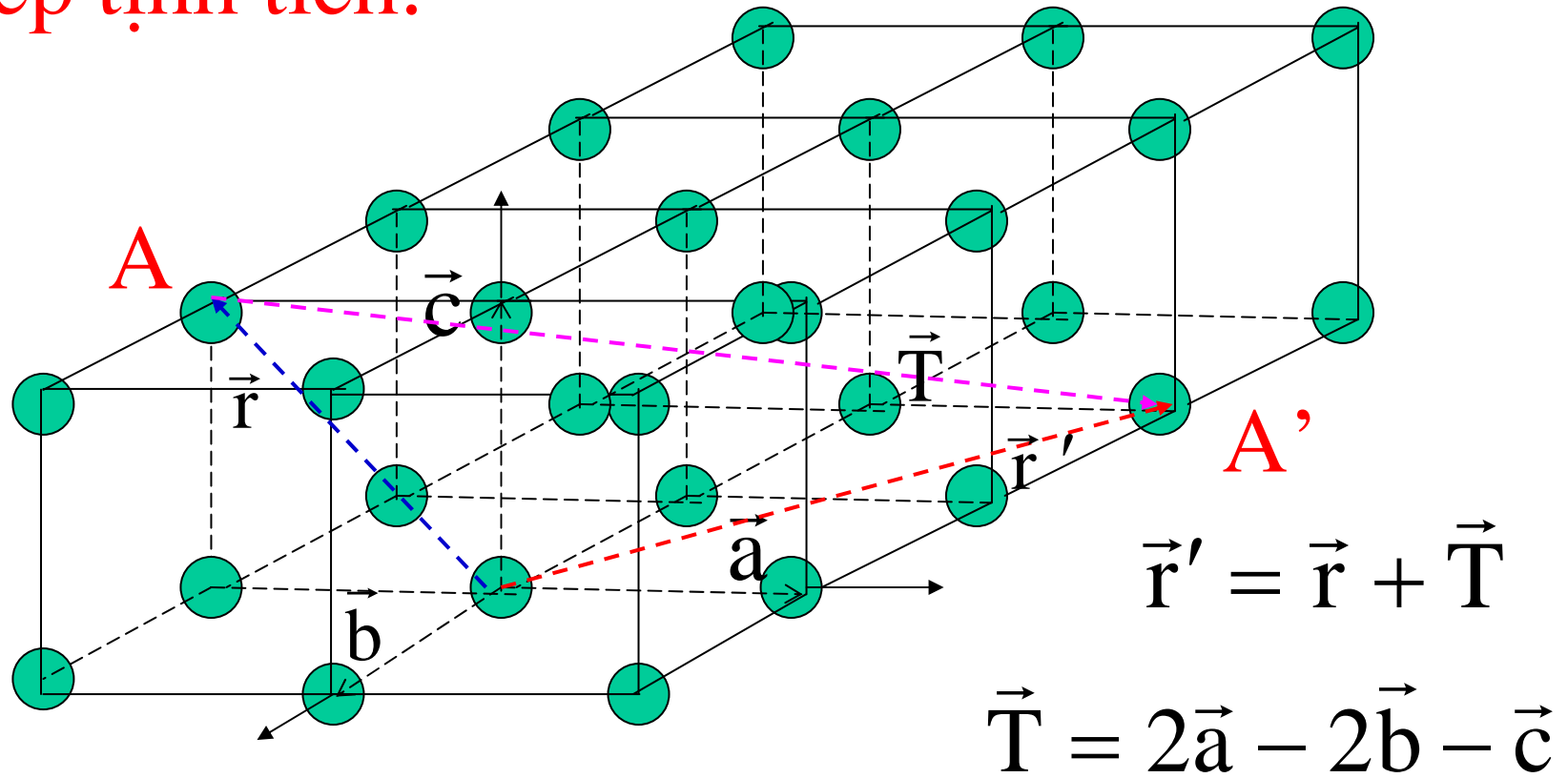


Hai véc tơ \vec{a} , \vec{b} dựng thành ô cơ bản.

Tịnh tiến ô cơ bản thì lấp đầy không gian.

Tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể:

Phép tịnh tiến:



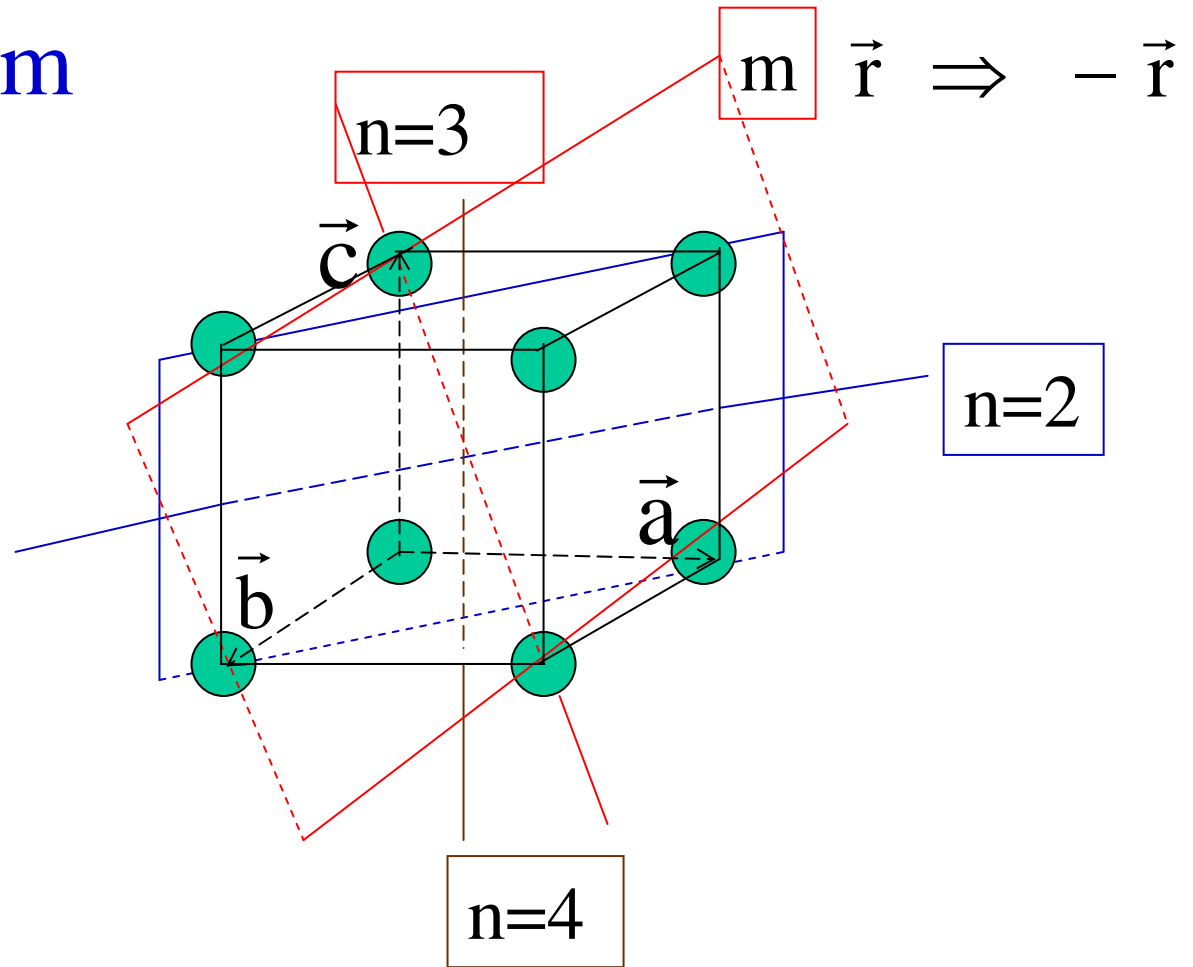
Tịnh tiến tiến đi một véc tơ tịnh tiến \vec{T} được điểm A' giống hoàn toàn điểm A

....và phép đối xứng điểm

- Phép quay: Quay tinh thể quanh 1 trục qua điểm bất kì đi 1 góc bằng $2\pi/n$ tinh thể trùng như ban đầu \rightarrow trục đối xứng **bậc n**.
- Đối xứng **gương** qua mặt phẳng **m** chứa trục quay
 - Kí hiệu $\frac{n}{m}$
- Phép nghịch đảo: Sau phép $\frac{n}{m}$ thì $\vec{r} \Rightarrow -\vec{r}$
- kí hiệu \bar{n}
- Tập hợp các phép đối xứng điểm là **nhóm điểm** của tinh thể
- **Phải phù hợp với phép tịnh tiến**: $n=1, 2, 3, 4, 6, 8, 9$
Không có bậc 5 và bậc 7

Nhóm điểm

$$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$$

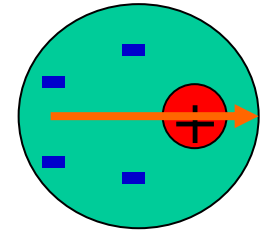
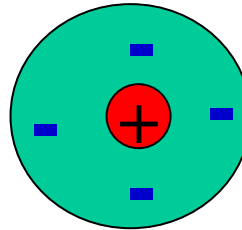


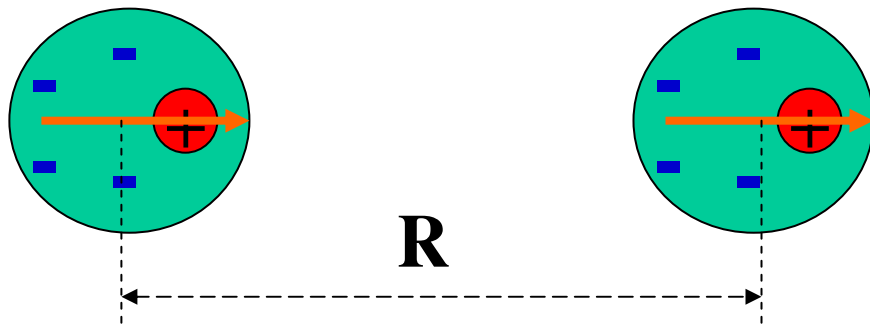
Phép quay+đối xứng gương

II. Liên kết trong tinh thể

- Phân bố của các điện tử phải tuân theo *nguyên lý Pauli*.
- Các điện tích như các ion và điện tử hoá trị phải sắp xếp sao cho *lực đẩy* của điện tích cùng dấu là *ít nhất*, *lực hút* của điện tích khác dấu là *cao nhất*.
- Tổng năng lượng trong tinh thể là thấp nhất. Thế năng là nhỏ nhất và động năng tăng ít.
- Năng lượng liên kết trong tinh thể tính bằng năng lượng tổng cộng của các hạt rời rạc trừ đi năng lượng của tinh thể.

1. Liên kết Van-
der-Waals London:





$$u(r) = -\frac{C}{R^6} \quad (\text{erg})$$

2. Liên kết Ion: $e^- + Cl = Cl^- + 3,6 \text{ eV}$

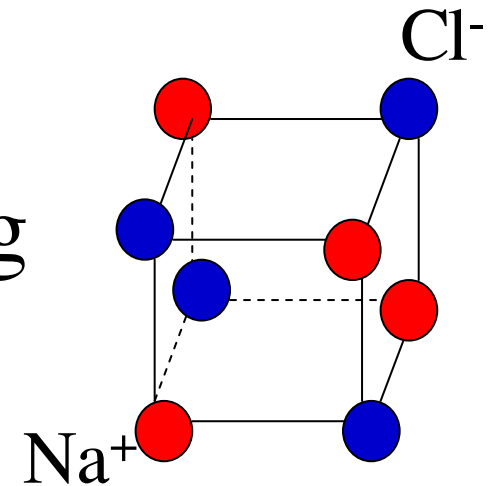


Năng lượng tổng cộng của tinh thể là:



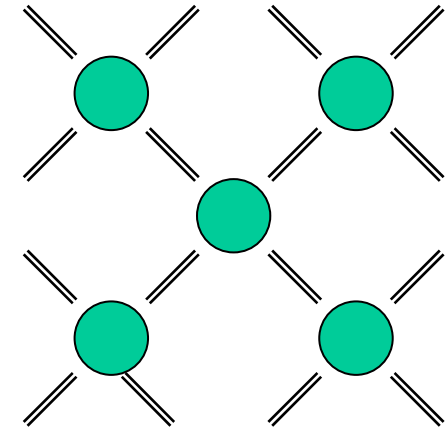
$$U_{i,j} = \left\{ \begin{array}{l} \lambda \cdot \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R} \\ \pm \frac{1}{P_{i,j}} \cdot \frac{q^2}{R} \end{array} \right\}$$

Công thức
Magdelung

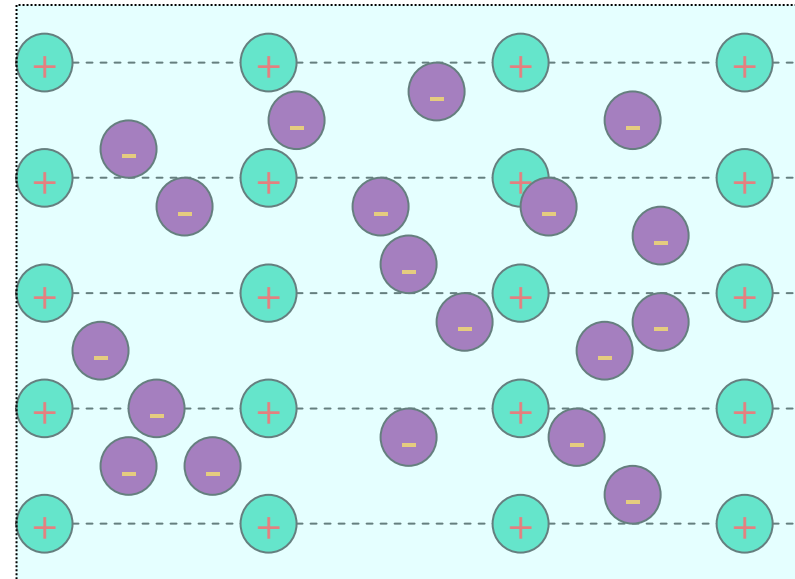


3. Liên kết đồng hoá trị:

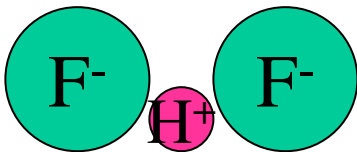
1 nguyên tử dùng chung 8 điện tử hoá trị với 4 nguyên tử khác: Si, Ge, C mạng kim cương



4. Liên kết kim loại: Các ion tương tác hút với khí điện tử

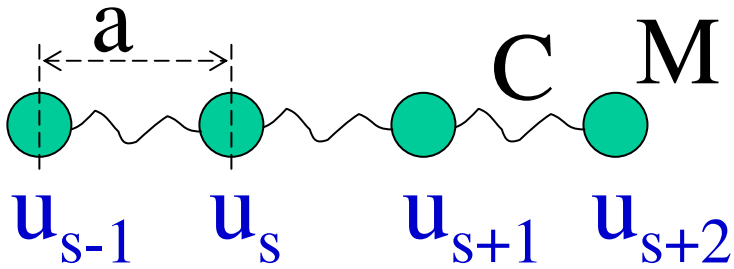


5. Liên kết Hydro



III. Phonon và nhiệt dung của điện môi

1. Dao động mạng, phonon u_s là dịch chuyển của nguyên tử thứ s



$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s-1} + u_{s+1} - 2u_s)$$

$$u_s = U \cdot e^{iSKa} \cdot e^{-i\omega t}$$

$$\omega = \left(\frac{4C}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|$$

$\lambda \gg a$ môi trường liên tục

hay $\vec{v}_g = \text{grad}_{\vec{K}} \omega(\vec{K})$

• $C_V \rightarrow 0$ khi $T \rightarrow 0K$

• Va đập với photon

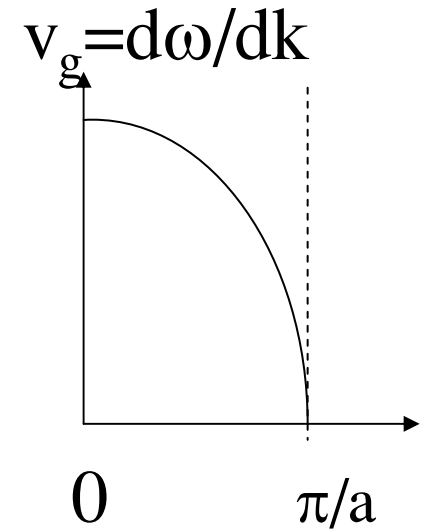
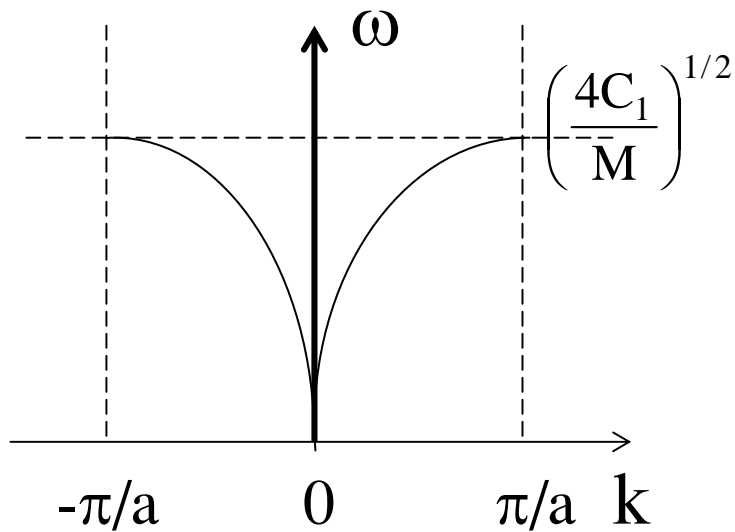
\Rightarrow lượng tử hoá tương tự

như sóng điện từ:

\rightarrow Phonon có:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \vec{P} = \hbar\vec{K}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dK}$$



2. Phân bố Bose-Einstein/Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / \tau} - 1}$$

T thấp thì $\langle n \rangle \approx e^{-\hbar \omega / \tau}$

$\langle n \rangle$ Trung bình số trạng thái của phonon

T cao thì

$$\langle n \rangle \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

3. NHIỆT DUNG

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Thực nghiệm tóm tắt **3 điểm** như sau:

1. Tại nhiệt độ phòng **$3Nk_B$** nghĩa là $25 \text{ J/mol} \cdot \text{độ}$ hay $6 \text{ Calo/mol} \cdot \text{độ}$; k_B là hằng số Boltzmann.
2. Ở nhiệt độ thấp nhiệt **$C_V \sim T^3$** đối với điện môi và **$C_V \sim T$** đối với kim loại. Nếu kim loại biến thành siêu dẫn (trạng thái siêu dẫn) thì định luật giảm nhiệt dung nhanh hơn T .
3. Trong các vật liệu từ thể rắn ở tất cả mọi vùng nhiệt độ nếu tồn tại trật tự hoá trong hệ các mômen từ thì phần đóng góp do trật tự từ vào nhiệt dung là đáng kể. Dưới $0,1 \text{ K}$ trật tự hoá các mômen từ hạt nhân có thể có đóng góp rất lớn vào nhiệt dung.

4. Các mô hình khí phonon giải thích tính chất nhiệt của các chất điện môi

a. Mô hình Einstein: Phonon có cùng 1 mức năng lượng /cùng một tần số

$$\varepsilon = \hbar\omega$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right)$$

Nhiệt độ cao $C_V \approx 3Nk_B$
Nhiệt độ thấp $C_V \sim e^{-\hbar\omega/\tau}$

- Không giải thích được trường hợp nhiệt độ thấp.
- Tần số của tất cả các dao động là như nhau.
- Lượng tử hoá dao động cơ của các dao động tử như Planck đã làm đối với sóng ánh sáng: khi T tiến tới 0 thì nhiệt dung giảm nhanh tới 0.
- Gần đúng nhánh quang của phonon

b. **Mô hình Debye: Với $\omega \leq \omega_D$ thì $\omega = v_g k$.**

Với điều kiện biên tuần hoàn $u(x) = u(x+L)$, Giá trị véc tơ sóng cho phép

$$k_{x,y,z} = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}.$$

Năng lượng khí phonon:

$$E = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar\omega = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right)$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

$$\rightarrow C_V \sim T^3$$

θ_D -Nhiệt độ Debye

IV. Mô hình vùng năng lượng và khí điện tử tự do. Phương trình sóng của điện tử trong trường thế tuần hoàn của chuỗi một chiều các ion

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x)$$

Trong đó $U(x)$ là trường thế tuần hoàn của các ion

IV.1. Trong mô hình khí điện tử tự do coi $U(x)=0$

Khí điện tử tự do Fermi: Không tương tác, tuân theo nguyên lý Pauli

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad \varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2$$

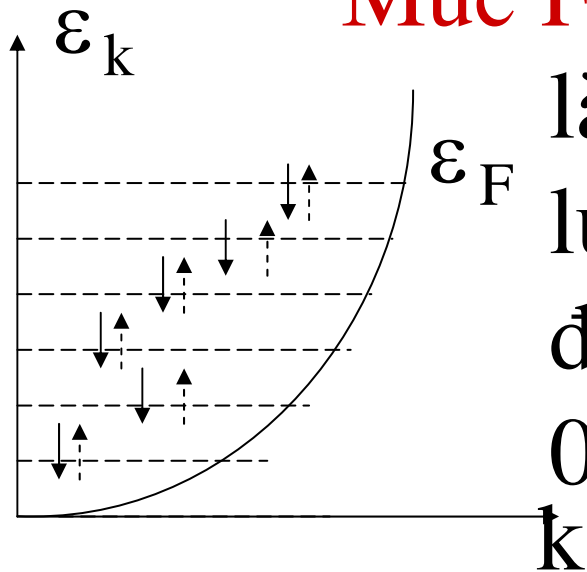
Trong không gian 3 chiều: $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k_{x,y,z} = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}$$

Ở $T > 0K \Rightarrow$ Hàm phân bố Fermi-Dirac: Xác suất điện tử chiếm mức ε tại nhiệt độ T

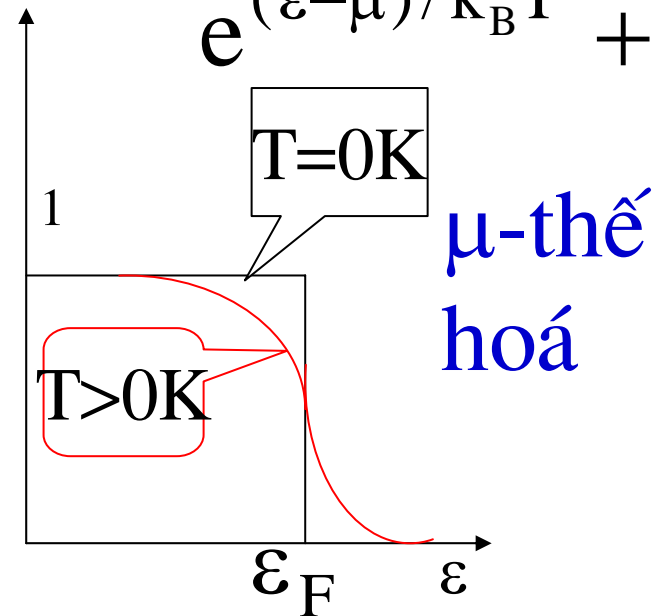
Mức Fermi



$T=0K$

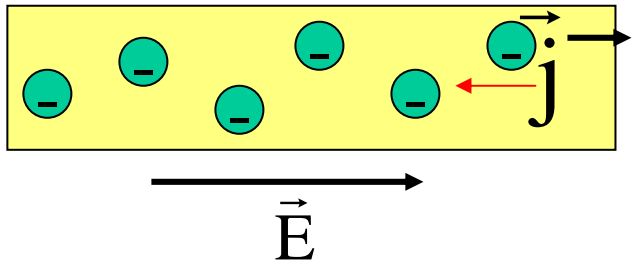
là mức năng lượng cao nhất điện tử chiếm ở $0K$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$



• Giải quyết được các vấn đề sau:

a. Độ dẫn điện của kim loại



dưới tác dụng của lực điện trường: $\vec{F} = -e \vec{E}$

do va đập với nhau có lực ma sát $\vec{F}' = m_e \frac{\vec{v}}{\tau}$
 τ - thời gian giữa hai va đập của điện tử

Khi dòng điện không đổi, phương trình cơ bản :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - m_e \frac{\vec{v}}{\tau} = 0$$

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E}$$

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}$$

$$\vec{j} = \sigma_0 \vec{E}$$

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

b. Nhiệt dung của kim loại ở nhiệt độ thấp

$$C_{\text{ele}} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}$$

c. Độ dẫn nhiệt của kim loại:

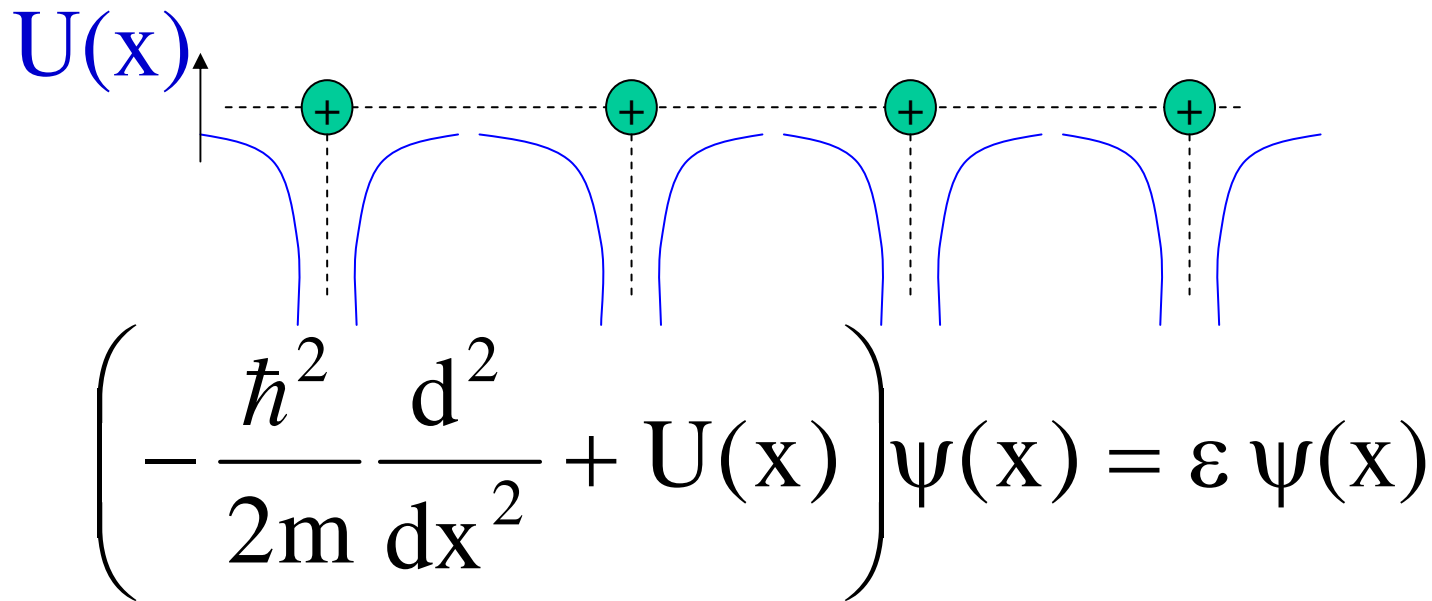
$$\frac{1}{3} C_V l = K_{\text{ele}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} v_F l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m}$$

d. Quan hệ giữa độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt của kim loại, Định luật Wiedemann-Franz:

$$\frac{K_{\text{ele}}}{\sigma_0} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau \cdot m}{3m \cdot n e^2 \tau} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} = LT$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega / \text{K}^2 \quad \text{Hằng số Lorentz}$$

IV.2. Mô hình vùng năng lượng tính đến tương tác của các điện tử hoá trị với trường thế tuần hoàn của ion trong tinh thể


$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x)$$

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad \psi(x) = \sum_k C(k) e^{ikx}$$

Hàm sóng là hàm Bloch

• Giải quyết được các vấn đề sau:

a. **Tại biên giới vùng Brillouin**

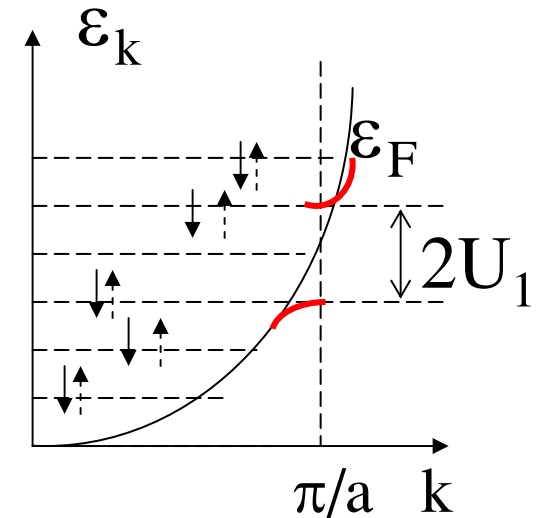
$$\vec{k} = \pm \frac{1}{2} \vec{G}$$

$$\varepsilon_{1(\pm)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} \mathbf{G}_1 \right)^2 \pm U_1$$

b. **Gần biên giới Brillouin**

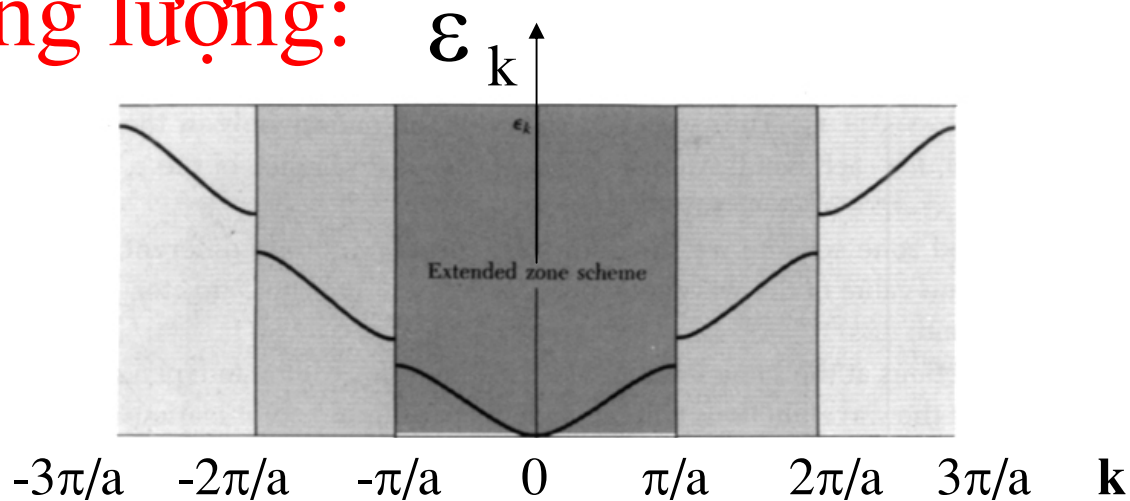
$$\vec{k} = \pm \frac{1}{2} \vec{G} \pm \vec{\delta}$$

$$\varepsilon_k(\pm) = \varepsilon_1(\pm) + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda_1}{U_1} \right)$$



Vùng cấm có bề rộng $E_g = 2U_1$

• Sơ đồ vùng năng lượng:

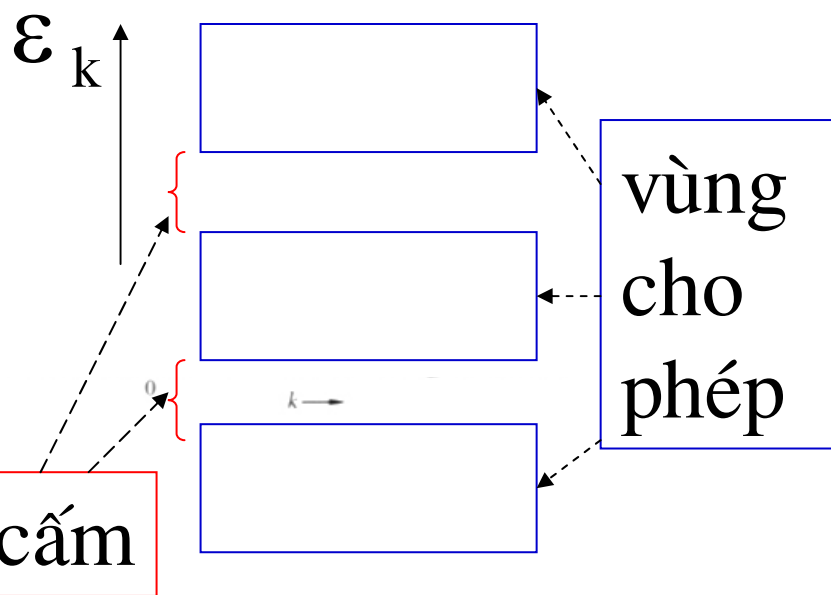


Sơ đồ vùng mở rộng

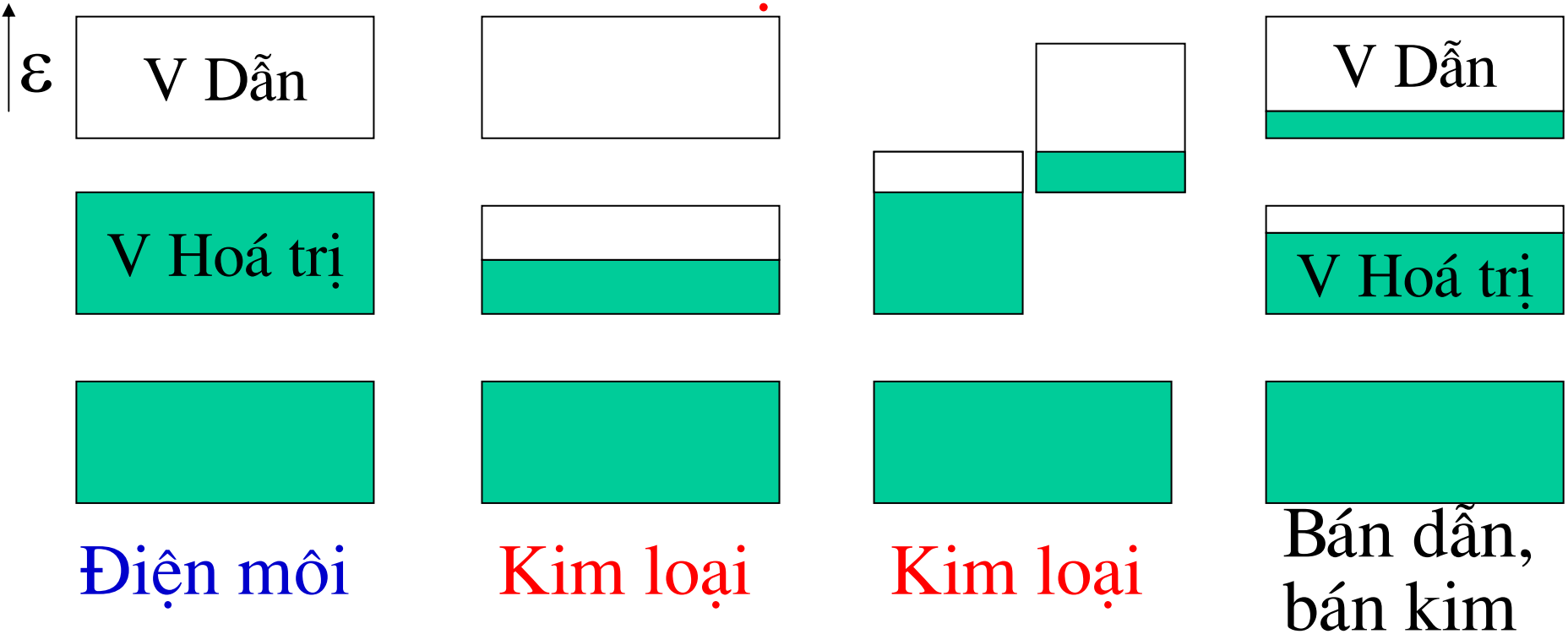
TÓM TẮT:

Miền Brillouin thứ nhất

“ Do tương tác với trường thế tuần hoàn của các Ion trong tinh thể, năng lượng của điện tử hoá trị chia thành các vùng cho phép và vùng cấm xen kẽ nhau



Giải thích tính chất điện của các tinh thể:



Điện môi: Vùng hoá trị điền đầy 100% điện tử hoá trị, vùng dẫn trống 100%

Kim loại: Điền đầy 50% điện tử hoá trị hoặc hai

vùng phủ nhau: đáy vùng trên thấp hơn đỉnh vùng dưới

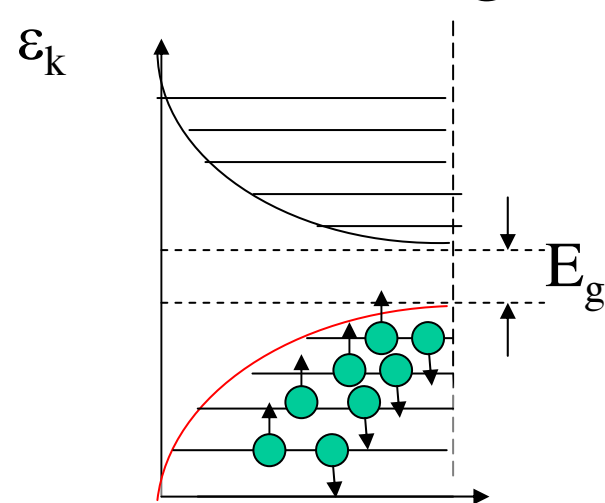
— Bán dẫn, bán kim: Vùng Hoá trị điền đầy >90%,

Vùng Dẫn điền đầy < 10% điện tử hoá trị.

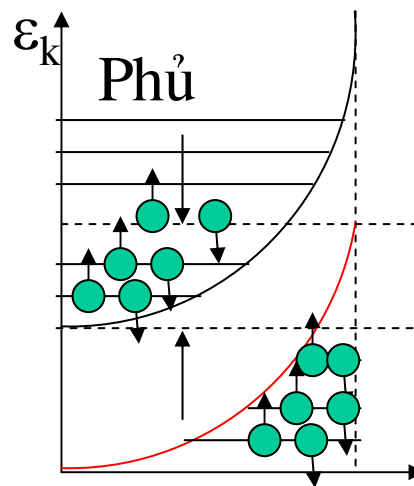
• Số giá trị véc tơ sóng k là N bằng số ô cơ bản của tinh thể, ứng với 1 giá trị véc tơ sóng có số lượng tử $m_s = \pm 1/2$. **Mỗi vùng có $2N$ trạng thái của điện tử** (Số trạng thái trong 1 vùng là chẵn).

| Hoá trị lẻ là kim loại

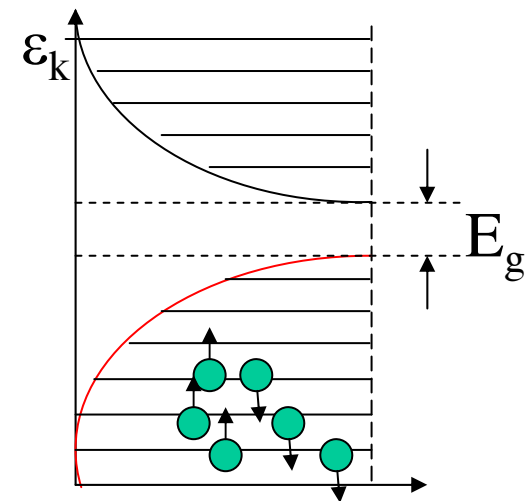
| Hoá trị chẵn là điện môi. Nếu có sự phủ nhau của các vùng thì vẫn là kim loại.



Điện môi



Kim loại

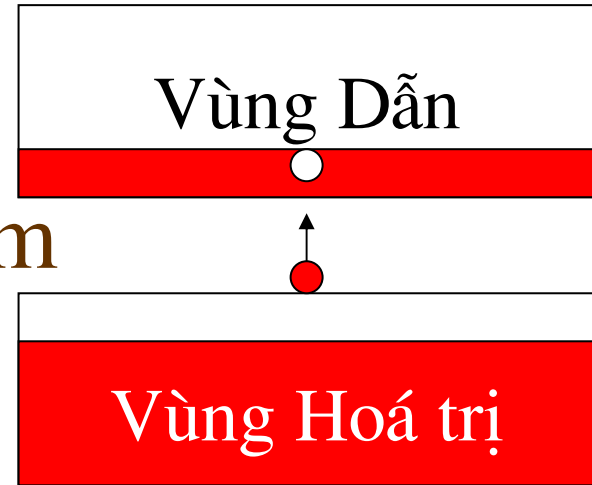


Tinh thể bán dẫn: Si, Ge có 4 điện tử hoá trị:
Vùng Hoá trị đầy, Vùng Dẫn Trống 100%
Bề rộng vùng cấm E_g nhỏ



$T=0K$ điện tử không vượt qua được vùng cấm

Điện môi



$k_B T > E_g$ điện tử vượt qua được vùng cấm

Dẫn điện

Trong điện trường điện tử nhảy lên trạng thái có mức năng lượng cao hơn \rightarrow dẫn điện