

ỦY BAN KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ MÔI TRƯỜNG CỦA QUỐC HỘI
CHƯƠNG TRÌNH KHCN - 01

GS. VŨ ĐÌNH CỰ - GS. NGUYỄN XUÂN CHÁNH

VẬT RẮN
VÔ ĐỊNH HÌNH
VÀ
CÔNG NGHỆ CAO

ỦY BAN KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ MÔI TRƯỜNG CỦA QUỐC HỘI
CHƯƠNG TRÌNH KHCN - 01

GS. Vũ Đình Cự, GS. Nguyễn Xuân Chánh

**VẬT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH
VÀ
CÔNG NGHỆ CAO**

NHÀ XUẤT BẢN LAO ĐỘNG
Hà Nội - 1998

LỜI NÓI ĐẦU

Trong vài thập kỷ gần đây, nhiều vật liệu chất rắn không có cấu trúc tinh thể (vật liệu vô định hình, thủy tinh v.v...) được sử dụng ngày càng rộng rãi trong nhiều công nghệ cao đặc biệt trong các lĩnh vực điện tử, viễn thông v.v... Trong cuốn sách này các tác giả trình bày những nguyên lý vật lý của các cơ chế dẫn đến các ứng dụng nói trên. Trong hai chương đầu trình bày các nguyên lý cơ bản, các phương tiện hiện đại cùng những thành tựu mới về nghiên cứu cấu trúc vật liệu rắn nhất là các chất rắn không có cấu trúc tinh thể. Tiếp theo, trình bày ảnh hưởng của trật tự gần và sự mất trật tự xa, dẫn đến các dạng đặc biệt của cấu trúc dải (vùng) năng lượng điện tử và do đó nhiều hiệu ứng lý thú trong các loại vật liệu này. Những hiệu ứng vật lý nói trên đã được dẫn giải đến sự phát triển thành các công nghệ cao như hiển thị điện tử, biến đổi quang điện (điện mặt trời), in ấn điện tử, quang điện tử tích hợp v.v.. Phạm vi của cuốn sách chỉ có thể bao hàm một số lĩnh vực hẹp, mặc dầu rất quan trọng, của vật lý chất rắn không có cấu trúc tinh thể. Nhiều tính chất quan trọng khác như tính siêu dẫn, quang hóa và tính chất cơ học v.v..., của các loại vật liệu nói trên chưa có trong cuốn sách này.

Hai chương đầu do GS. Nguyễn Xuân Chánh viết.

Bốn chương cuối do GS. Vũ Đình Cự viết (và cũng là chủ biên cuốn sách này).

Các tác giả mong cung cấp cho sinh viên ở những năm cuối thuộc các ngành điện tử, tin học, viễn thông, cũng như các kỹ sư, các nhà nghiên cứu trong các lĩnh vực có liên quan một tài liệu tham khảo có ích.

Chúng tôi thành thật cảm ơn bạn đọc góp ý kiến về những thiếu sót và những vấn đề cần hoàn thiện.

Các tác giả

Chương I

CẤU TRÚC VẬT RẮN

Nếu hình dung vật rắn được cấu tạo từ các nguyên tử thì khi hình thành **vật rắn**, vỏ điện tử của các nguyên tử ít hay nhiều đã bị biến đổi. Thí dụ trong kim loại một số điện tử lớp ngoài của nguyên tử bị tập thể hóa, nguyên tử trở thành ion dương liên kết với nhau bởi "khí điện tử". Trong các tinh thể ion thì nguyên tử loại này chuyển điện tử cho nguyên tử loại kia, tinh thể là các ion âm và dương liên kết với nhau bởi lực tĩnh điện.

Tổng quát có thể hình dung vật rắn là một **hệ ngưng tụ** gồm hạt nhân nguyên tử và điện tử. Mật độ hạt trong hệ rất cao trong một centimet khối có cỡ 10^{23} hạt nhân và từ 10^{22} - 10^{24} điện tử. Nói chung phần lớn các điện tử vẫn tập trung quanh hạt nhân theo các quy luật của cấu tạo nguyên tử. Một số ít điện tử bên ngoài phân bố lại, tạo ra **liên kết**.

Khi mô tả cấu trúc vật rắn người ta thường hay vẽ các điểm và hình cầu xem đó là **nguyên tử**. Thực ra đó là cách đơn giản để đặc trưng cho vị trí, bản thân nguyên tử nói ở đây khác với nguyên tử **riêng rẽ**.

Vật rắn có thể hình thành từ thể lỏng hay thể hơi, ở các thể đó độ linh động của nguyên tử tương đối lớn. Khi chuyển sang trạng thái rắn lực liên kết giữa các nguyên tử có xu hướng sắp xếp các nguyên tử sao cho năng lượng cực tiểu.

Tuy nhiên, tùy theo điều kiện (nhiệt độ, áp suất, tốc độ nguội, v.v...) vật chất trở thành có trạng thái rắn khi năng lượng của hệ đã đạt cực tiểu. Trường hợp này thường dẫn đến cách sắp xếp có trật tự như ở cấu trúc **đa tinh thể** hoặc

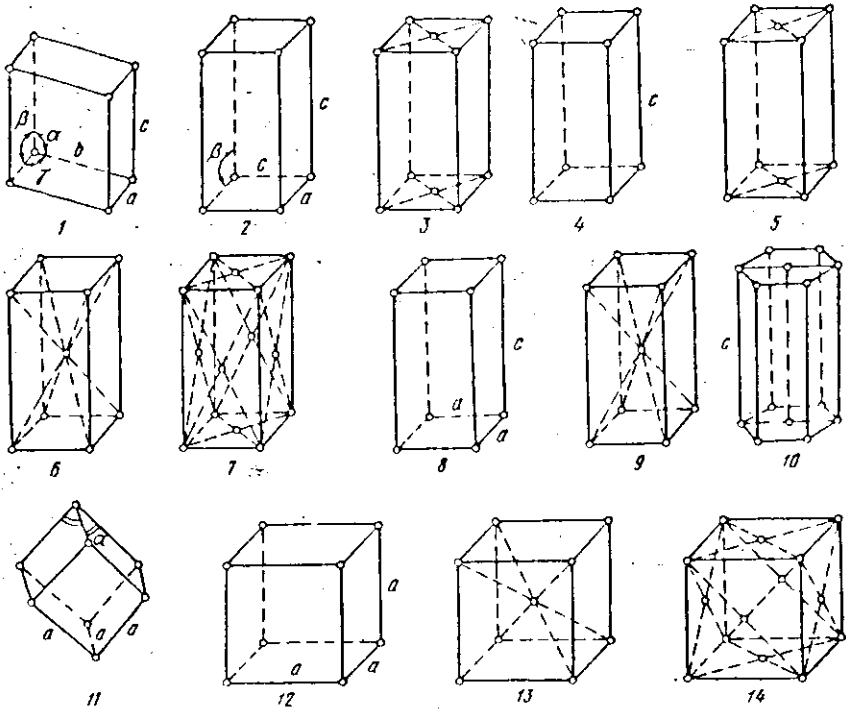
đơn tinh thể. Trường hợp ngược lại, chưa kịp đến trạng thái năng lượng cực tiểu đã đông rắn lại, các nguyên tử không còn linh động nữa. Ở trường hợp đó vật rắn có cấu trúc một phần tinh thể, một phần vô định hình hoặc hoàn toàn là **vô định hình.** Sự biến đổi cấu trúc ở trạng thái rắn thường xảy ra chậm chạp, nhiều trường hợp xem như không xảy ra vì khi ở trạng thái rắn các nguyên tử dịch chuyển khó khăn.

Trong công nghệ, để có đơn tinh thể người ta tìm mọi cách, tạo điều kiện để nguyên tử đến được vị trí cân bằng có năng lượng cực tiểu (nuôi đơn tinh thể, epitaxi bằng chùm phân tử (MBE) v.v... Còn khi muốn có vật liệu vô định hình người ta tìm cách để các nguyên tử không kịp về trạng thái cân bằng như cách làm nguội nhanh, bốc bay lên để lạnh v.v... Xu hướng của hệ là đi tới trạng thái có năng lượng cực tiểu nên vật vô định hình có thể từ từ chuyển sang trạng thái tinh thể như trong trường hợp Selen ở các bản in điện.

I. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA VẬT RẮN

Trước hết ta xét một dạng cấu trúc đặc biệt của vật rắn: **cấu trúc tinh thể.** Đặc điểm cơ bản nhất của cấu trúc tinh thể là trật tự tuần hoàn. Trật tự này kéo dài theo những khoảng cách nhiều lần lớn hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn, do đó có tên là **trật tự xa.** Nói cách khác cả tinh thể là sự lặp lại tuần hoàn của một cơ sở nào đó (có thể là nguyên tử, nhóm nguyên tử, phân tử...).

Nếu chọn một điểm nào đó của cơ sở để biểu diễn vị trí của nó thì những điểm biểu diễn đó sẽ lặp lại tuần hoàn trong không gian tạo thành **mạng lưới không gian.** Mạng không gian cho biết trật tự tuần hoàn của tinh thể, điểm biểu diễn vị trí gọi là **nút mạng.** Biết được mạng không gian và cơ sở tương ứng với nút mạng là biết được cấu trúc tinh thể.



Hình 1.1. 14 mạng Bravais của tinh thể

Một cách phân loại tinh thể rất cơ bản là phân loại theo **đối xứng**.

Phép đối xứng của tinh thể là phép biến đổi để tinh thể trùng với chính nó. Tinh thể luôn luôn có tính đối xứng tịnh tiến dịch chuyển theo những khoảng cách bằng chu kỳ tuần hoàn của mạng lưới, tinh thể sẽ luôn luôn trùng với chính họ.

Đối xứng tịnh tiến của tinh thể làm hạn chế các phép đối xứng khác. Dễ dàng chứng minh rằng vì có đối xứng tịnh tiến nên tinh thể chỉ có thể có các **phép quay đối xứng** với các trục quay bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4 và bậc 6 (tức là

quay quanh trục với các góc $2\pi/1, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$ tinh thể trùng với chính nó). Tinh thể có thể có hai phép đối xứng cơ bản nữa là đối xứng qua một điểm (**đối xứng tâm**) và đối xứng qua mặt phẳng (**đối xứng gương**). Theo định nghĩa, tinh thể luôn luôn có đối xứng tịnh tiến. Nhưng vectơ dịch chuyển ở đối xứng tịnh tiến rất nhỏ vào cỡ khoảng cách giữa các nguyên tử (10^{-10} met). Nhiều tính chất vĩ mô của vật rắn không thể hiện tường minh đối xứng tịnh tiến này. Vì vậy người ta xem tinh thể có các phép đối xứng vĩ mô như sau:

- **trục đối xứng** (1, 2, 3, 4, 6).
- **mặt đối xứng m**.
- **tâm đối xứng i**.

Tùy theo cách sắp xếp các nguyên tử, tinh thể có thể có một hoặc tổ hợp một số phép đối xứng nói trên. Tuy nhiên các phép đối xứng hạn chế lẫn nhau nên không phải một tổ hợp bất kỳ nào của 7 phép đối xứng vĩ mô cơ bản nói trên đều có thể cùng tồn tại được ở tinh thể.

Chỉ có tất cả 32 tổ hợp tương thích, người ta gọi là **32 nhóm đối xứng điểm** hay là đối xứng vĩ mô của tinh thể.

Trước khi trở lại xét đầy đủ các tổ hợp tương thích của tất cả các phép đối xứng của tinh thể ta xét kỹ hơn phép đối xứng tịnh tiến. Đối xứng tịnh tiến thể hiện ở mạng không gian. Cả mạng không gian xem như là sự lặp lại tuần hoàn của một ô cơ sở. Có nhiều cách chọn ô cơ sở nhưng **Bravais** đề ra tiêu chuẩn để chọn ô cơ sở là:

- Đối xứng của ô cơ sở phản ánh đối xứng của tinh thể.
- Số góc vuông của ô cơ sở là lớn nhất.

Bảng 1.1. Bảy hệ tọa độ của tinh thể, mạng Bravais và nhóm điểm tương ứng

Hệ		Mạng Bravais				Nhóm điểm	Ký hiệu
		Đơn giản	Tâm đáy	Tâm khối	Tâm mặt		
$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Ba nghiêng	1	-	-	-	1	1
						2	1
$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	Một nghiêng	2	3	-	-	3	2
						4	m
						5	2/m
$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Trục thoi	4	5	6	7	6	222
						7	mm2
						8	mmm
$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bốn phương	8	-	9	-	9	4
						10	4
						11	422
						12	4mm
						13	4/m
						14	42m
15	4/mmm						
$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	Mặt thoi (ba phương)	10	-	-	-	16	3
						17	3
						18	3/2
						19	3/m
						20	3/m
$a = b = c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	Sáu phương	11	-	-	-	21	6
						22	6
						23	622
						24	6mm
						25	6/m
						26	62
						27	6/mmm
						$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma$	Lập phương
29	432						
30	43m						
31	m3						
32	-m3m						

- Khi hai tiêu chuẩn trên được đáp ứng thì ô mạng được chọn là ô mạng có thể tích nhỏ nhất.

Chọn theo tiêu chuẩn trên thì có được tất cả **14 kiểu ô mạng** khác nhau và người ta gọi đó là **14 ô mạng Bravais** còn gọi là các nhóm đối xứng tịnh tiến. Trong 14 kiểu đó có 7 kiểu ô mạng chỉ có nút mạng ở đỉnh và 7 kiểu ô mạng ngoài nút ở đỉnh còn có nút ở tâm mặt hoặc tâm khối.

Người ta lấy các phương của ô mạng Bravais làm phương trục tọa độ trong tinh thể. Xét tương quan về góc giữa các phương của trục tọa độ và tương quan giữa độ dài của chu kỳ tuần hoàn dọc theo các trục tọa độ, ta có **7 hệ tọa độ** khác nhau về mặt đối xứng.

Cuối cùng nếu đi vào lĩnh vực vi mô xét các tổ hợp tương thích của tất cả các phép đối xứng của tinh thể (7 phép đối xứng vĩ mô và 14 phép đối xứng tịnh tiến) ta có tất cả 230 nhóm đối xứng còn gọi là **230 nhóm đối xứng không gian** hay **230 nhóm đối xứng Fedorov**.

Phân loại tinh thể theo đối xứng tức là xét xem tinh thể thuộc nhóm đối xứng nào. Đây là một bước rất quan trọng để đoán biết được nhiều tính chất vật lý của tinh thể cũng như giúp cho ta tìm được cấu trúc của tinh thể đó.

Trong quá trình lý luận trên bản thân từng nguyên tử được xem như một điểm có đối xứng cầu. Trong một số trường hợp, thí dụ ở **tinh thể từ**, thực nghiệm về nhiễu xạ neutron cho thấy nguyên tử còn có momen từ riêng và chỉ có thể có một trong hai định hướng ngược nhau, tương tự như có hai mấu. Có thể có những phép biến đổi làm cho vị trí các nguyên tử trùng nhau nhưng định hướng của mômen từ lại khác nhau (chưa trùng nhau về mấu), do đó chưa có thể xem là phép biến đổi đối xứng.

Xét đến những trường hợp này người ta phải đưa thêm

một phép đối xứng nữa gọi là phép đổi dấu. Với việc thêm vào phép đối xứng nói trên thay cho 32 nhóm điểm, 230 nhóm không gian, ở đây có tất cả 122 nhóm điểm, 22 mạng Bravais, 1651 nhóm không gian.

II. LIÊN KẾT GIỮA CÁC NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ TRONG VẬT RẮN

1. Cấu trúc điện tử và trạng thái của nguyên tử

Lực liên kết các nguyên tử (các ion) trong vật rắn về bản chất chủ yếu là lực điện. Vai trò của tương tác từ rất nhỏ (năng lượng của liên kết từ $U \sim 1 \text{ Kcal/mol}$), vai trò của tương tác hấp dẫn lại càng nhỏ hơn $U \sim 10^{-27} \text{ Kcal/mol}$). Lực liên kết giữa các phân tử trong vật rắn về bản chất cũng là lực điện nhưng có khác so với liên kết giữa các nguyên tử. Khi các nguyên tử liên kết với nhau thì cấu trúc điện tử của nguyên tử cũng như các tính chất vi mô của chúng bị thay đổi khá nhiều. Trái lại trong trường hợp liên kết giữa các phân tử, cấu trúc điện tử của những nhóm nguyên tử tạo thành phân tử cũng như tính chất vi mô của chúng ít bị thay đổi.

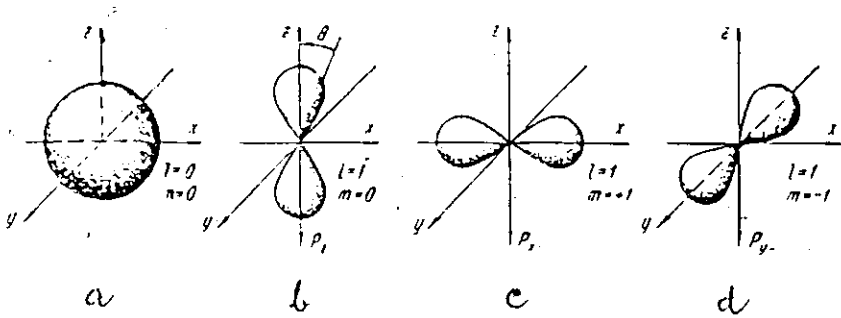
Để thấy được bản chất liên kết điện, trước hết cần tìm hiểu cấu trúc điện tử, trạng thái và một số tính chất của nguyên tử.

Bảng 1.2 (trang sau) cho thấy cấu hình điện tử của các nguyên tử xếp theo thứ tự tăng dần của nguyên tử số từ $Z = 1$ đến $Z = 36$.

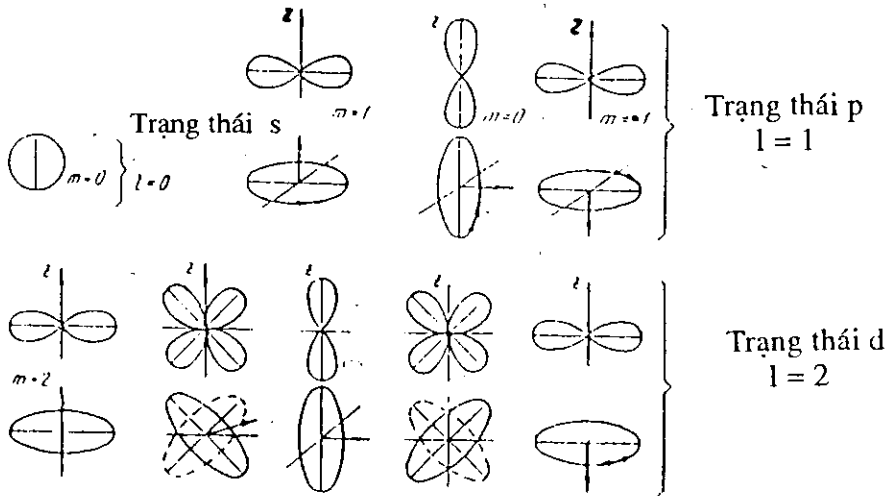
Cấu hình điện tử đó ứng với trạng thái cơ bản của nguyên tử tức là trạng thái có năng lượng cực tiểu.

Từ kết quả tính bằng **cơ lượng tử** người ta vẽ biến thiên của mật độ điện tử theo phương, bằng hình trong tọa độ cực ba chiều (hình 1.2 trang bên).

Nhìn hình cực ta thấy điện tử s ($\ell = 0, m = 0$) phân bố



Hình 1.2. Phân bố theo phương của điện tử s (a) và điện tử p (b, c, d)



Hình 1.3. Hình cực hai chiều của phân bố điện tử s, p và d

đối xứng cầu, điện tử p ($l = 1$) có ba cách phân bố: hướng theo trục Z ($l = 1, m = 0$) hướng theo trục x ($l = 1, m = 1$) hướng theo trục y ($l = 1, m = -1$). Điện tử ứng với ba cách phân bố đó được gọi là điện tử p_x, p_y, p_z .

Có thể vẽ theo hai chiều như ở hình 1.3 trang sau. Hình 1.3 còn cho thấy thêm mô hình cực hai chiều của 5 trạng thái d ($\ell = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$) và các phương chiều của mômen động lượng l của điện tử mà hình chiếu lên trục z cho giá trị m.

Ta đã thấy ở nguyên tử cô lập chỉ có điện tử s là có đối xứng cầu và nếu có thì chỉ có một điện tử không cặp đôi. Điện tử p định hướng theo các trục và nhiều nhất là có ba điện tử (không cặp đôi) p định hướng vuông góc nhau p_z, p_x, p_y . Tương tự điện tử d có thể có 5 định hướng trong không gian.

Bảng 1.2. Cấu hình điện tử của nguyên tử

Nguyên tử	Vỏ K $1s^2$	Vỏ L $2s^2 2p^6$			Vỏ M $3s^2 3p^6 3d^{10}$				Cấu hình điện tử	
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	3s	$3p_x$	$3p_y$		$3p_z$
H	↑									$1s$
He	↑↓									$1s^2$
Li	↑↓	↑								$1s^2 2s$
Be	↑↓	↑↓								$1s^2 2s^2$
B	↑↓	↑↓	↑							$1s^2 2s^2 2p$
C	↑↓	↑↓	↑	↑						$1s^2 2s^2 2p^2$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					$1s^2 2s^2 2p^3$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑					$1s^2 2s^2 2p^4$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$
Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Bảng I.2 (tiếp theo)

Nguyên tử	Vỏ M $3s^2 3p^6 3d^{10}$					Vỏ N $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$				Cấu hình điện tử
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	4s	$4p_x$	$4p_y$	$4p_z$	
K						↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Ca						↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
S	↑					↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Ti	↑	↑				↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
V	↑	↑	↑			↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Ga	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Ge	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
As	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Se	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Br	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Kr	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Các tính chất hóa học của nguyên tử không chỉ phụ thuộc vào cấu hình điện tử mà còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác, thí dụ phụ thuộc vào **spin** của các điện tử. Quan trọng nhất là chiều của spin của những điện tử bên ngoài của lớp vỏ kín cuối cùng của nguyên tử.

Ở mỗi cấu hình điện tử có thể có nhiều trạng thái khác nhau của nguyên tử, sự khác nhau của nguyên tử chủ yếu là do spin tổng cộng.

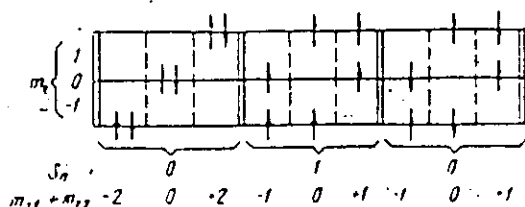
Có thể có các trạng thái khác nhau này bằng cách xét các cấu hình một điện tử, thực hiện cộng vectơ để có spin tổng cộng, momen động lượng tổng cộng và dùng các chữ S, P.. để ký hiệu.

Thí dụ nguyên tử H có một điện tử ở mức s . Spin của nó là $1/2$. Vậy trạng thái có năng lượng thấp nhất là 2S (trạng thái S **doublet**). Nguyên tử He có 2 điện tử ở mức $1s$ tức là có hai cấu hình một điện tử, một cấu hình có spin $+1/2$, một cấu hình có spin $-1/2$. Vậy spin tổng cộng của 2 cấu hình một điện tử đó là 0, trạng thái cơ bản của nguyên tử He là 1S (trạng thái S - **singlet**). Nguyên tử Li có vỏ trong kín gồm hai điện tử, bên ngoài ở $2s$ có một điện tử spin là $1/2$, vậy trạng thái cơ bản của Li là 2S .

Các nguyên tử kim loại kiềm đều có trạng thái cơ bản là 2S vì các lớp vỏ kín bên trong đều có spin tổng cộng bằng 0. Sự phân bố các điện tử bên ngoài của Be tương tự như của He, trạng thái cơ bản của nó là 1S . B có nhiều hơn Be một điện tử, điện tử này ở mức $2p$. Do đó spin tổng cộng của nguyên tử là $1/2$, trạng thái cơ bản là 2P (trạng thái P - **doublet**).

Bắt đầu từ C phân ra nhiều trạng thái nguyên tử phức tạp hơn. Bên ngoài C có hai điện tử ở các mức $2p$ với các **momen ocbitan** là $m_z = +1, 0, -1$.

Mỗi mức như thế tối đa là có 2 điện tử với spin ngược nhau.



Hình 1.4. Các khả năng phân bố điện tử ở mức p của nguyên tử carbon

Ta thấy ở hình 1.4 có tất cả 9 cấu hình khác nhau. Ở mỗi cấu hình spin tổng cộng là bằng 1 hoặc bằng 0 tùy thuộc hai spin song song hay phản song song, lúc đó nguyên tử sẽ ở trạng thái **triplet** hay **singlet**. Ngoài ra mỗi cấu hình còn có momen ocbitan thành phần theo Z của nó đơn giản là bằng tổng momen ocbitan của hai điện tử. Chú ý rằng mỗi trạng thái có momen ocbitan với các thành phần $m_z = -\ell, -\ell+1, \dots \dots 0, \dots \dots +\ell$. Do đó phải nhóm những cấu hình khác nhau nhưng cùng giá trị 1. Xét những cấu hình có $S_n = 1$, ta có $m_z = -1, 0, +1$. Vậy đó là những cấu hình của trạng thái có $l = 1, S_n = 1$ nghĩa là trạng thái 3P .

Đối với $S_n = 0$ ta có $m_z = -2; -1; 0; +1; +2$ và một lần nữa $m_z = 0$.

Phân bố đó ứng với hai trạng thái có $\ell = 2$ và $\ell = 0$. Đó là trạng thái 1D và 1S . Như vậy tổng cộng có 3 trạng thái của nguyên tử $^3P, ^2D, ^1S$ do các điện tử p tạo nên. Nếu chú ý đến tương tác của các điện tử thì 3 trạng thái đó có năng lượng khác nhau. Nhờ lý thuyết nhiễu loạn người ta đã tính toán thấy rằng khi spin song song với nhau thì năng lượng nhỏ nhất. Vậy 3P là trạng thái cơ bản, 1D và 1S là các trạng thái bị kích thích.

Trạng thái cơ bản của các nguyên tố khác cũng được xác định theo cách tương tự.

Càng tăng nguyên tử số, điện tử 1s càng bị gắn vào hạt nhân, nhóm các điện tử 1s chiếm không gian nhỏ hơn và liên kết mạnh hơn với hạt nhân. Thí dụ nhóm điện $(1s)^2$ liên kết trong Li mạnh hơn là trong Heli và chiếm không gian nhỏ hơn vì nguyên tử số của Li lớn hơn nguyên tử số của heli... Nhưng **mây điện tử** của điện tử 2s ở Li lại rất lớn hơn và nhò hơn là mây điện tử của 1s. Điều này tương tự như mây điện tử 2s đối với nguyên tử H chiếm thể tích lớn

hơn nhiều so với mây điện tử 1S . Chú ý rằng mây điện tử của điện tử chỉ là cách cho thấy cụ thể xác suất tìm thấy điện tử trong không gian. Các điện tử hoàn toàn không thể phân biệt với nhau do đó có thể cộng mây điện tử của từng điện tử riêng biệt để có mây điện tử của mật độ tổng cộng. Thí dụ đối với nguyên tử nitơ đối với ba trạng thái $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ mỗi trạng thái đều có một điện tử. Mây điện tử tổng cộng của ba điện tử đó có đối xứng cầu.

Tương tự nếu ở năm trạng thái d , mỗi trạng thái có một hay hai điện tử (spin ngược nhau) thì mây điện tử tổng cộng của 5 hay 10 điện tử đó có dạng đối xứng cầu. Thí dụ xét nguyên tử có nhóm 18 điện tử $(3s)^2$, $(3p)^6$, $(3d)^{10}$ thì mây điện tử tổng cộng của cả nhóm đó có đối xứng cầu.

Cách phân bố mây điện tử của nguyên tử rất ảnh hưởng đến liên kết và do đó ảnh hưởng đến cách sắp xếp các nguyên tử tạo nên cấu trúc vật rắn.

Khi các nguyên tử tương tác với nhau, có sự phân bố lại mây điện tử. Một cách gần đúng có thể xem sự tạo thành liên kết giữa các nguyên tử chỉ là do các điện tử hóa trị. Nói cách khác so với những điện tử ở lớp trong những điện tử hóa trị đóng góp chủ yếu vào năng lượng liên kết để tạo thành vật rắn.

Có ba dạng liên kết chính: **liên kết cộng hóa trị**, **liên kết ion** và **liên kết kim loại**.

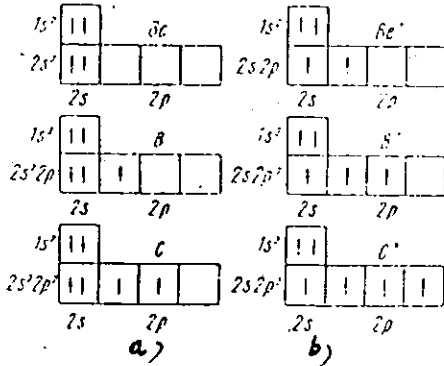
2. Liên kết cộng hóa trị

Liên kết cộng hóa trị do tương tác trao đổi của những điện tử bên ngoài (điện tử không cặp đôi) có các spin phản song.

Khi thực hiện liên kết cộng hóa trị có thể có liên kết cộng hóa trị thuần thí dụ liên kết giữa điện tử s của nguyên tử này (không cặp đôi) với điện tử s của nguyên tử kia. Hai

điện tử này tạo thành liên kết có mây điện tử chung (phần phủ) với spin đối song.

Tuy nhiên khi các nguyên tử lại gần nhau, do tương tác nguyên tử có thể ở trạng thái kích thích. So với cấu hình điện tử ở mức cơ bản, khi bị kích thích thì có thể có một số điện tử chuyển từ mức s sang p hoặc từ p sang d, v.v...

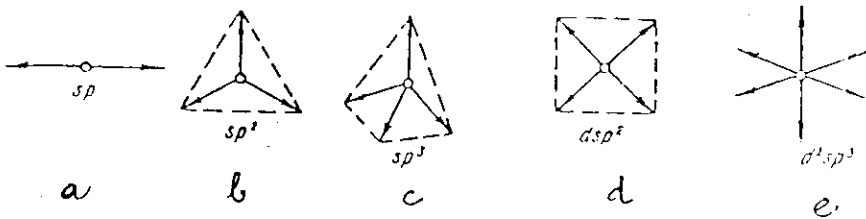


Hình 1.5. Trạng thái cơ bản (a) và trạng thái kích thích (b) của các nguyên tử Be, B và C

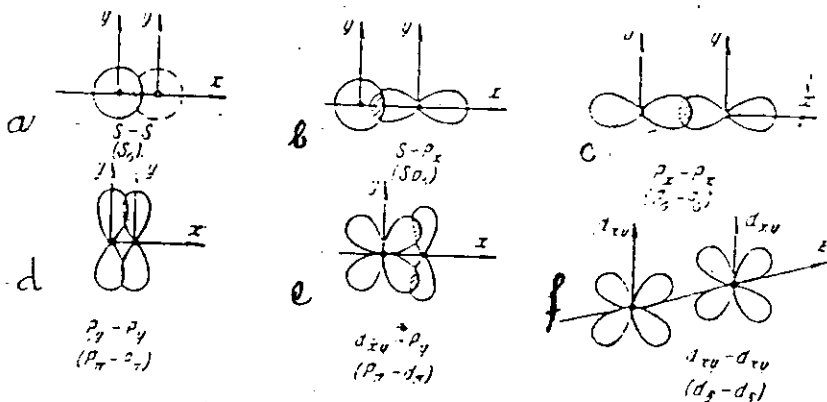
Khi tạo thành liên kết cộng hóa trị điện tử không cặp đôi s của nguyên tử này chung với điện tử p của nguyên tử kia tạo thành miền phủ lên nhau, đó là liên kết lai sp. Ở trạng thái p có thể có p_x, p_y, p_z vuông góc nhau cũng như ở trạng thái d điện tử cũng có nhiều định hướng (5 định hướng). Do đó **liên kết cộng hóa trị có tính định hướng mạnh**, một số định hướng quen thuộc vẽ trên hình 1.6.

Theo đối xứng của phần phủ lên nhau của điện tử đối với đường liên kết người ta chia ra liên kết σ , liên kết π , liên kết δ , v.v... (hình 1.7 trang bên).

Người ta gọi là liên kết σ khi các mây điện tử phủ lên nhau một cách đối xứng dọc theo đường liên kết



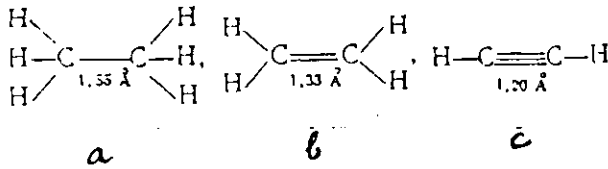
Hình 1.6. Cấu hình không gian của các liên kết lai
 a - thẳng hàng; b - tam giác phẳng; c - bốn mặt;
 d - bốn góc phẳng; e - tám mặt



Hình 1.7. Liên kết σ (a, b, c). Liên kết π (d, e) và liên kết δ (f)

(hình 1.7-a, b, c). Liên kết khi các mây điện tử liên kết phủ nhau một cách đối xứng qua một mặt phẳng chứa đường liên kết (hình 1.7- d, e). Trường hợp ít xảy ra là liên kết δ ở đây phân phủ lên nhau của mây điện tử liên kết có đối xứng qua hai mặt phẳng đi qua đường liên kết (hình 1.7-f). Trong thực tế không thấy có liên kết phức tạp hơn ba trường hợp trên.

Hình 1.7 cũng cho thấy liên kết σ có phân phủ nhau

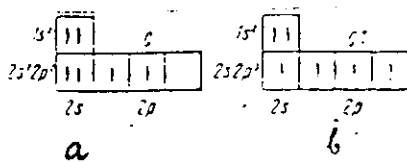


Hình 1.8. Liên kết giữa các nguyên tử với C trong etan (a) etylen (b) và acetylen (c)

tương đối to nhất, đó là liên kết mạnh nhất. Liên kết π yếu hơn và liên kết δ rất yếu.

Liên kết hóa học được thực hiện bởi một cặp điện tử được gọi là **liên kết thường**. Thí dụ liên kết σ phổ biến là liên kết thường.

Nếu liên kết giữa hai nguyên tử được thực hiện bởi nhiều hơn một cặp điện tử thì người ta gọi là **liên kết bội**. Thí dụ trong etan (C₂H₆) (h.1.8-a) liên kết giữa các nguyên tử C là liên kết thường, trong các etylen (C₂H₄) - liên kết bội hai (h. 1.8-b) trong 2 axetylen (C₂H₂) - liên kết bội ba (h. 1.8-c). Bội của liên kết càng lớn thì năng lượng liên kết giữa các nguyên tử càng mạnh và khoảng cách giữa các nguyên tử càng nhỏ.

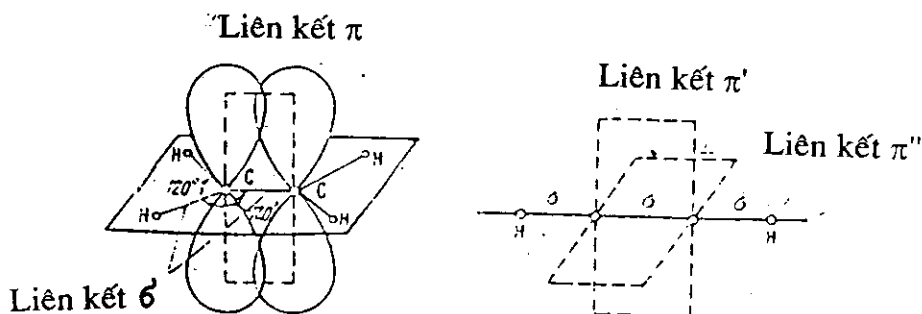


Hình 1.9. Cấu hình điện tử của C ở trạng thái cơ bản (a) và trạng thái kích thích lai sp

Ở trên, khi dùng ký hiệu vạch nối hóa trị ở C thì các vạch nối đều ngang nhau về mặt liên kết hóa trị, $C = C$ nghĩa là có hai, $C \equiv C$ nghĩa là có ba liên kết.

Vậy những liên kết đó như thế nào? Theo nguyên lý Pauli ở trạng thái σ không thể có nhiều hơn hai điện tử do đó ở $C = C$ chỉ một vạch hóa trị là ứng với liên kết σ . Vạch còn lại ứng với liên kết khác.

Chú ý đến cấu hình điện tử của C, trạng thái cơ bản là 3P (hình 1.9 trang trước).



Hình 1.10. Sự tạo thành liên kết σ và liên kết π trong C_2H_6 và trong C_2H_4

Khi các nguyên tử đến gần nhau, do tương tác các nguyên tử có thể chuyển sang trạng thái kích thích. Trong trường hợp C_2H_4 các nguyên tử C ở trạng thái lai sp^3 tạo thành ba liên kết σ trong mặt phẳng với góc liên kết 120° . Ở nguyên tử C còn một điện tử p chưa cặp đôi, điện tử này tạo nên liên kết cộng hóa trị π (h.1.10-a).

Trong trường hợp acetylen C_2H_2 nguyên tử C cũng ở trạng thái lai sp , mỗi nguyên tử tạo thành hai liên kết σ với góc liên kết 180° , hai điện tử chưa cặp đôi còn lại tạo thành hai liên kết cộng hóa trị π (hình 1.10-b).

Cần chú ý rằng không phải tất cả điện tử hóa trị của nguyên tử đều tham gia tạo thành liên kết. Bên cạnh những điện tử tạo thành liên kết và mây điện tử của chúng bị nở ra, có thể có những điện tử không được sử dụng vào liên kết cặp đôi với spin ngược nhau gọi là cặp không tách rời. Những cặp đó có thể tham gia tạo thành liên kết phụ. Ví dụ liên kết cộng hóa trị trong phân tử H_2O , nếu sự tạo thành đơn thuần là do các điện tử $2p_x$ và $2p_z$ (xem bảng 1.2) thì góc hóa trị phải là 90° . Tuy nhiên thực tế góc đó là 105° rất gần với góc từ tâm ra hai đỉnh của cấu hình tứ diện. Như vậy là cả hai cặp điện tử không tách rời ($2s$, $2p_x$) tạo thành những orbital lai. Phân tử NH_3 có các góc hóa trị bằng 107° rất xa với góc 90° và rất gần với góc ở cấu hình tứ diện. Nếu cặp điện tử không tách rời tạo thành **orbital lai** thì trọng tâm mây điện tử không trùng với nhân của đám mây.

Điều đó làm cho nguyên tử có **momen lưỡng cực**. Như vậy momen lưỡng cực của H_2O hay NH_3 về cơ bản không phải là do sự phân cực của liên kết O-H hay N-H mà là do momen lưỡng cực của các cặp điện tử không tách rời.

Bản chất liên kết cộng hóa trị trong một vật rắn tương tự như trong phân tử. Lực liên kết liên quan với mật độ mây điện tử dọc theo đường thẳng nối hai hạt nhân. Điển hình nhất là liên kết thuần túy đồng hóa trị của tinh thể kim cương Si, Ge, cacbit silic (SiC). Các chất này đều có cấu trúc kim cương (hình 1.14-e). Các nguyên tử liên kết nhau theo phương từ tâm ra đỉnh của tứ diện đều. Mỗi nguyên tử có 4 nguyên tử gần nhất, 12 nguyên tử gần thứ hai v.v...

3. Liên kết ion

Nếu phân tử là đối xứng và trong đó có liên kết cộng hóa trị của hai nguyên tử như nhau, như trong phân tử H_2 , Cl_2 , $CH_3 - CH_3$ thì mây điện tử có tính đối xứng với tâm

liên kết, momen lưỡng cực của phân tử bằng 0. Đối với cả hai điện tử tham gia vào việc tạo thành liên kết, xác suất tìm thấy điện tử quanh mỗi nguyên tử là như nhau.

Nhưng nếu như các nguyên tử liên kết không giống nhau hay là phân tử không đối xứng thì mật độ điện tử không phân bố đối xứng mà bị thiên về một nguyên tử, xác suất tìm thấy điện tử liên kết gần nguyên tử đó tăng lên. Như vậy đối với hai nguyên tử liên kết thì một nguyên tử có khả năng kéo điện tử về mình nhiều hơn, **độ âm điện** của nguyên tử đó lớn hơn.

Để đặc trưng cho khả năng lôi kéo điện tử người ta dùng đại lượng gọi là **ái lực điện tử**, đó là năng lượng tỏa ra khi điện tử được hút vào nguyên tử trung hòa. Như vậy độ dịch chuyển mật độ điện tử nói trên có tác dụng như là một điện tích nhỏ (bằng một phần rất nhỏ của điện tích điện tử) bị hút về nguyên tử có liên kết hóa trị. Kết quả là liên kết hóa trị này có một phần mang tính chất liên kết ion. Thí dụ xét phân tử HCl do **quá trình lai hóa** mật độ điện tử dịch về phía nguyên tử Cl. Liên kết hóa trị giữa H và Cl mang tính chất phân cực. Phân tử có **liên kết phân cực** sẽ có momen lưỡng cực bằng tích của điện tích các nguyên tử nhân với khoảng cách giữa chúng. Tính chất ion của liên kết hóa trị phụ thuộc vào ái lực điện tử của các nguyên tử liên kết. Thí dụ xét các phân tử HI; HB; HCl và HF thì thành phần của liên kết ion tương ứng là 0,05; 0,11; 0,17; và 0,45. Như vậy đối với liên kết ở phân tử HF, gần một nửa là liên kết ion.

Trường hợp giới hạn là liên kết cộng hóa trị bị phân cực, liên kết hoàn toàn chỉ là liên kết ion. Lúc đó liên kết mang tính chất tương tác tĩnh điện của hai ion khác dấu: cation (+) và anion (-). Thí dụ, liên kết ion chiếm ưu thế là $\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$, NF, CsF v.v...

Các nguyên tử Cl và F có ái lực điện tử mạnh nhất. Khi liên kết với nhau chúng có cấu hình điện tử khí trơ tương ứng: nguyên tử F có cấu hình như Ne, nguyên tử Cl như Ar.

Có thể xem cation và anion là những quả cầu có kích thước khác nhau. Trường tĩnh điện có đối xứng cầu là do không có liên kết có định hướng. Do đó khi tạo thành tinh thể mỗi ion có xu hướng kéo về mình những ion trái dấu, sắp xếp theo kiểu xếp khít những quả cầu. Số ion gần nhất Z tức là kiểu cấu trúc, phụ thuộc vào kích thước tương đối của các ion. Ví dụ trong tinh thể NaCl bán kính ion Na khá nhỏ hơn bán kính ion Cl cho nên quanh mỗi ion Cl có thể xếp nhiều hơn 12 ion Na. Tuy nhiên yêu cầu phải trung hòa điện nên trong cấu trúc NaCl, số ion Na và số ion Cl phải như nhau. Quanh mỗi ion Na chỉ có thể đặt 6 ion Cl vào các vị trí chỗ trống 8 mặt.

Trong tinh thể CsCls, cả hai ion có kích thước gần bằng nhau do đó quanh mỗi ion Cs có thể đặt 8 ion Cl.

Hai thí dụ trên cho thấy kiểu cấu trúc của tinh thể ion phụ thuộc các điều kiện về hình học hơn là hóa học.

4. Liên kết kim loại

Các nguyên tử kim loại (Li, Na, K...) có thể tạo thành phân tử cộng hóa trị nhưng liên kết đó rất yếu. Thí dụ trong hơi Li có các phân tử Li_2 tạo thành bởi sự phủ nhau của hai orbital 2s. Năng lượng liên kết trong phân tử đó bằng 26 Kcal/mol trong lúc năng lượng liên kết của H_2 là 102,7 Kcal/mol. Khi chuyển từ trạng thái hơi sang trạng thái lỏng rồi từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn, các hàm sóng phủ lên nhau rất mạnh, không còn liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử Li nữa. Điều đó nghĩa là điện tử hóa trị của Li không thuộc về một nguyên tử hay cặp nguyên tử

nào. Chúng tham gia vào liên kết chặt chẽ giữa tất cả các nguyên tử trong khối nguyên tử Li.

Vậy liên kết kim loại dựa trên sự tập thể hóa điện tử hóa trị của các nguyên tử, các điện tử này không thuộc về nguyên tử nào và có khả năng dịch chuyển trong cả khối kim loại. Người ta thường nói là chúng tạo thành khí điện tử - chúng có tác dụng như một chất kết dính gắn chặt các ion dương lại với nhau.

Dưới ảnh hưởng của hai lực ngược nhau là lực kéo các ion lại gần nhau của các điện tử bị tập thể hóa và lực các ion đẩy nhau ra xa, các ion sẽ nằm cân bằng ở khoảng cách nào đó tương ứng với thế năng cực tiểu.

Nếu xuất phát từ mô hình xếp khít các quả cầu thì có thể xác định **bán kính nguyên tử** của các nguyên tố. Bán kính nguyên tử đối với kim loại nhiều lần lớn hơn bán kính ion của nguyên tố đó trong hợp chất. Thí dụ bán kính ion của Na trong tinh thể NaCl là 0,9 Å còn bán kính ion Na trong tinh thể kim loại Na là 1,89 Å. Điều đó chứng tỏ rằng các ion cùng dấu trong tinh thể kim loại khó xích lại gần nhau hơn các ion khác dấu trong các tinh thể ion.

Nếu xem các ion kim loại có dạng hình cầu thì cấu trúc của những tinh thể như vậy phải tương ứng với cách xếp khít các quả cầu cùng kích thước. Có hai cách xếp khít như vậy: **lập phương tâm mặt** và **sáu phương**. Đối với cách xếp các quả cầu theo kiểu sáu phương tỉ số $c/a = 1,633$. Thực tế các kim loại có cấu trúc sáu phương đều có tỉ số c/a hoặc nhỏ hơn hoặc lớn hơn tỉ số đó.

Điều đó chứng tỏ các ion kim loại không có dạng hình cầu mà là bị dẹt lại hoặc bị dài ra theo phương trục C. Gần với cấu trúc **sáu phương xếp khít lý tưởng** là mạng của Mg có $c/a = 1,623$. Phần lớn các kim loại tinh khiết có cấu

trúc theo kiểu xếp khít như trên (tọa số $Z = 12$) hoặc là có cấu trúc gần như thế, đó là cấu trúc lập phương tâm khối ($Z = 8$).

5. Liên kết Van đơ van (Van der Waals)

Đây là dạng liên kết phổ biến nhất còn gọi là **liên kết phân tử**.

Thí dụ xét cấu trúc của Br_2 . Hai nguyên tử Br liên kết nhau tạo thành phân tử hai nguyên tử, khoảng cách giữa chúng là d liên kết với nhau bằng **lực Van đơ van** sắp xếp ở nút của mạng tinh thể bốn phương. Khoảng cách r giữa các phân tử khá lớn so với khoảng cách d . Điều này chứng tỏ lực Van đơ van rất yếu so với các lực liên kết khác đã xét. Năng lượng liên kết Van đơ van không quá 1 Kcalo/mol, thí dụ đối với Hydro, Clo và Brom năng lượng liên kết các phân tử của chúng để tạo thành pha rắn tương ứng là 0,24, 6,4 và 7 Kcalo/mol.

Năng lượng liên kết đó rất nhỏ nên liên kết dễ bị phá vỡ, thí dụ vì nguyên nhân dao động nhiệt. Do đó các tinh thể có liên kết Van đơ van là chủ yếu có nhiệt độ nóng chảy rất thấp, nhiều trường hợp chỉ tồn tại được khi nhiệt độ rất thấp hơn nhiệt độ phòng.

Phân tích lực liên kết Van đơ van người ta thấy có ba nguyên nhân, từ đó có ba loại lực: **lực định hướng**, **lực cảm ứng** và **lực tán sắc**. Cả ba loại lực này đều liên quan đến tương tác lưỡng cực nhưng nguồn gốc tạo ra lưỡng cực khác nhau.

Nếu như phân tử bị phân cực thì phân tử có momen điện, giữa các lưỡng cực điện có lực tương tác. Lực hút giữa các lưỡng cực điện này phụ thuộc vào định hướng giữa chúng. Năng lượng liên kết của lực Van đơ van định hướng này phụ thuộc theo khoảng cách tỉ lệ với $1/r^6$.

Lực Van đơ van cảm ứng cũng có bản chất tĩnh điện nhưng lại do nguyên nhân là một phân tử có nhiều lưỡng cực (đa cực) làm phân cực phân tử kia theo kiểu cảm ứng và momen lưỡng cực sinh ra trong phân tử đó lại bị hút bởi phân tử có nhiều lưỡng cực. Người ta cho rằng sự phân cực do cảm ứng này không phụ thuộc vào phương.

Lực Van đơ van tán sắc có nguyên nhân phức tạp hơn. Có thể hình dung như sau: Xét một điện tử nào đó trong phân tử. Do điện tử chuyển động quanh hạt nhân cách hạt nhân một khoảng cách trung bình nào đó cho nên ở mỗi thời điểm đều có lưỡng cực điện nhưng khi phân tử có tính đối xứng về điện thì tính trung bình thì lưỡng cực điện xem như bằng 0.

Tuy nhiên lưỡng cực tức thời đó, do cảm ứng, tạo ra lưỡng cực cho phân tử khác. Những điện tử khác cũng có tác dụng tương tự. Tương tác giữa các lưỡng cực tức thời của các phân tử làm cho chúng hút nhau. Người ta gọi đây là lực tán sắc vì lực này phụ thuộc vào độ phân cực của các nguyên tử tương tự như nguyên nhân của sự tán sắc của ánh sáng.

Các nguyên tố khí trơ như He, Ne, Ar, Kr... khi ở trạng thái rắn thì lực hút chủ yếu là lực Van đơ van tán sắc này.

Tóm lại năng lượng liên kết U_v giữa các phân tử theo cơ chế liên kết Van đơ van gồm ba phần:

- Năng lượng liên kết theo lực định hướng U_{or}
- Năng lượng liên kết theo lực cảm ứng U_{ind}
- Năng lượng liên kết theo lực tán sắc U_{disp}

$$U_v = U_{or} + U_{ind} + U_{disp}$$

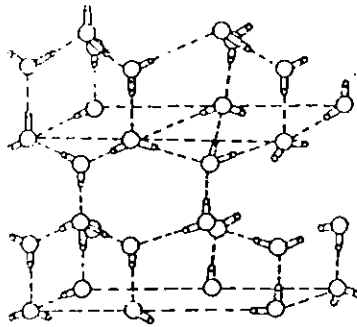
Năng lượng nào trong ba năng lượng đó lớn hay nhỏ

tùy thuộc vào tính đối xứng, khoảng cách r giữa các phân tử so với khoảng cách d giữa các nguyên tử trong phân tử. Trong vật liệu polyme, lực liên kết giữa các phân tử là lực Van đơ van nhưng rất đặc biệt vì kích thước của phân tử rất dài (phân tử hình chuỗi).

6. Các lực liên kết khác

a - Liên kết hydrô

Liên kết giữa nguyên tử H (chỉ có một điện tử) với các nguyên tử có tính âm điện cao như F, O, N một phần có tính chất liên kết ion. Do đó các phân tử HF, H₂O, NH₃ thường có momen lưỡng cực. Các phân tử đó có thể có tương tác lưỡng cực rất mạnh với các phân tử kết hợp với chúng và tạo thành tinh thể. Thí dụ hình 1.11 cho thấy liên kết hydrô giữa các phân tử H₂O trong nước đá.



Hình 1.11. Liên kết hydrô giữa các phân tử H₂O tạo thành tinh thể nước đá

Các đường chấm chấm cho thấy những khoảng cách ngắn nhất giữa các phân tử đồng thời cũng cho thấy định hướng của các liên kết hydrô. Liên kết hydrô không phải là liên kết mới, đó là trường hợp đặc biệt của liên kết Van đơ van.

Đặc điểm của cấu trúc có liên kết hydro là do kích thước của ion H^+ rất nhỏ nên tọa số của nó trong cấu trúc là 2 vì trực tiếp gần nó chỉ có thể có hai ion. Năng lượng liên kết hydro có thể thay đổi trong một khoảng rộng, từ 5-10 Kcal/mol, khoảng cách nguyên tử cũng thay đổi trong một phạm vi rộng. Thí dụ khoảng cách giữa các nguyên tử oxy liên kết với nhau bằng liên kết hydro có thể thay đổi từ 2,54Å trong KH_2PO_4 đến 2,7Å trong nước đá.

Liên kết hydro có ý nghĩa đặc biệt. Các liên kết đó giải thích được tính chất bất thường của muối xecnet điện, của nước đá ...

Liên kết hydro đóng vai trò quan trọng trong quá trình tạo thành polyme, trong nhiều quá trình sinh học, liên kết đó không mạnh lắm nên cũng dễ tạo ra mà cũng dễ bị đứt gãy.

Chính liên kết hydro tạo thành các liên kết ngang trong cấu trúc xoắn kép của **axit nhân tế bào** (ADN), cấu trúc đóng vai trò chủ yếu trong cơ chế di truyền.

b - Liên kết phối hợp

Thông thường ở liên kết cộng hóa trị, mỗi nguyên tử có xu hướng kéo về một điện tử. Kết quả là có một cặp điện tử có spin ngược nhau chuyển động quanh cả hai hạt nhân.

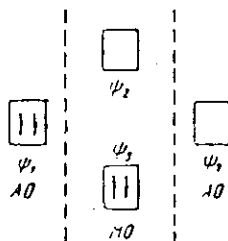
Nói chung không bắt buộc cả hai điện tử tạo thành liên kết hóa trị ban đầu phải thuộc về hai nguyên tử. Thí dụ đối với khí NH_3 và BF_3 phản ứng với nhau tạo thành $NH_3.BF_3$. Ở trạng thái kích thích có orbital p còn trống còn nitơ có cặp điện tử không tách rời 2s. Khi hai phân tử tương tác và tạo thành $NH_3.BF_3$ cặp không tách rời này được dùng để tạo thành liên kết B-N. Liên kết kiểu này được gọi là **liên kết dono - axepto**. Nguyên tử nitơ (dono) cho cặp điện tử không tách rời, nguyên tử Bo (axepto) nhận

"orbital tự do". Liên kết này còn có tên là liên kết phối hợp.

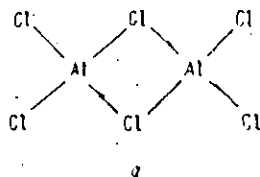
Hình 1.12 cho thấy cách tạo thành liên kết phối hợp theo phương pháp orbital phân tử. Bên trái là orbital nguyên tử của nitơ, bên phải là orbital nguyên tử của Bo, ở giữa là orbital phân tử khi tạo thành liên kết B - N.

Liên kết phối hợp là nguyên nhân tạo ra nhiều cầu nối. Ví dụ ở dimer Al_2Cl_6 (hình 1.13) các cầu nối của Al với

Hình 1.12. Orbital nguyên tử của nitơ phối hợp với orbital nguyên tử của Bo tạo thành orbital phân tử



Hình 1.13. Liên kết phối hợp (mũi tên) trong dimer Al_2Cl_6



Cl đều như nhau nhưng thực sự trong đó có cầu nối là liên kết hóa trị, có cầu nối là liên kết phối hợp.

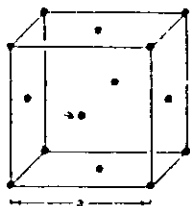
Nếu ở phân tử monome, nguyên tử kim loại có nhiều hơn hai orbital tự do thì sự tạo thành cầu nối không chỉ dừng lại ở dimer mà có thể thành trimer, tetramer ... cho đến chuỗi mạch polyme rất lớn.

Liên kết nhiều mạch này rất hay gặp ở các phức chất.

III. CẤU TRÚC CỦA CÁC CHẤT

Trên cơ sở liên kết giữa các nguyên tử ta có thể hiểu được một số đặc điểm về cấu trúc các nguyên tố. Vì tính đa dạng của cấu trúc điện tử các nguyên tử của các nguyên tố nên khó tìm được một quy luật đơn giản áp dụng cho mọi trường hợp. Ta xét cụ thể cấu trúc của các nguyên tố theo phân loại ở bảng tuần hoàn (bảng 1.3 trang bên).

Trước hết ta dễ thấy các khí trơ Ne, Ar, Kr, Xe, đều có cấu trúc lập phương tâm mặt. Nguyên tử của các nguyên tố này đều có đủ 8 điện tử ở lớp vỏ ngoài s^2p^6 , phân bố điện tử tổng cộng của nguyên tử có đối xứng cầu. Liên kết các nguyên tử tạo thành vật rắn là lực Van đơ van. Do đó tinh thể của các nguyên tố này có cấu trúc lập phương tâm mặt theo kiểu xếp khít các quả cầu cùng bán kính (hình 1.14). Cũng do lực Van đơ van rất yếu nên nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tử này rất thấp.



Hình 1.14. a. Cấu trúc lập phương tâm mặt

Nguyên tử của các nguyên tố ở cột VIIB như F, Cl, Br, I còn thiếu một điện tử nữa mới đủ bộ tám sp . Các nguyên tử này chung nhau một điện tử, liên kết với nhau từng đôi một theo kiểu liên kết cộng hóa trị, tạo nên phân tử hai nguyên tử, thí dụ Br_2 . Các phân tử có hình quả tạ đôi, liên kết với nhau bằng lực Van đơ van tạo thành vật rắn. Cách xếp các quả tạ đôi sao cho năng lượng cực tiểu dẫn đến cấu trúc trực thoi (hình 1.14-c).

Bảng 1.3. Cấu trúc các nguyên tố ở bảng tuần hoàn

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII										
							1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	
93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	
111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	
133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	
153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	
173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	
197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	

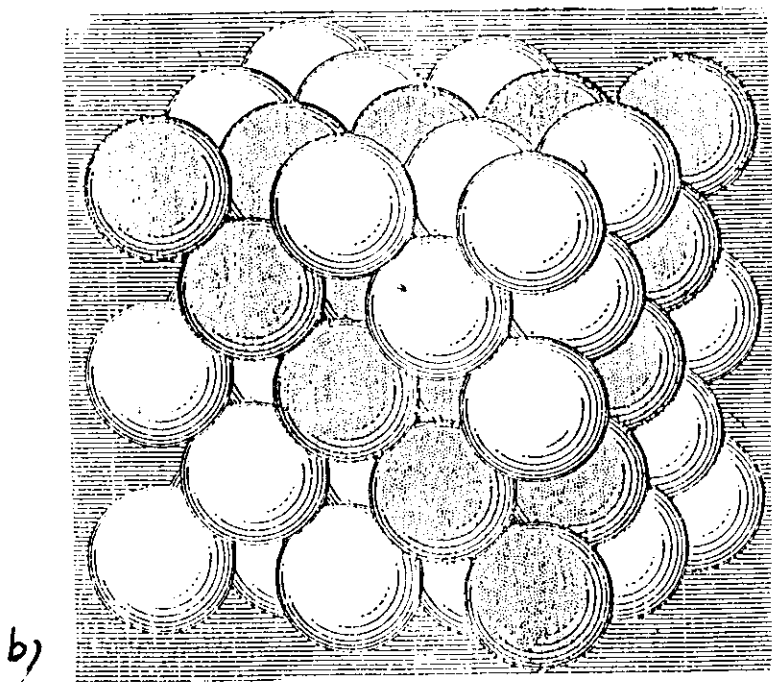


A₁: Lớp phương tâm mặt
 A₂: Lớp phương tâm khối
 A₃: Sáu phương xếp khối
 A₄: Lớp phương kiểu kim cương

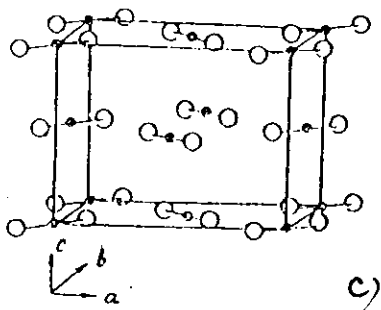
A₁: Bốn phương tâm khối
 A₂: Bốn phương tâm mặt
 A₃: Mặt thoi
 A₄: Ba phương

H: Sáu phương
 R: Mặt thoi
 C: Lập phương phức tạp
 M: Một nghiêng

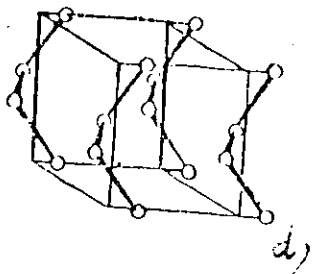
Nguyên tử của các nguyên tố ở cột VIB ở vỏ ngoài còn thiếu hai điện tử nữa so với bộ tám sp đầy đủ. Mỗi nguyên tử có xu hướng liên kết cộng hóa trị với hai nguyên tử khác để đủ bộ tám. Nhưng trừ điện tử s, các điện tử khác phân bố có định hướng rõ rệt thí dụ điện tử p có ba hướng p_x , p_y , p_z , vuông góc với nhau. Nếu có hiện tượng lai các định hướng này lại thay đổi. Do ảnh hưởng của sự định hướng, khi một nguyên tử liên kết cộng hóa trị với hai nguyên tử, có một góc nhất định giữa hai liên kết. Thí dụ Se có một dạng thù hình ổn định (hình 1.14-d) góc liên kết giữa một nguyên tử với hai nguyên tử hai bên là 102° tạo thành những chuỗi. Các chuỗi này liên kết với nhau bằng lực Van đơ van tạo thành tinh thể rắn Se.



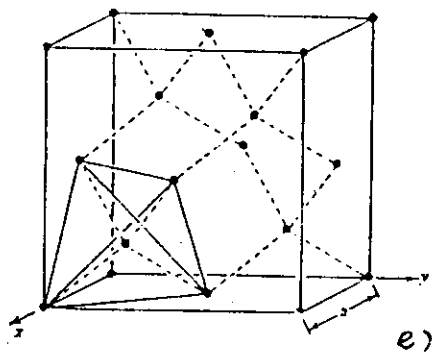
Hình 1.14.b. Mô hình xếp khít các quả cầu theo kiểu lập phương tâm mặt



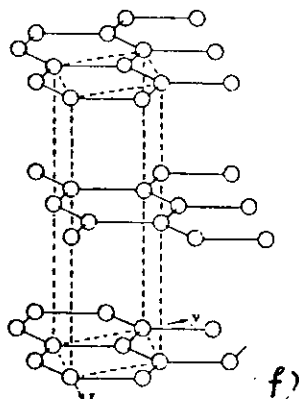
Hình 1.14.c. Cấu trúc Br



Hình 1.14.d. Cấu trúc Si



Hình 1.14.e. Cấu trúc kim cương



Hình 1.14.f. Cấu trúc graphit

Xu hướng liên kết cộng hóa trị để đủ bộ tám sp được thể hiện ở **quy tắc 8-N** như sau: Trong cấu trúc tinh thể, nguyên tử của nguyên tố ở cột N của bảng tuần hoàn có 8-N nguyên tử ở gần nhất.

Vận dụng quy tắc 8-N cho các nguyên tố ở nhóm V ta thấy mỗi nguyên tử có ba nguyên tử ở gần nhất. Thí dụ cấu trúc của photpho. Người ta rất chú ý đến các nguyên tố ở cột IVB vì ở đây có C với những dạng cấu trúc rất đặc biệt và có Ge, Si là hai chất bán dẫn cơ bản.

Nguyên tử của các nguyên tố này ở vỏ sp có 4 điện tử, trạng thái cơ bản của nguyên tử là s^2p^2 .

Trường hợp kim cương ở trạng thái kích thích một điện tử s chuyển sang p, ta có orbital lai sp^3 , một nguyên tử có 4 liên kết cộng hóa trị với 4 nguyên tử xung quanh theo cấu hình tứ diện. Cấu trúc kim cương (hình 1.14-e) cũng là kiểu cấu trúc của C ở áp suất và nhiệt độ cao, cũng là cấu trúc của Ge, Si ở nhiệt độ áp suất bình thường và là cấu trúc của Sn ở nhiệt độ thấp.

Trường hợp graphit, ba orbital lai sp^2 tạo thành ba liên kết cộng hóa trị σ nằm trong mặt phẳng với góc liên kết là 120° . Như vậy các nguyên tử C nằm theo từng lớp (hình 1.14-f) mỗi lớp có các nguyên tử C phân bố theo hình sáu cạnh đều, khoảng cách giữa hai nguyên tử là $1,43\text{Å}$. Điện tử p còn lại không cặp đôi sẽ chung với điện tử của các nguyên tử lớp trên và lớp dưới tạo thành liên kết π , khoảng cách giữa các lớp là $3,35\text{Å}$.

Liên kết σ mạnh và định xứ làm cho các nguyên tử C nằm trong cùng một lớp liên kết chặt chẽ tạo cho graphit có cấu trúc lớp. Liên kết π yếu và không định xứ nên các lớp dễ bị tách ra trượt lên nhau làm cho graphit có tính bôi trơn khô rất tốt. Hơn nữa tính không định xứ của liên kết π là nguyên nhân làm cho graphit dẫn điện.

Các nguyên tố nặng hơn của nhóm IVB có xu hướng liên kết kim loại. Thí dụ một dạng của thiếc Sn là bốn phương tâm khối còn chì Pb có cấu trúc lập phương tâm mặt điển hình của cách xếp khít các quả cầu.

Các nguyên tố từ IIIB trở đi có nhiều kiểu cấu trúc không theo những quy luật đơn giản như đã trình bày. Thí dụ Ga, In, Tl theo quy tắc 8-N trong tinh thể chung quanh một nguyên tử phải có 5 nguyên tử gần nhất. Nhưng đối với

cấu trúc tinh thể không thể có đối xứng bậc 5, không thể có cách sắp xếp các nguyên tử theo cấu hình đa diện với 5 đỉnh cách đều (ở kim cương, các nguyên tử cacbon nằm theo cấu hình tứ diện đều, nguyên tử ở giữa cách đều 4 đỉnh). Liên kết các nguyên tử ở cột IIIB này có tính chất pha trộn liên kết cộng hóa trị với liên kết kim loại. Thí dụ ở Ga, quanh mỗi nguyên tử Ga có 5 nguyên tử nhưng không cách đều nhau: 4 nguyên tử ở các khoảng cách từ $2,7 \div 2,73\text{Å}$, một nguyên tử ở khoảng cách gần hơn là $2,43\text{Å}$. Hai nguyên tử Ga ở khoảng cách gần này liên kết nhau chặt chẽ, tạo nên phân tử Ga_2 . Liên kết giữa các nguyên tử ứng với khoảng cách xa ($2,7 \div 2,73\text{Å}$) yếu hơn nhiều. Do đó, khi nhiệt độ cỡ 30° các liên kết yếu đã bị phá vỡ làm cho Ga có nhiệt độ nóng chảy thấp (nhiệt độ của bàn tay đủ làm Ga nóng chảy). Khi nóng chảy, phân tử Ga_2 vẫn tồn tại. Ga có tính dẫn điện tốt, thể hiện tính chất của liên kết kim loại.

Những nhận xét nói trên cho thấy yếu tố chủ yếu ban đầu để xét **một chất có cấu trúc kiểu này hay kiểu khác là cấu hình điện tử của các nguyên tử của chất đó**. Cấu hình điện tử của nguyên tử quyết định kiểu và tính chất liên kết giữa các nguyên tử. Trên cơ sở liên kết như vậy, cấu trúc tinh thể tương ứng với cách sắp xếp các nguyên tử sao cho năng lượng của hệ là cực tiểu. Thí dụ ở trường hợp liên kết kim loại, do không có tính định hướng, cách sắp xếp sao cho năng lượng cực tiểu là cách xếp khít các quả cầu tạo ra cấu trúc lập phương tâm mặt, sáu phương xếp khít hoặc lập phương tâm khối như thường thấy ở nhiều kim loại. Nhiều trường hợp kim loại có cấu trúc khác nhau như trực thoi hoặc sáu phương với tỉ số e/a khác nhiều với tỉ số $\frac{c}{a}$ lý tưởng (1,633) ở sáu phương xếp khít, có thể xem đó là xếp

khít các quả cầu bị biến dạng. Thí dụ ở Zn $\frac{c}{a} = 1,87$, ở In, $\frac{c}{a} = 1,06$, xem như đó là xếp khít các quả cầu bị kéo dài hoặc bóp dẹt theo trục C mà bản chất việc kéo dài hoặc bóp dẹt này cũng là do cấu hình điện tử.

Cách xếp khít để có năng lượng nhỏ nhất này cũng thể hiện ở những trường hợp mà liên kết giữa các nguyên tử trước hết là tạo thành các phân tử có hình dạng nhất định nào đó. Cấu trúc tinh thể là cấu trúc phù hợp với cách xếp khít các phân tử này, thí dụ như ở Br, Se như ta đã thấy.

Cần chú ý rằng cấu trúc tinh thể của một chất ứng với cách sắp xếp các nguyên tử ở trạng thái cân bằng, ổn định, trạng thái có năng lượng cực tiểu. Khi điều kiện hình thành vật rắn (điều kiện tự nhiên như khi thành tạo khoáng vật hoặc điều kiện nhân tạo như khi nuôi tinh thể) đảm bảo cho tất cả các nguyên tử đều về nằm ở vị trí cân bằng ứng với năng lượng cực tiểu, lúc đó vật rắn sẽ là một đơn tinh thể hoàn chỉnh. Ở đa số các trường hợp, điều kiện nói trên chỉ đảm bảo được một phần, vật rắn sẽ ở dạng đơn tinh thể có sai hỏng, đa tinh thể, tinh thể cực nhỏ (vi tinh thể). Trường hợp giới hạn là vật rắn hoàn toàn không có tính trật tự (xa) của tinh thể, đó là vật rắn vô định hình. Tuy không có trật tự xa nhưng liên kết giữa các nguyên tử vẫn chi phối ở phạm vi gần. Do đó **trật tự gần** ở cấu trúc tinh thể ít nhiều chi phối đến các mô hình cấu trúc vô định hình xét ở phần tiếp theo.

IV. CẤU TRÚC VÔ ĐỊNH HÌNH

1 - Trật tự gần và hàm phân bố nguyên tử

Ở vật liệu vô định hình các nguyên tử sắp xếp không có trật tự tuần hoàn, nhìn chung là không có trật tự. Tuy

nhiên do bản chất liên kết cách sắp xếp các nguyên tử chung quanh một nguyên tử xác định vẫn có một trật tự nào đó, người ta gọi đó là trật tự gần.

Cách phổ biến để đặc trưng cho trật tự gần là dùng **hàm phân bố nguyên tử xuyên tâm** (ARDF- atomic radial distribution function).

Trước hết xét vật vô định hình chỉ có một loại nguyên tử. Giả sử vật vô định hình có N nguyên tử, thể tích là V . Lấy một nguyên tử làm gốc, xét thể tích dV cách gốc một khoảng r . Nếu không có tương tác giữa các nguyên tử thì xác suất để tìm thấy có nguyên tử trong thể tích dV là tỷ lệ với dV/V . Nếu có tương tác, xác suất tìm thấy nguyên tử trong dV còn phụ thuộc khoảng cách r từ thể tích dV đến nguyên tử lấy làm gốc, gọi $W(r)$ là hàm liên quan, ta có xác suất tìm thấy trong dV có nguyên tử là tỷ lệ với $W(r).dV/V$. Nếu chỉ có tương tác ở khoảng cách gần ta có $W(r) \neq 1$ khi r nhỏ, $W(r) = 1$ khi r lớn.

Gọi $\rho(r)$ là mật độ nguyên tử ở vị trí cách gốc r , ta có $\rho(r)d(V)$ là số nguyên tử trong thể tích dV (cách gốc là r) vậy:

$$\rho(r) = NW(r)/V$$

Khi r lớn, $W(r) = 1$ ta có mật độ trung bình $\rho_0 = N/V$.

Số nguyên tử nằm chung quanh nguyên tử gốc, cách gốc trong khoảng từ r đến $r + d(r)$ là:

$$4 \pi r^2 \rho(r) dr = D(r) dr$$

$D(r) = 4 \pi r^2 \rho(r)$ được gọi là hàm phân bố nguyên tử xuyên tâm.

Có khi để thấy rõ sự thay đổi do có trật tự gần, người ta dùng hàm vi phân của phân bố nguyên tử xuyên tâm (DARDF - Differential atomic radial distribution function).

Đó là hàm $4 \pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$

Phương pháp nhiễu xạ tia X, tia điện tử và neutron cho phép từ thực nghiệm xác định được các đường phân bố ARDF hoặc DARDF, từ đó biết được trật tự gần trong cấu trúc vô định hình.

2 - Các mô hình cấu trúc vô định hình

Người ta thường dựa vào kết quả nhiễu xạ tia X (cũng như nhiễu xạ điện tử neutron) để phân biệt vật rắn có cấu trúc tinh thể hay vô định hình.

Vật có cấu trúc tinh thể cho ảnh nhiễu xạ tia X với nhiều cực đại rõ nét, trái lại vật vô định hình chỉ cho một số quang (halo) ở gần tâm của ảnh nhiễu xạ. Mới nhìn thì các quang tương tự như nhau nhưng phân tích kỹ thì có nhiều chi tiết rất khác nhau chứng tỏ có nhiều kiểu cấu trúc vô định hình. Vì không trực tiếp thấy được các nguyên tử sắp xếp như thế nào trong vật vô định hình nên người ta tiếp cận vấn đề bằng cách đưa ra các mô hình cấu trúc vô định hình và kiểm tra bằng cách đối chứng với thực nghiệm, đặc biệt là thực nghiệm về nhiễu xạ.

Đã có ba cách tiếp cận: vi tinh thể, tinh thể nhiễu loạn, mạng liên tục.

3 - Cách tiếp cận vi tinh thể

Người ta xem vật vô định hình gồm những hạt tinh thể cực nhỏ, sự định hướng của các hạt tinh thể cực nhỏ này thay đổi đột ngột khi đi từ hạt này sang hạt khác.

Silic vô định hình được chọn để kiểm tra mô hình này. Si tinh thể thông thường chỉ có một dạng thù hình ổn định là dạng cấu trúc kiểu kim cương. Các phép tính toán trên cơ sở xem Si vô định hình là gồm những tinh thể Si cực nhỏ nằm lộn xộn đều đưa đến những quang nhiễu xạ, nhưng xét chỉ tiêu (vị trí cực đại, cực tiểu, độ cao thấp tương đối...) thì

không phù hợp với các quặng nhiều xạ thực nghiệm thu được.

Các thí nghiệm đối với Ge tương tự như đối với Si, không khẳng định được mô hình vi tinh thể là đúng.

Cần chú ý thêm rằng muốn cho các cực đại rộng ra đáng kể thì kích thước các hạt vi tinh thể chỉ vào cỡ $10\div 20\text{Å}$. Định hướng các hạt vi tinh thể này cũng phải rất lộn xộn mới đảm bảo được cấu trúc vô định hình. Vậy biên giới các hạt vi tinh thể phải là biên giới hạt góc lớn. Bề dày của biên giới hạt góc lớn như vậy cũng phải vào cỡ vài chục Å. Vậy theo mô hình vi tinh thể, phần có trật tự tức là thể tích tổng cộng của các hạt vi tinh thể chỉ chiếm một phần (cỡ một nửa) thể tích của cả vật vô định hình, còn lại là phần không trật tự ở biên giới.

Trong cấu trúc tinh thể, thí dụ đối với Ge các nguyên tử chỉ liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị, các điện tử đều cặp đôi để thực hiện liên kết. Ở chỗ biên giới hạt các liên kết này bị phá hủy, nhiều điện tử sẽ không cặp đôi. Các phép đo bằng cộng hưởng từ điện tử về tỷ lệ số điện tử không cặp đôi so với điện tử cặp đôi, đối với Ge vô định hình, cho thấy tỷ lệ đó chỉ vào cỡ $1/1000$, tức là không phù hợp với sự kiện là thể tích phần biên giới hạt xấp xỉ bằng thể tích tổng cộng của các vi tinh thể.

Các nghiên cứu về Se vô định hình và cacbon vô định hình tuy đã giả thiết cho các hạt vi tinh thể có nhiều **dạng thù hình** nhưng các kết quả tính toán cũng chưa thật phù hợp với thực nghiệm.

4 - Cách tiếp cận tinh thể bị nhiễu loạn

Ở đây xem vật rắn vô định hình được hình thành do nguội nhanh từ nhiệt độ cao. Vì chưa đạt cân bằng đã đông cứng nên vật vô định hình xem như tinh thể không cân

bằng, chứa rất nhiều sai hỏng cấu trúc.

Trước hết cần xét các dạng thù hình của tinh thể tức là xem nếu bình thường, vật rắn có thể có những dạng tinh thể nào. Ở trạng thái vô định hình, vật rắn đó xem như có một hoặc một số dạng tinh thể ấy, nhưng không cân bằng, có rất nhiều sai hỏng.

Thí dụ selen vô định hình chế tạo bằng cách bốc bay trong chân không. Bình thường ở trạng thái cân bằng selen có thể có ba dạng thù hình: selen ba phương ở đây các nguyên tử selen liên kết với nhau theo từng chuỗi dài, selen một nghiêng α ở đây các nguyên tử liên kết với nhau theo các vòng 8 cạnh, selen một nghiêng β , các nguyên tử cũng liên kết nhau theo hình 8 cạnh nhưng khoảng cách và góc hơi khác so với trường hợp α một nghiêng.

Đã tiến hành tính theo mô hình xem selen có dạng ba phương nhưng bị nhiễu loạn mạnh, kết quả có đường cong phân bố không phù hợp với thực nghiệm. Tương tự nếu xem selen là dạng một nghiêng β bị nhiễu loạn mạnh, kết quả đều không phù hợp.

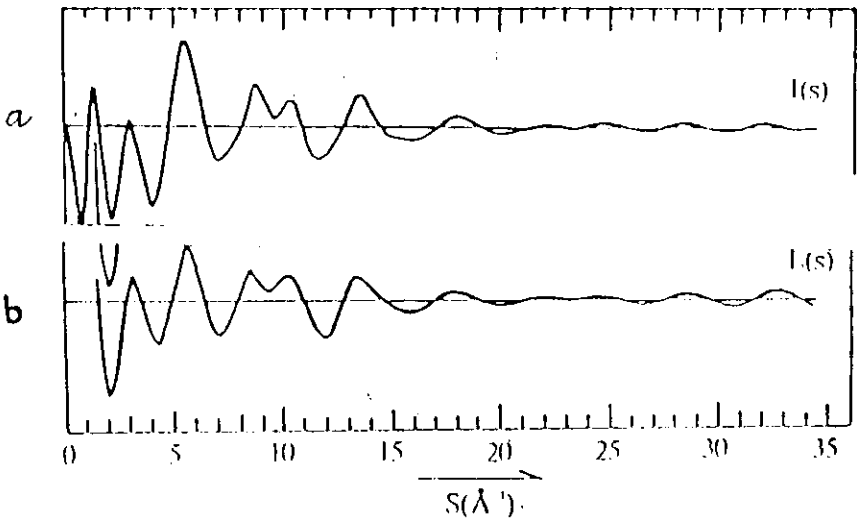
Các kết quả nghiên cứu tiếp theo cho thấy xem selen vô định hình là do cả hai loại selen: selen có cấu trúc chuỗi (ba phương) và selen có cấu trúc vòng (một nghiêng) bị nhiễu loạn là gần phù hợp với thực nghiệm nhiều hơn cả. Tuy nhiên khi xem các tinh thể bị nhiễu loạn như vậy tức là phải cho khoảng cách giữa các nguyên tử và góc liên kết bị thay đổi ít nhiều so với trường hợp tinh thể cân bằng. Từ các số liệu này có thể tính ra nhiệt kết tinh tức là nhiệt tỏa ra khi đi từ trạng thái selen vô định hình sang selen tinh thể. Nhưng những kết quả tính toán về **hiệu suất kết tinh** này lại không phù hợp với hiệu suất kết tinh thực nghiệm.

Như vậy mô hình tinh thể nhiễu loạn cũng chưa được nghiệm đúng.

5 - Cách tiếp cận mạng lưới liên tục

Ở cách tiếp cận này vật rắn vô định hình xem như gồm những nguyên tử liên kết nhau theo những dãy không tuần hoàn và dài vô tận theo cả ba chiều. Trật tự gần quanh mỗi nguyên tử tương tự như trong tinh thể là do bản chất liên kết hóa học quyết định.

Như vậy ở cách tiếp cận này có mâu thuẫn là một mặt phải có trật tự gần của tinh thể, mặt khác là không có trật tự xa. Mâu thuẫn này được giải quyết bằng cách pha trộn các kiểu trật tự gần ứng với các dạng thù hình khác nhau và pha trộn giữa các khoảng cách đến nguyên tử gần nhất, gần thứ hai và gần thứ ba. Như vậy bắt buộc phải có sự thăng giáng về chiều dài liên kết, góc liên kết.



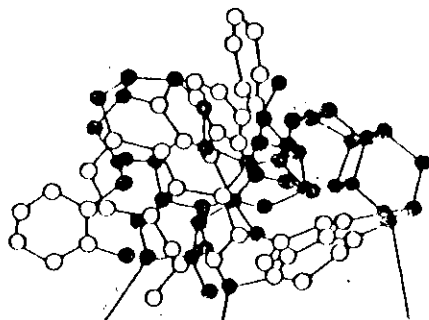
Hình 1.15:

a - Đường $I(s) = \frac{I(s)}{Nf^2} - 1$ thực nghiệm của cacbon vô định hình

b. Đường tính theo mô hình pha trộn giữa hai loại khoảng cách

Thí dụ cacbon vô định hình. Người ta xem như là sự pha trộn giữa hai loại khoảng cách: khoảng cách giữa hai nguyên tử gần nhất và gần thứ hai ở graphit là $r_{1g} = 1,41\text{Å}$ và $r_{2g} = 2,44\text{Å}$ và hai khoảng cách tương tự ở kim cương $r_{1d} = 1,54\text{Å}$, $r_{2d} = 2,53\text{Å}$.

Với hai kiểu cấu hình như của graphit và kim cương như vậy giản đồ tính toán về đường cong phân bố khá phù hợp với đường cong thực nghiệm (hình 1.15-a, b).



Hình 1.15c. Mô hình vẽ theo cách tiếp cận mạng lưới liên tục

Mô hình cụ thể về dạng, vô định hình này vẽ theo kiểu quả cầu và thanh nối như ở hình 1.15-c.

Ta thấy trật tự gần của liên kết cacbon ở graphit (hình 6 cạnh) và ở cacbon ở kim cương (hình tứ diện). Những đảo graphit hay kim cương ở đây kích thước cỡ 20Å . Ở chỗ các đảo này gặp nhau có ứng suất làm cho khoảng cách giữa các bị thăng giáng, điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích đường cong phân bố thực nghiệm.

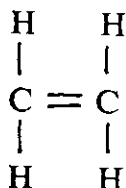
Các phép tính toán theo mô hình mạng lưới liên tục này đã được tiến hành với Si, Ge, Se và Te. Những kết quả thu được đều chấp nhận được là phù hợp với thực nghiệm. Tóm lại trong ba cách tiếp cận, cách tiếp cận mạng lưới liên

tục cho những kết quả ít bị mâu thuẫn nhất so với thực nghiệm, là cách tiếp cận thỏa mãn nhất.

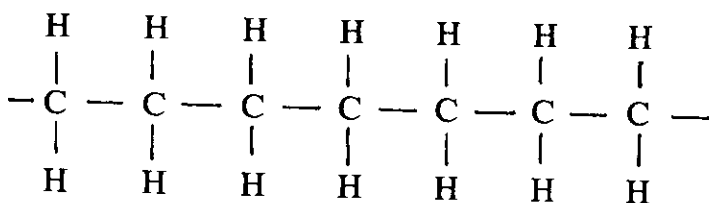
6. Cấu trúc pôlyme

Pôlyme bao gồm những phân tử lớn hình thành do liên kết cộng hóa trị giữa những nhóm nhỏ nguyên tử gọi là monome. Trong rất nhiều chất pôlyme vai trò liên kết chủ chốt là nguyên tử các bon.

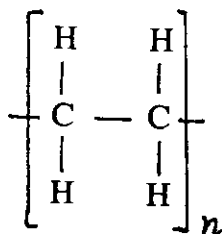
Thí dụ ở pôlyetylen; monome etylen là



Hàng chục nghìn monome này liên kết với nhau tạo thành pôlyme



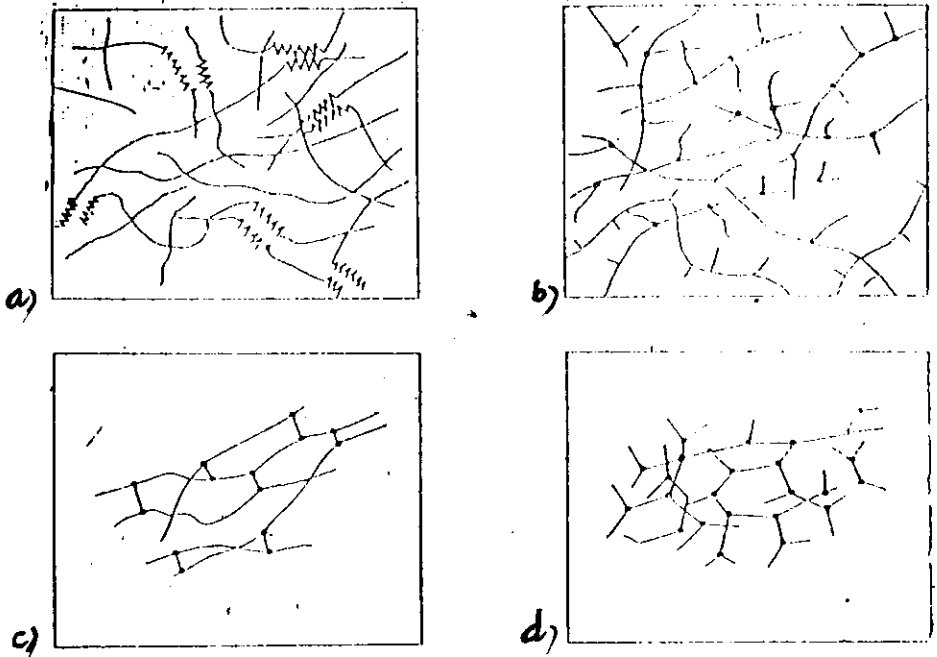
Viết tắt thành



Dấu " - " nói lên liên kết cộng hóa trị nghĩa là hai điện tử chung nhau để liên kết hai nguyên tử. Trong trường hợp

này monome có liên kết kép =, một liên kết bị tách ra để tạo thành các liên kết cộng hóa trị xung quanh. Ở đầu và cuối của chuỗi dài polyme này có hai nhóm nguyên tử khác, có thể như nhau cũng có thể khác nhau. Nếu chuỗi dài thì nhóm đầu và cuối này ít ảnh hưởng đến tính chất của polyme. Đúng về mặt cấu trúc có thể chia ra 4 loại polyme: dạng chuỗi dài, dạng rẽ nhánh, dạng liên kết ngang yếu, dạng mạng lưới không gian.

Cách phân loại đó chỉ là tương đối. Polyme chuỗi dài là loại quan trọng nhất. Đó là các monome liên kết với nhau



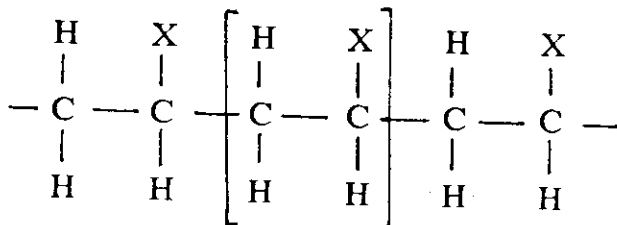
Hình 1.16. Các dạng cấu trúc chính của polyme
 a. Dạng chuỗi dài; b. Dạng rẽ nhánh;
 c. Dạng liên kết ngang; d. Dạng mạng lưới không gian

ở hai đầu tạo thành chuỗi dài. Các chuỗi này liên kết với nhau bằng lực Van der Waals tạo thành polyme rắn. Lực Van der Waals yếu nên khi nhiệt độ lên cao cỡ 300 - 400°C liên kết này bị phá vỡ, polyme chuyển sang trạng thái lỏng.

Ở nhiệt độ thường cấu trúc polyme là cấu trúc vô định hình với các chuỗi dài xoắn với nhau một cách vô trật tự. Có khi polyme có trật tự một phần: một số chỗ các chuỗi dài sắp xếp có trật tự, các chỗ còn lại sắp xếp hỗn loạn. Chưa có loại polyme nào mà các chuỗi sắp xếp hoàn toàn trật tự.

Polyetylen nói ở trên thuộc dạng polyme chuỗi dài. Một thí dụ khác là polyvinylin.

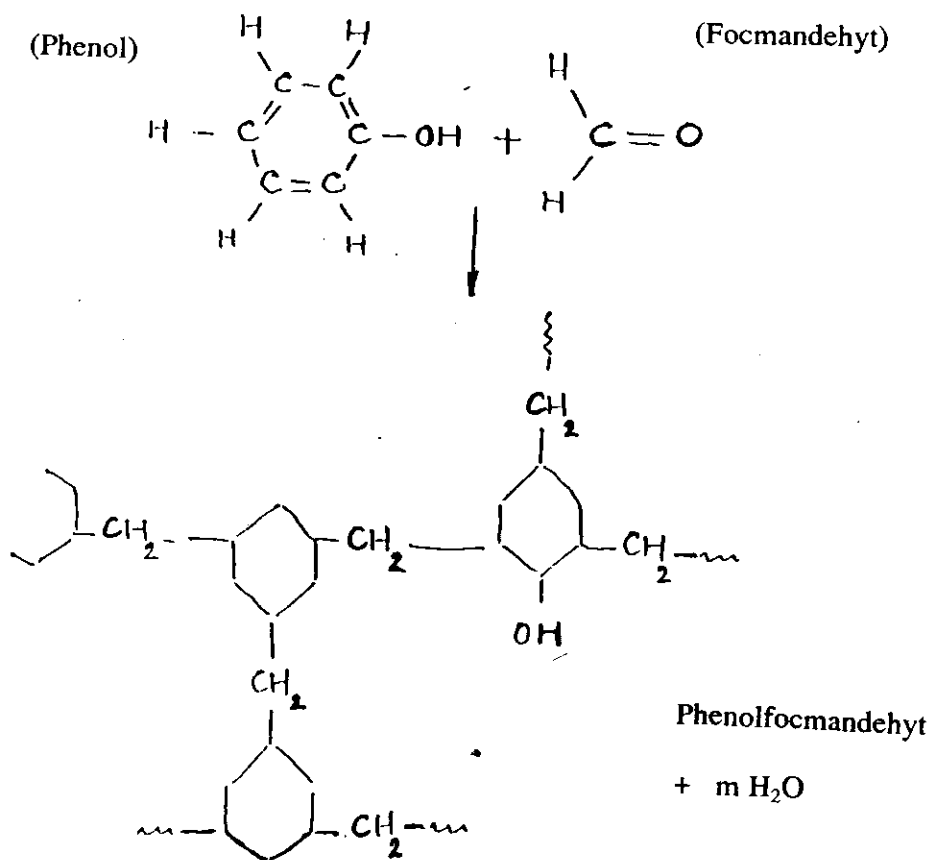
Monome ở đây tương tự như monome etylen nhưng một nguyên tử H được thay thế bằng một nguyên tử hoặc một nhóm nguyên tử khác ký hiệu là X.



Thí dụ polyvinylchlorid (X-Cl) polypropylen (X-CH₃) polystirol (X-C₆H₅). Các loại polyme chuỗi dài này dễ kéo ra thành sợi bền vì liên kết dọc theo từng chuỗi là liên kết cộng hóa trị. Cấu trúc polyme dạng mạng lưới khác rất nhiều với cấu trúc polyme dạng chuỗi.

Thí dụ phenophocmandehyt hình thành do phenol (C₆H₅OH) phản ứng với phocmandehyt (CH₂O).

Ở dạng cấu trúc mạng lưới này mỗi monome có nhiều hơn hai liên kết tích cực do đó khi liên kết với nhau không tạo thành chuỗi dài mà nối với nhau theo cả ba chiều bằng



*Phenophocmandehyt hình thành do phenol (C₆H₅OH)
phản ứng với phocmandehyt (CH₂O)*

liên kết cộng hóa trị. Nhờ vậy vật liệu polyme này chịu nhiệt tốt hơn so với polyme dạng chuỗi.

Các loại epoxy cũng là các polyme dạng mạng lưới không gian.

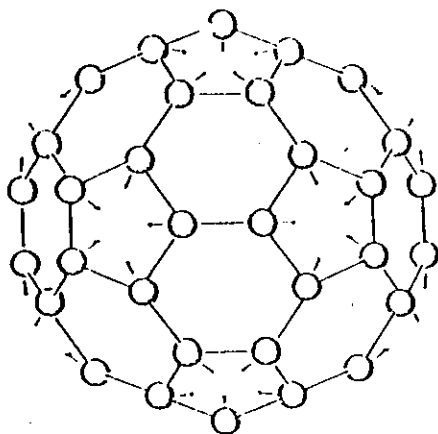
Các polyme phân nhánh và polyme liên kết ngang có các tính chất trung gian giữa dạng polyme chuỗi và polyme mạng lưới kín.

Nếu nói polyme là gồm các phân tử rất lớn trong phân tử liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hóa trị thì có nhiều chất vô cơ cũng có thể xem là polyme. Thí dụ silicat là gồm nhiều monome SiO_4 liên kết lại hoặc graphit là gồm những phân tử lớn phẳng, mặt có dạng mạng lưới 6 cạnh. Tuy nhiên tên gọi polyme chủ yếu là dùng cho các phân tử lớn của chất hữu mà nguyên tử C chiếm vai trò chủ yếu.

Chỉ có polyme dạng chuỗi như kiểu polyetylen mới dễ có cấu trúc trật tự một phần, tức là có một phần tinh thể bên trong phần vô định hình. Thường gặp những phân tử tinh thể dạng hình cầu cỡ đường kính 0,1 μm . Có thể dùng nhiễu xạ tia X hoặc ánh sáng phân cực để phát hiện, quan sát các tinh thể nhỏ này trong polyme.

7 - Cấu trúc của Fuloren C_{60} . Gần đây (1990) thực nghiệm tìm ra một dạng cấu trúc mới của cacbon là fuloren C_{60} (và các fuloren cao hơn là C_{70} và C_{84}).

Hình 1.17. Phân tử C_{60}

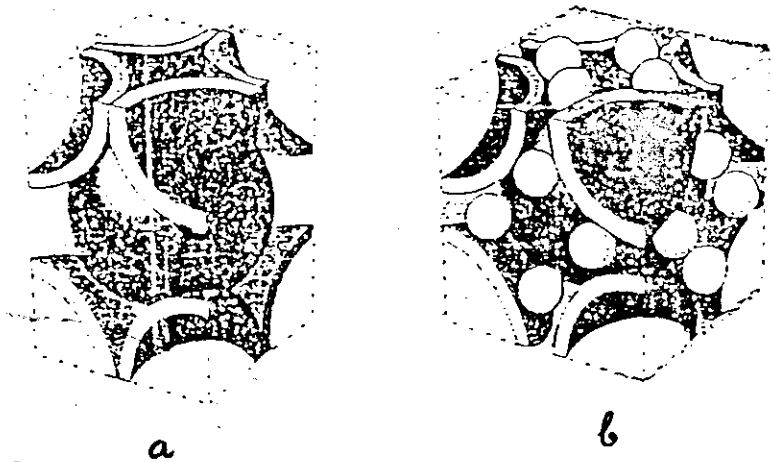


C_{60} là một phân tử gồm 60 nguyên tử C kết lại thành hình như tòa nhà hình cầu do kiến trúc sư R. B. Fuller thiết kế (hình 1.17) (do đó có tên là fuloren).

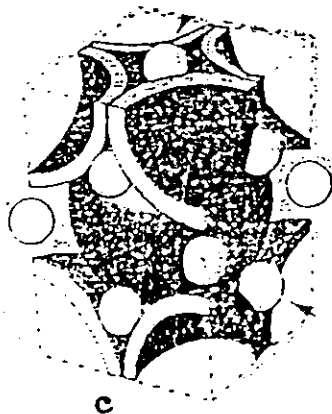
Có thể xem đó là một lá mỏng chỉ gồm có một lớp nguyên tử cacbon gò lại thành hình cầu, có những mặt năm cạnh thay thế cho những mặt sáu cạnh để co lại cho có dạng hình cầu. Khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon trên bề mặt vẫn giữ như là khoảng cách cacbon - cacbon ở mặt có đối xứng bậc 3 của graphít. Các phân tử C_{60} liên kết với nhau bằng lực Van der Waals theo kiểu xếp các quả cầu ở cấu trúc lập phương tâm mặt. Khoảng cách giữa các quả cầu là 10Å. Chỗ trống trong cách xếp khít các quả cầu ở vật rắn C_{60} và graphít tương tự như nhau, có 26% thể tích là còn trống. Tuy nhiên bản thân quả cầu C_{60} to nên ở các chỗ trống theo cách xếp khít các quả cầu theo kiểu lập phương tâm mặt này có thể để lọt các ion kim loại nặng. Hơn nữa ở cách xếp khít các quả cầu theo kiểu lập phương tâm mặt có hai loại chỗ trống tám mặt và chỗ trống bốn mặt. Tính ra trong mỗi ô mạng có 4 hình cầu (phân tử C_{60}) có 8 chỗ trống bốn mặt và 4 chỗ trống tám mặt. Vậy ứng với một phân tử C_{60} có hai chỗ trống bốn mặt và 1 chỗ trống tám mặt, nói chung là 3 chỗ trống.

Nếu xếp nguyên tử nặng A vào cả ba chỗ trống đó ta có hợp chất hợp thức A_3C_{60} vẫn có cấu trúc lập phương tâm mặt. Nếu xếp 4 nguyên tử vào các chỗ trống thì buộc cách sắp xếp của các quả cầu phải thay đổi ít nhiều: các quả cầu C_{60} chuyển sang cách sắp xếp lập phương tâm khối. Lúc đó ứng với mỗi quả cầu có 4 chỗ trống, xếp các nguyên tử A vào đây là phù hợp với **hợp thức** A_4C_{60} .

Với cấu trúc thuần túy là C_{60} fuloren không dẫn điện. Pha tạp các nguyên tử vào fuloren, các tính chất vật lý thay đổi rất mạnh. Khả năng pha tạp ở đây rất phong phú so với



Hình 1.18. Xếp các quả cầu phân tử C_{60} theo kiểu lập phương tâm mặt
 (a) - Xếp nguyên tử nặng A vào ba chỗ trống quanh phân tử C_{60}
 ta có cấu trúc A_3C_{60} lập phương tâm mặt (b)



Hình 1.18. Nếu xếp 4 nguyên tử A ứng với một C_{60}
 có được A_4C_{60} cấu trúc lập phương tâm khối (c)

pha tạp vào graphít vì như đã thấy ở trên, chỗ trống trong cấu trúc tinh thể của C_{60} rất to. Thêm các nguyên tử kiềm vào C_{60} , fuleren trở thành dẫn điện. Pha tạp K vào C_{60} có thể có siêu dẫn ở 18K trong lúc đó pha tạp K vào graphít để

có hợp chất xen kẽ KC_{60} , nhiệt độ siêu dẫn chỉ là vài phần mười độ Kelvin. Pha tạp rubidi vào C_{60} có thể đạt nhiệt độ siêu dẫn ở 29K. Nghiên cứu cấu trúc hợp thức K_3C_{60} bằng nhiễu xạ tia X thấy đúng là có cấu trúc lập phương tâm mặt.

Cách pha tạp vào fuloren để có những tính chất đặc biệt mới cũng gợi ý cho những nhà nghiên cứu tìm cách pha tạp vào các vật liệu phân tử hữu cơ vì ở vật liệu này các phân tử rất to và liên kết giữa các phân tử tạo ra vật liệu hữu cơ rắn.

Người ta đã thí nghiệm, cho fuloren hình thành dưới dạng lớp mỏng trên thành thủy tinh của ống nghiệm chân không, sau đấy cho hơi của kim loại kiềm vào. Từ màu sắc ban đầu của C_{60} là màu trong, hơi vàng các nguyên tử kiềm bị hấp thụ, pha tạp vào màng làm cho màng dần dần chuyển sang màu xám rồi có ánh trắng kim loại. Điện trở của màng từ chỗ cực lớn của C_{60} (không dẫn điện) giảm dần dần đến cực tiểu rồi lại tăng lên đến giá trị rất lớn.

Thí dụ khi hơi kiềm là Kali điện trở thấp nhất là $2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ứng với tỉ lệ K pha tạp như ở trường hợp siêu dẫn.

Xét về cấu trúc điện tử và liên kết người ta thấy phân tử C_{60} có ái lực điện tử mạnh còn các nguyên tử kiềm có năng lượng ion hóa thấp nên giả thiết rằng fuloren pha tạp kim loại kiềm là hợp chất ion trong đó điện tử đã hoàn toàn chuyển sang phân tử trung hòa C_{60} (dùng tán xạ Raman đã kiểm nghiệm lại giả thiết trên là đúng). Xét riêng rẽ ra thì phân tử C_{60} tương tự như con nhím chứa 60 điện tử chiếm orbital ra ngoài. Các điện tử π điền đầy theo từng cặp 30 trạng thái năng lượng. Chúng tham gia liên kết giữa các phân tử C_{60} để hình thành fuloren C_{60} . Khi có các nguyên tử kiềm lại gần, điện tử của kim loại kiềm điền đầy một số trạng thái của tinh thể phân tử; nhờ các điện tử này fuloren pha tạp dẫn được điện. Nhưng khi số trạng thái của dải năng

lượng đã được điền đầy, điện tử không tán xạ được, fuloren pha tạp trở thành không dẫn điện.

Tinh thể có đối xứng bậc 5 và giả tinh thể. Lý thuyết cũng như thực tế về cấu trúc tinh thể, cho thấy do tính trật tự tuần hoàn, tinh thể chỉ có thể có các trục đối xứng bậc 1, 2, 3, 4, 6.

Tuy nhiên năm 1984 người ta phát hiện là hợp kim Al_6Mn khi nguội nhanh có cấu trúc, thể hiện ở ảnh nhiễu xạ điện tử là có đối xứng bậc 5. Phân tích ảnh nhiễu xạ thấy ở cấu trúc không phải chỉ có lặp lại một hình năm góc (xếp các hình 5 góc đều nhau không bao giờ kín được mặt phẳng) mà lại có hai hình 5 góc với kích thước các cạnh khác nhau. Tỷ số các cạnh của hai loại hình 5 góc đó là $1,6 \pm 0,02$. Tỷ số này là "tỷ số vàng" trong kiến trúc $(\sqrt{5}-1)/2$.

Nếu lấy hai loại hình thoi có kích thước các cạnh cùng tỷ số vàng đó thì có thể lấp kín không gian được. Người ta gọi đó là **kiểu lợp ngói Penrose**. Cách lợp ngói Penrose được nghiên cứu rộng rãi xem như một cách phủ kín mặt phẳng bằng các ô đơn vị không giống hệt nhau. Cách lợp ngói Penrose này tạo ra những vùng có đối xứng bậc 5.

Sau khi phát hiện đối xứng bậc 5 ở ảnh nhiễu xạ của hợp kim nguội nhanh Al_6Mn , người ta phát hiện ra có đối xứng bậc 8, bậc 10, bậc 12 ở một số hợp kim khác. Mâu thuẫn giữa lý thuyết và thực nghiệm này bắt đầu được giải quyết trên cơ sở lập luận là nhiễu xạ Bragg không nhất thiết đòi hỏi phải có trật tự của chu kỳ tịnh tiến mà có thể chỉ cần trật tự xa của vị trí. Trật tự xa vị trí này có thể đặc trưng bằng một hàm tuần hoàn theo ba chiều.

Theo định nghĩa cổ điển lâu nay, tinh thể phải có trật tự xa của chu kỳ tịnh tiến. Ở đây hợp kim như kiểu Al_6Mn

không có trật tự xa đó mà có trật tự xa về vị trí như kiểu lợp
ngói Penrose. Do đó người ta gọi đây là **giả tinh thể**.

Việc ở giả tinh thể không có trật tự xa tuân hoàn làm
cho nhiều lý thuyết vẫn dùng cho nghiên cứu cấu trúc và
tính chất của vật rắn có trật tự nay không ứng dụng được
cho giả tinh thể. Những khái niệm **motip nguyên tử** hay
chùm thì vẫn còn đối với giả tinh thể nhưng khái niệm về ô
mạng cơ bản thì không còn. Tương tự, những phép tính về
tính chất của điện tử, của dao động ở tinh thể tuân hoàn
trước đây được đơn giản rất nhiều nhờ dùng khái niệm miền
Brillouin nay không áp dụng được đối với giả tinh thể.

Nhưng cũng không thể xem giả tinh thể là một loại
cấu trúc không trật tự, vô định hình. Người ta phải phát
triển lý thuyết dựa trên trật tự xa về vị trí để ứng dụng cho
trường hợp giả tinh thể.

Tài liệu tham khảo

[1] Fizika i khimia tverdovo sastoiania V.O. Postnikov.
Moskva, Metalurgia, 1978.

[2] Metals, ceramics and polymers. Oliver Wyatt, David
Dew- Hughes, Cambridge University, Press.

[3] Amorphous and liquid semiconductor. J.Taus.
Plenum Press - London and New York, 1974.

Chương II

CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VẬT RẮN

Cấu trúc vật rắn có ảnh hưởng quyết định đến nhiều tính chất vật lý của vật rắn. Từ cấu trúc ở đây có thể hiểu ở ý nghĩa vi mô là cách sắp xếp các nguyên tử, phân tử tạo nên vật rắn, cũng có thể hiểu ở ý nghĩa vĩ mô là cấu tạo hạt, biên hạt, các loại sai hỏng v.v...

Khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn vào cỡ $0,3\div 0,5$ nanomet do đó trực tiếp thấy được vị trí các nguyên tử không phải là dễ thực hiện, ngay cả đối với các loại kính hiển vi điện tử tối tân nhất.

Từ đầu thế kỷ này người ta đã nghĩ đến những phương pháp gián tiếp, nổi bật nhất là **phương pháp nhiễu xạ**. Ý tưởng chính của phương pháp này là dùng các loại sóng có bước sóng vào cỡ nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn để kích thích sao cho mỗi nguyên tử của vật rắn trở thành một tâm phát ra sóng thứ cấp. Sự giao thoa của (tia X, tia điện tử, neutron...) các **sóng thứ cấp** này tạo ra **bức tranh nhiễu xạ**: tổng hợp của các sóng thứ cấp có cường độ phân bố mạnh lên theo phương này yếu đi theo phương kia. Biết được sự phân bố cường độ theo các phương này ta có thể tính ngược lại để biết được những đặc điểm của cách sắp xếp các nguyên tử kể cả việc xác định cụ thể vị trí các nguyên tử trong vật rắn. Ưu điểm của phương pháp nhiễu xạ là việc đo đạc phân tích trên ảnh nhiễu xạ có thể tiến hành với độ chính xác cỡ độ, phút góc hoặc vài

phần mười milimet nhưng lại có thể đủ để xác định khoảng cách giữa các nguyên tử chính xác đến phần trăm, phần nghìn nanomet.

Song song với việc sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ, người ta tìm cách quan sát trực tiếp bằng các loại kính hiển vi. Ta biết rằng với bước sóng của ánh sáng trông thấy $\lambda \cong 0,6 \mu\text{m}$ khoảng cách giữa hai điểm gần nhất mà kính hiển vi quang học còn phân biệt được (khả năng phân giải) là vào cỡ $\lambda/2 = 0,3 \mu\text{m}$. Khoảng cách này quá lớn so với khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn (vào cỡ $0,3 \div 0,5$ nanomet). Tuy nhiên với độ phân giải còn thô sơ đó nhiều đặc điểm về cấu trúc vật rắn như kích thước hạt, các đặc điểm của biên hạt, v.v... thậm chí lệch mạng cũng có thể quan sát được. Vấn đề là ở chỗ phải biết cách tạo ra tương phản làm phóng đại ngay ở mẫu các chi tiết để dễ quan sát hơn. Cách phổ biến nhất là tẩm thực chọn lọc.

Cũng cần nói thêm là gần đây giới hạn lý thuyết lâu nay về độ phân giải của hiển vi quang học là $0,3 \mu\text{m}$ đã được vượt qua nhờ dùng một kỹ thuật mới, đó là kính hiển vi quang học trường gần.

Từ năm 1930 sau khi biết được tính chất sóng của các vi hạt $\lambda = h/mv$ người ta đã dùng bước sóng ngắn hơn nhiều so với bước sóng của ánh sáng để tăng năng suất phân giải.

Các kính hiển vi điện tử (truyền qua) ra đời với những nguyên tắc phóng đại dùng thấu kính như ở hiển vi quang học. Sóng của tia điện tử, thí dụ với điện tử được tăng tốc bằng điện thế 100 kV có bước sóng cỡ 0,004 nm. Bước sóng đó hàng nghìn lần nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử do đó về nguyên tắc không bị giới hạn về bước sóng như ở hiển vi quang học. Tuy nhiên việc chế tạo một

cách hoàn chỉnh các thấu kính cho tia điện tử còn có nhiều vấn đề phải khắc phục, mẫu nghiên cứu phải thật mỏng để tia điện tử xuyên qua được ... là những vấn đề làm cho phương pháp hiển vi điện tử truyền qua tuy là một bước tiến rất lớn trên con đường tìm hiểu cấu trúc vật rắn nhưng trực tiếp nhìn được các nguyên tử vẫn là số ít trường hợp hiếm hoi.

Vào cỡ những năm 60 bắt đầu phổ biến một loại hiển vi điện tử mới: **hiển vi điện tử quét**, không phóng đại bằng hệ thống các thấu kính như ở hiển vi điện tử truyền qua hoặc hiển vi quang học. Cách phóng đại mới này dựa theo nguyên lý thay đổi biên độ quét và tạo ảnh dựa vào việc thu các điện tử, các tín hiệu thoát ra từ mặt mẫu khi có chùm điện tử chiếu tới. Kính hiển vi điện tử quét cho thấy nhiều loại ảnh trên bề mặt vật rắn, có độ phóng đại đến hàng trăm nghìn lần, độ sâu rất lớn.

Nhờ đó ta thấy thêm nhiều chi tiết mới về cấu trúc trên bề mặt vật rắn, tuy nhiên chưa đến mức thấy được từng nguyên tử.

Cho đến năm 1982 khi mà **kính hiển vi tunen (STM)** ra đời được giải thưởng Nobel về Vật lý, việc thấy được từng nguyên tử trên bề mặt vật rắn mới được thực hiện tương đối dễ dàng. Cách thực hiện quét rất tinh vi: một mũi nhọn trên bề mặt mẫu nhờ sử dụng hiệu ứng áp điện và theo dõi tín hiệu (dòng điện, lực..) tạo ra giữa mũi nhọn và mặt mẫu để tạo ảnh được phát triển nhanh chóng, tạo ra một thế hệ kính hiển vi mới. Đó là **hiển vi lực nguyên tử (AFM)**, **hiển vi lực từ (MFM)**, **hiển vi lực tĩnh điện**, **hiển vi lực ma sát v.v...** Nhờ đó không những thấy được cấu trúc bề mặt tinh vi đến mức rõ vị trí từng nguyên tử, từng nút khuyết, mà còn có thể thấy được cả cấu trúc đômen từ, đômen điện...

Đây là một bước tiến rất lớn của phương pháp hiển vi, tuy nhiên chưa nhìn sâu được cách sắp xếp nguyên tử ở các lớp dưới bề mặt.

Nhiều yêu cầu rất mới trong công nghệ hiện đại lại yêu cầu quan tâm tìm hiểu cấu trúc, thành phần của các lớp rất mỏng gần bề mặt.

Vật lý đã tạo ra nhiều phương pháp phân tích mới đáp ứng những yêu cầu này.

Người ta dùng sóng, hoặc hạt chiếu vào mẫu để kích thích sóng hoặc hạt thoát ra từ mẫu.

Phân tích kỹ bước sóng hoặc năng lượng hạt chiếu vào và phổ năng lượng hoặc bước sóng của các sóng và hạt thoát ra có thể biết được loại nguyên tử, cách sắp xếp của chúng ở vài ba lớp hoặc vài chục lớp trên bề mặt. Lại có thể dùng các ion khí trơ bắn phá vào mẫu để mài mòn dần từng lớp nguyên tử trên bề mặt và lần lượt phân tích để biết những thay đổi về cấu trúc, thành phần theo độ sâu tính theo từng lớp nguyên tử một.

I. CÁC PHƯƠNG PHÁP NHIỀU XẠ

1. Nhiều xạ tia X

Tia X được sử dụng sớm và phổ biến nhất để nghiên cứu cấu trúc vật rắn bằng phương pháp nhiễu xạ. Đó là vì dễ có được tia X với bước sóng λ ngắn nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn, giá trị bước sóng xác định được rất chính xác.

Thí dụ: dùng ống phát tia X với anot là Cu, có được tia X với các bước sóng:

$$\lambda K\alpha_1 = 1,544390 \text{ \AA}$$

$$\lambda K\alpha_2 = 1,540563 \text{ \AA}$$

$$\lambda K\alpha_\beta = 1,39217 \text{ \AA}$$

Tùy theo độ chính xác cần thiết có thể dùng lá mỏng Ni để loại bỏ tia λK_{β} xem như chỉ còn lại một tia λK_{α} .

$$\lambda K_{\alpha} = (2 \lambda K_{\alpha_1} + \lambda K_{\alpha_2}) / 3 = 1,54 \text{ \AA}$$

Cũng có thể dùng đơn tinh thể để lọc loại bỏ cả λK_{β} và λK_{α_2} chỉ còn λK_{α_1} .

Muốn có tia X với bước sóng ngắn hơn bước sóng đặc trưng của Cu ta có thể dùng ống phát với anôt là Ag, Mo...; còn muốn có bước sóng dài hơn có thể dùng ống phát với anôt là Fe, Ni, Co, Cr,...

Chiếu tia X vào vật rắn là chùm sóng điện từ có vectơ điện trường E dao động rất nhanh (tần số cỡ 10^{18}sec^{-1}). Điện trường biến thiên này làm cho điện tử của nguyên tử dao động và phát ra sóng điện từ thứ cấp cùng tần số.

Hạt nhân có khối lượng quá lớn so với điện tử nên dao động không đáng kể. Kết quả là mỗi nguyên tử trở thành một tập hợp điện tử bị dao động, là một tâm phát ra sóng điện từ thứ cấp.

Tùy theo loại nguyên tử và cách sắp xếp của chúng trong vật rắn mỗi sóng thứ cấp phát ra từ một nguyên tử gửi đi theo một phương nào đó sẽ có biên độ và pha xác định. Trường hợp vật rắn có cấu trúc tinh thể do cách sắp xếp tuần hoàn rất chặt chẽ của các nguyên tử nên có những phương mà các sóng thứ cấp cùng pha, cường độ của tổng hợp các sóng thứ cấp cực đại, đó là **phương nhiễu xạ cực đại**. Lý thuyết động học cho thấy cường độ tia nhiễu xạ ứng với mặt (hkl) là:

$$I_{hkl} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^4 2\theta}{2 \sin 2\theta} F_{hkl}^2 A(\mu, \theta) e^{-2M V} \quad (2.1)$$

Trong đó:

I_0 : cường độ tia X tới

e, m : điện tích và khối lượng điện tử

θ : góc giữa tia tới cũng như tia phản xạ đối với mặt (hkl) .

$A(\mu, \theta)$: thừa số do ảnh hưởng của hệ số hấp thụ.

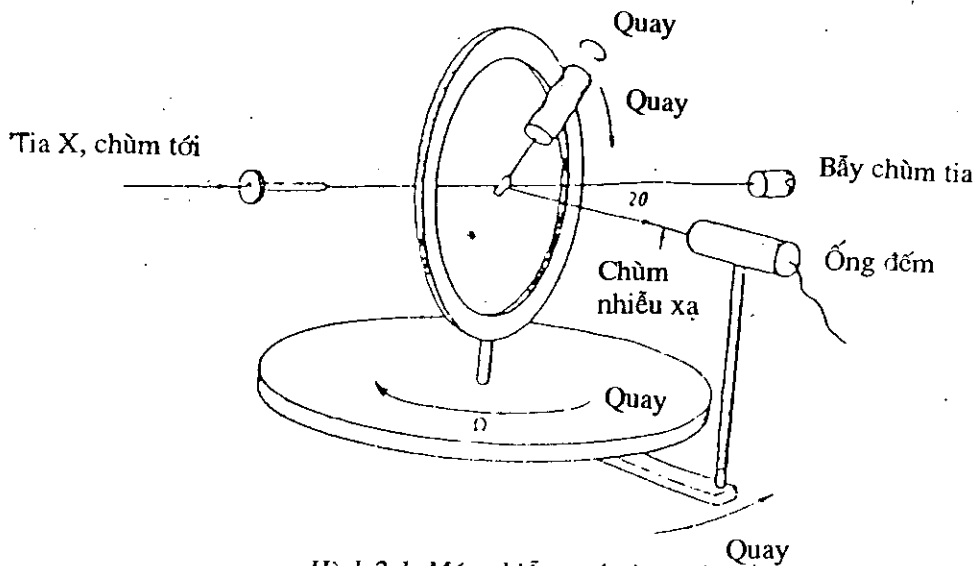
e^{-2M} : thừa số do chuyển động nhiệt của các nguyên tử.

$$F_{hkl} : \sum f_m \exp [i2\pi (\rho_{1m}h + \rho_{2m}k + \rho_{3m}l)] \quad (2.2)$$

là thừa số cấu trúc trong đó f_m là khả năng tán xạ của nguyên tử ở vị trí xác định bởi các tọa độ tương đối $\rho_{1m}, \rho_{2m}, \rho_{3m}$.

Từ điều kiện nhiễu xạ cực đại có thể suy ra định luật Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$



Hình 2.1. Máy nhiễu xạ 4 vòng tròn

Rất nhiều bài toán về phân tích cấu trúc được giải quyết theo công thức này vì thực nghiệm với các máy nhiễu xạ theo phương pháp bột có thể tìm được các góc θ ứng với

cực đại nhiều xạ và vì λ biết được rất chính xác nên có thể tính d_{hkl} , từ đó tìm ra kiểu ô mạng, thông số ô mạng, xác định pha...

Bài tính cơ bản của phân tích cấu trúc là xác định cụ thể vị trí của các nguyên tử trong ô mạng.

Người ta dùng máy nhiễu xạ cho đơn tinh thể (máy nhiễu xạ 4 vòng tròn) để xác định cường độ I_{hkl} rồi từ đó tính ra $F^2(hkl)$.

Nếu biết được $F(hkl)$ thì bằng cách biến đổi Fourier có thể tìm được phân bố mật độ điện tử trong không gian ô mạng:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.4)$$

Biết được phân bố mật độ điện tử là biết được cách sắp xếp các nguyên tử trong ô mạng đó là mục tiêu cuối cùng của bài toán phân tích cấu trúc tinh thể.

Tuy nhiên bài toán này gặp khó khăn rất cơ bản là thực nghiệm chỉ đo được cường độ nên chỉ xác định được giá trị của $F^2(hkl)$ tức là $|F(hkl)|$. Còn về pha tức là về dấu của $F(hkl)$ thì không biết được.

Trước đây bài toán này phải giải quyết theo lối mò mẫm (thử và sai), hoặc dùng **hàm Patterson**, có khi việc xác định được một cấu trúc mới phải tốn đến hàng tháng, thậm chí hàng năm. Ngày nay với các máy tính mạnh, có thể giải quyết vấn đề trên trong vài giờ.

Cường độ tia nhiễu xạ vừa trình bày trên (công thức 2.1) là kết quả của việc tính toán theo thuyết động học nhiễu xạ. Đối với những tinh thể thông thường thực nghiệm chứng tỏ rằng lý thuyết này rất đúng. Nhưng đối với những tinh thể rất hoàn chỉnh cường độ tia nhiễu xạ rất yếu so với lý thuyết động học nói trên.

Nguyên nhân là do lý thuyết động học không chú ý đến tương tác giữa tia sơ cấp và tia thứ cấp tức là tia do sóng tán xạ từ các nguyên tử. Khi tinh thể thật hoàn chỉnh thì tương tác này rất đáng kể, đặc biệt là gây ra các **hiệu ứng tắt**. Các hiệu ứng này làm cho cường độ tia X đi vào tinh thể hoàn chỉnh yếu đi rất nhiều.

Lý thuyết nhiễu xạ có chú ý đến tương tác giữa tia sơ cấp và tia thứ cấp gọi là **lý thuyết động lực học nhiễu xạ**.

Người ta lợi dụng sự khác nhau về cường độ tia X nhiễu xạ tính theo lý thuyết động học (đúng cho tinh thể thông thường) và cường độ tia X tính theo lý thuyết động lực học (đúng cho tinh thể hoàn chỉnh) để phát triển phương pháp chụp ảnh sai hỏng về cấu trúc. Đó là **phương pháp tôpôronghen**. Ý tưởng chủ đạo của phương pháp này là ở chỗ có sai hỏng cường độ tia nhiễu xạ mạnh vì theo đúng lý thuyết động học, ở chỗ hoàn chỉnh cường độ tia nhiễu xạ lại yếu. Sự chênh lệch về cường độ đó tạo ra tương phản nhờ đó ở ảnh hứng chụp các tia nhiễu xạ ta thấy được những chỗ có sai hỏng, thí dụ **đường lệch mạng, sai hỏng xếp...**

2. Nhiễu xạ điện tử và nhiễu xạ neutron

Điện tử được tăng tốc bằng điện thế V có được vận tốc v tương ứng với sóng De Broglie (Đơ Broi) với bước sóng:

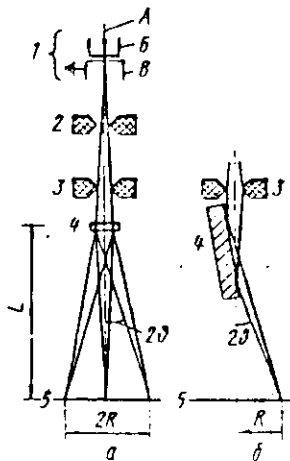
$$\lambda = h/mv$$

Sóng điện tử bị tán xạ mạnh khi đi vào trường thế biến thiên đột ngột do mây điện tử mang điện tích âm và hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương. Mỗi nguyên tử cũng trở thành một tâm tán xạ sóng điện tử và bài toán nhiễu xạ điện tử đối với vật rắn được giải quyết tương tự như trường hợp nhiễu xạ tia X.

Tuy nhiên nhiễu xạ tia điện tử có những đặc điểm rất

thích hợp cho việc nghiên cứu cấu trúc của màng mỏng, lớp mỏng.

Trước hết cường độ nhiễu xạ tia điện tử rất mạnh, hàng vạn lần lớn hơn so với tia X. Vì vậy chỉ cần một lớp mỏng vật rắn chừng vài nanomet, bức tranh nhiễu xạ đã khá rõ và trực tiếp quan sát được trên màn huỳnh quang. Nhờ đó có thể nhanh chóng ghi được hình ảnh nhiễu xạ (độ vài giây), có thể theo dõi quá trình thay đổi cấu trúc, thí dụ, khi nung nóng, làm lạnh.

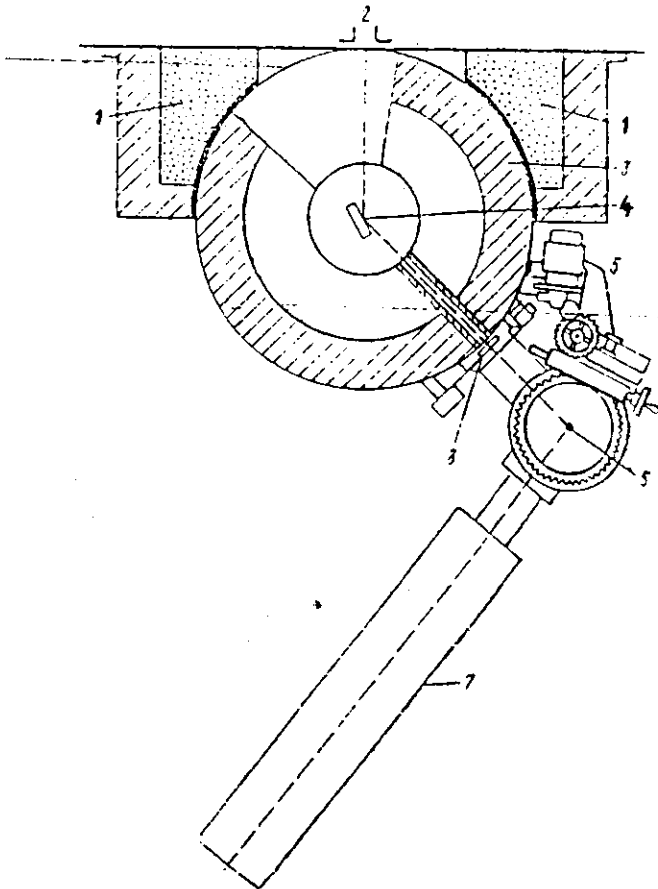


Hình 2.2. Nhiễu xạ điện tử

1. Súng điện tử 2, 3. Thấu kính điện tử (tập trung tia điện tử);
4. Mẫu; 5. Ảnh nhiễu xạ; a. Nhiễu xạ truyền qua; b. Nhiễu xạ phản xạ

Đặc điểm thứ hai là bước sóng λ của điện tử thay đổi được dễ dàng bằng cách thay đổi điện thế tăng tốc V. Ta có $\lambda = h/mv \approx 12,236/\sqrt{V}$ với điện thế tăng tốc 200V bước sóng λ vào cỡ 1 Å thường hay dùng ở **nhiễu xạ điện tử chậm** (LEED - Low Energy Electron Diffracton) để tìm hiểu cấu trúc của một số lớp nguyên tử trên bề mặt vật rắn.

Khi dùng điện thế tăng tốc cao V , cỡ 100 kV, bước sóng λ vào cỡ 0,04 Å rất thích hợp cho việc nghiên cứu cấu trúc màng mỏng. Một mặt là vì năng lượng điện tử rất lớn, tia điện tử đi xuyên qua được màng mỏng để cho ảnh nhiễu



Hình 2.3. Nhiễu xạ neutron

1. Cửa sổ ở lò phản ứng; 2. Chùm neutron nhiệt; 3. Chì bảo vệ; 4. Đơn tinh thể lọc sắc; 5. Bộ phận điều khiển quay và đo góc; 6. Mẫu nghiên cứu; 7. Ống đếm neutron; 8. Lá chắn để đóng, mở chùm neutron

xạ truyền qua, một mặt vì λ nhỏ nên bán kính $1/\lambda$ của **mặt cầu Ewald** rất lớn so với khoảng cách giữa các nút mạng nghịch. Ảnh nhiễu xạ điện tử thực tế là ảnh phóng đại của mặt mạng nghịch. Đây là lĩnh vực **nhiều xạ điện tử năng lượng cao** (HEED - High Energy Electron Diffraction) rất hay được dùng kết hợp với phương pháp **hiển vi điện tử truyền qua** (TEM - Transmission Electron Microscopy) đặc biệt là phương pháp **vi nhiễu xạ** (Micro Diffraction hay SAD - Selected Area Diffraction).

Notron là hạt không mang điện, khối lượng lớn, khả năng xuyên sâu mạnh. Notron bị tán xạ bởi hạt nhân nguyên tử, không bị tán xạ bởi điện tử. Tuy nhiên notron có momen từ riêng nên có thể bị tán xạ bởi vỏ điện tử của nguyên tử nếu vỏ điện tử của nguyên tử có momen từ riêng. Người ta lợi dụng điều này để thực hiện nhiễu xạ notron để xác định cấu trúc từ của vật rắn. Để thực hiện nhiễu xạ notron phải có chùm notron mạnh và đơn sắc. Muốn vậy có thể dùng notron nhiệt ở lò phản ứng và lọc sắc nhờ đơn tinh thể chì hoặc graphit. Chùm notron thường có cường độ vào cỡ 10^4 notron/cm².sec và bước sóng $\lambda = h/mv$ vào cỡ 1Å.

3. Phân tích cấu trúc vô định hình bằng phương pháp nhiễu xạ

Phương pháp nhiễu xạ cho phép xác định **hàm phân bố nguyên tử xuyên tâm ARDF** cũng như **hàm vi phân phân bố xuyên tâm DARDF**. Cơ sở tính toán như sau:

Lấy một nguyên tử làm gốc, khi chiếu tia X có bước sóng λ vào nguyên tử m cách gốc \vec{r}_m thì nguyên tử sẽ gửi đi theo phương \vec{s} sóng tán xạ

$$f_m \exp 2\pi i/\lambda [\vec{r}_m \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)] \quad (2.5)$$

Cường độ sóng tổng hợp do N nguyên tử trong thể tích

V tán xạ gửi đi theo phương \bar{s} là:

$$\begin{aligned}
 I(\bar{s}) &= \sum_m \sum_n f_m f_n \exp \frac{-2\pi i}{\lambda} [(\bar{r}_m - \bar{r}_n) \cdot (\bar{s} - \bar{s}_o)] \\
 &= \langle f_m f_n \rangle \left\{ N + \sum_{m \neq n} \sum_{m \neq n} \exp \frac{-2\pi i}{\lambda} [(\bar{r}_m - \bar{r}_n) \cdot (\bar{s} - \bar{s}_o)] \right\} \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Để tính $I(\bar{s})$ phải lấy trung bình của hàm trong tổng kép. Xác suất để nguyên tử m ở dV_m đồng thời nguyên tử n ở dV_n là $W(\bar{r}) \cdot (dV_m/V_o) \cdot (dV_n/V_o)$.

Vậy:

$$\begin{aligned}
 &\langle \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} [(\bar{r}_m - \bar{r}_n) \cdot (\bar{s} - \bar{s}_o)] \right] \rangle = \\
 &= \int_V \int_V W(\bar{r}_{mn}) \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} [(\bar{s} - \bar{s}_o) \cdot (\bar{r}_m - \bar{r}_n) \frac{dV_m}{V} \frac{dV_n}{V}] \right] \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Trong tổng kép với $m \neq n$ có tất cả $N^2 - N$ số hạng với giá trị trung bình như (2.7) (vì đã có N số hạng $m = n$, $r_m - r_n = 0$) vậy

$$I(\bar{s}) = \langle f_m f_n \rangle \{ N + N(N-1) \int_V \int_V W(\bar{r}_{mn}) \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_o) \cdot (\bar{r}_m - \bar{r}_n) \frac{dV_m}{V} \frac{dV_n}{V} \right]$$

Thay $(\bar{r}_{mn}) = 1 - [1 - W(\bar{r}_m)]$ ta có:

$$\begin{aligned}
 I(\bar{s}) &= \langle f_m f_n \rangle N \left\{ 1 + (N-1) \int_V \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_o) \cdot \bar{r}_n \frac{dV_n}{V} \right] \right. \\
 &\times \int_V \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_o) \cdot \bar{r}_m \frac{dV_m}{V} - (N-1) \int_V \int_V -(N-1) \right. \\
 &\left. \left. \int_V \int_V [1 - W(\bar{r}_{mn})] \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_o) \cdot (\bar{r}_m - \bar{r}_n) \right] \frac{dV_m}{V} \frac{dV_n}{V} \right] \right\} \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Trường hợp xét các nguyên tử tán xạ đều như nhau ta có $\langle f_m f_n \rangle = f^2$. Số hạng thứ nhất Nf^2 cho cường độ biến thiên đều, người ta gọi là **phông Laue**, có thể loại bỏ. Số hạng thứ hai qua tính toán chỉ cho giá trị biến thiên đáng kể ở góc rất nhỏ gần tâm nhiễu xạ, trong trường hợp thông thường khó đo được vì gần trùng với phương của tia X tới nên có thể không để ý tới (trừ trường hợp sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ góc nhỏ). Vậy còn lại số hạng thứ ba

$$I(\bar{s}) = f^2 \{N-1\} \int_V \int_V [1 - W(\bar{r}_{mn})] \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_0) (\bar{r}_m - \bar{r}_n) \right] \frac{dV_m}{V} \frac{dV_n}{V} \quad (2.9)$$

Xem vật vô định hình như hình cầu bán kính R vì

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\bar{s} - \bar{s}_0) \bar{r} = \frac{4\pi r \sin\theta \cdot \cos\alpha}{\lambda}, \quad \alpha \text{ là góc giữa } (\bar{s} - \bar{s}_0) \text{ và } \bar{r},$$

đặt $M = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ ta có:

$$I(\bar{s}) = N f^2 \left\{ 1 - (N-1) \frac{4\pi}{V} \int_0^R [1 - W(\bar{r}_{mn})] r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right. \quad (2.10)$$

Ở những khoảng cách R lớn, V ($r_{mn} = 1$ do đó phép lấy tích phân từ 0 đến R có thể thay bằng từ 0 đến ∞ hơn nữa $N \gg 1$ ta có:

$$\frac{I(s)}{N f^2} = 1 + 4\pi \int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0] r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \quad (2.11)$$

trong đó $NW(r) = \rho(r)$ là mật độ của nguyên tử ở r nhỏ và $\frac{N}{V} = \rho_0$ mật độ trung bình (r lớn).

Cuối cùng có: $\left(\frac{I(s)}{N f^2} - 1 \right) \mu = 4\pi \int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0] \cdot \sin \mu r dr \quad (2.12)$

Dùng biến đổi Fourier được:

$$4\pi [\rho(r) - \rho_0] r^2 = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \mu \sin \mu r d\mu \quad (2.13)$$

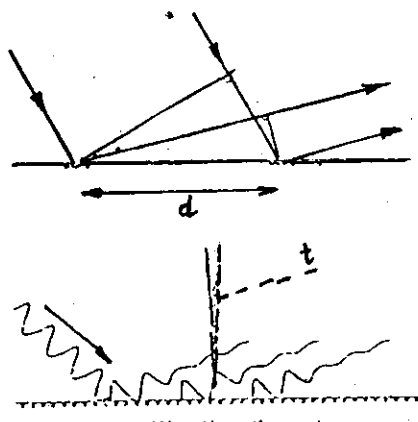
Như vậy từ thực nghiệm có đường $I(\bar{s})$, tìm cách chuẩn hóa để $I(\bar{s})$ và Nf^2 đo bằng cùng đơn vị, ta có thể tính ra được hàm vi phân phân bố nguyên tử xuyên tâm DARDF của vật vô định hình (2.13).

II. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HIỂN VI

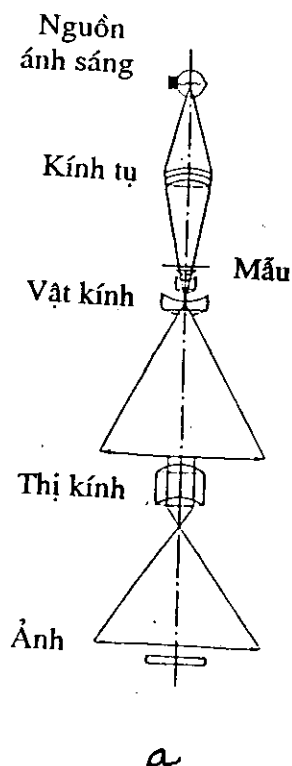
1. Hiển vi quang học

Kính hiển vi quang học dùng ánh sáng chiếu vào mẫu và hệ các thấu kính (vật kính và thị kính) để phóng đại (hình 2.5a). Theo lý luận của Abbé năng suất phân giải của kính hiển vi quang học bị giới hạn bởi hiện tượng nhiễu xạ. Bước sóng trung bình của ánh sáng là $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ nên khả năng phân giải tốt nhất cũng vào cỡ $(\lambda/2) = 0,25 \mu\text{m}$.

Có thể sử dụng hiển vi quang học để gián tiếp biết được một số đặc điểm của cấu trúc vật rắn. Thí dụ phương



Hình 2.4. Nguyên lý làm việc của hiển vi quang học quét trường gần
Mũi nhọn t dao động trong trường gần bề mặt mẫu



Hình 2.5. Kính hiển vi quang học (a)

• Việc phóng đại chủ yếu là do vật kính và kính phóng (thị kính)

pháp hay dùng trong kim loại là khảo sát **tổ chức hạt**. Mẫu kim loại được mài nhẵn và dùng một dung dịch hóa chất thích hợp để **tẩm thực**. Tốc độ ăn mòn hóa học ở **biên giới hạt** nhanh hơn ở bên trong hạt vì ở biên giới hạt có nhiều sai hỏng. Phép tẩm thực đã khoét sâu biên giới hạt, như vậy là vừa khuếch đại vừa tạo ra tương phản cho phép quan sát được bằng **hiển vi kim loại**. Tương tự nếu tẩm thực mặt ngoài của một tinh thể tương đối hoàn chỉnh thì chỗ có đường lệch mạng đi ra là chỗ có sai hỏng, tốc độ ăn mòn hóa học nhanh hơn. Dung dịch tẩm thực sẽ đào sâu chỗ có

lệch mạng thành một cái hố, kích thước có thể đến trên micromet, nhờ đó có thể quan sát bằng hiển vi quang học.

Tất nhiên khả năng quan sát cấu trúc vật rắn bằng kính hiển vi quang học là hạn chế.

Gần đây người ta đã chế tạo được loại kính hiển vi dùng ánh sáng thường nhưng năng suất phân giải nhỏ đến $0.015 \mu\text{m}$, tức là không bị giới hạn bởi lý thuyết Abbé. Đây là loại **kính hiển vi quang học quét trường gần** (SNOM - Scanning Near Field Optical Microscope) làm việc theo nguyên lý như sau: Khi ta quan sát một vật có cấu trúc tuần hoàn (vải the, bề mặt đĩa CD, cách tử...) ta quan sát được các tia nhiễu xạ theo những phương khác với phương của tia tới hay tia phản xạ thông thường. Với những chi tiết trên bề mặt mẫu có chu kỳ hơi lớn hơn một nửa bước sóng của ánh sáng tới thì khi chiếu rất nghiêng vào mẫu (chiếu là) tia nhiễu xạ đi ra cũng nghiêng gần sát bề mặt mẫu. Nếu chu kỳ tuần hoàn nhỏ hơn một nửa bước sóng, không còn tia nhiễu xạ ra khỏi mặt mẫu nữa. Sóng điện từ vẫn có nhưng dừng lại ở gần bề mặt, không lan truyền được. Vậy nếu muốn biết được thông tin về những chi tiết nhỏ hơn nửa bước sóng phải quét và thăm dò trường điện từ ở rất gần bề mặt mẫu. Vì vậy mà gọi là kính hiển vi quang học quét trường gần. Người ta làm một mũi nhọn kim loại rất tế vi và cho dao động rất gần bề mặt mẫu với biên độ cỡ vài phần trăm micromet. Mũi nhọn có **bán kính chính khúc** cỡ $0.015 \mu\text{m}$, có vai trò là một vật dẫn; trong trường điện từ vật dẫn dao động sẽ phát ra bức xạ điện từ, biến thiên của bức xạ này phụ thuộc vào cấu trúc của trường điện từ trên bề mặt mẫu. Sóng điện từ phát sinh do mũi nhọn dao động được một vật kính thu lại và được dẫn đến detector, được khuếch đại và xử lý để cho ta giá trị về độ phản xạ ở từng điểm. Việc tạo ảnh phóng đại thực hiện bằng phương pháp

quét. Làm việc theo chế độ phản xạ, ta có được ảnh của những chi tiết nhỏ hơn phân trăm micromet thí dụ những bậc thang rất tinh vi hình thành trong quá trình mọc tinh thể, những chỗ lõm vì thiếu các cụm nguyên tử, phân tử v.v...

Có thể dùng tia sáng từ laser khí CO_2 với bước sóng $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ để chiếu vào mẫu thay thế cho các nguồn sáng thường.

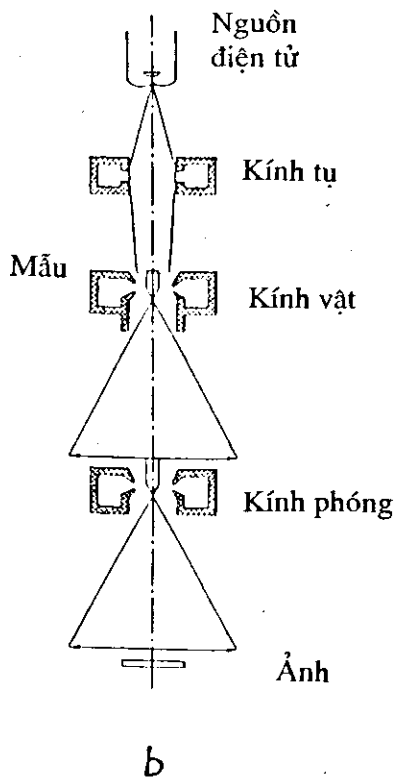
2. Hiển vi điện tử truyền qua

Kính hiển vi điện tử đầu tiên ra đời thuộc loại **kính hiển vi điện tử truyền qua** (TEM - Transmission Electron Microscope) làm việc theo nguyên tắc phóng đại nhờ các thấu kính, tương tự như ở hiển vi quang học (hình 2.3b). Ở đây ánh sáng được thay thế bằng tia điện tử có bước sóng rất ngắn vào cỡ $0,05\text{\AA}$ và thấu kính cho tia điện tử thường là thấu kính điện từ có tiêu cự f thay đổi được.

Hiện nay năng suất phân giải của kính hiển vi điện tử truyền qua không phải bị giới hạn vì bước sóng sử dụng mà là vì chất lượng các thấu kính. Loại tốt hiện nay có năng suất phân giải vào cỡ $2+3 \text{\AA}$.

Như vậy năng suất phân giải của hiển vi điện tử truyền qua xấp xỉ bằng khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn. Tuy nhiên trực tiếp nhìn thấy được vị trí từng nguyên tử vẫn khó khăn.

Một nhược điểm rất cơ bản của phương pháp hiển vi điện tử truyền qua là mẫu nghiên cứu phải là lát cực mỏng (dưới $0,1 \mu\text{m}$) nhưng lại phải đủ dày để tồn tại được ở dạng rắn, ít nhất cũng phải là vài chục, vài trăm lớp nguyên tử. Như vậy ứng với những điểm trên ảnh hiển vi điện tử truyền qua là những cột nguyên tử trên mẫu (chiều cao của cột

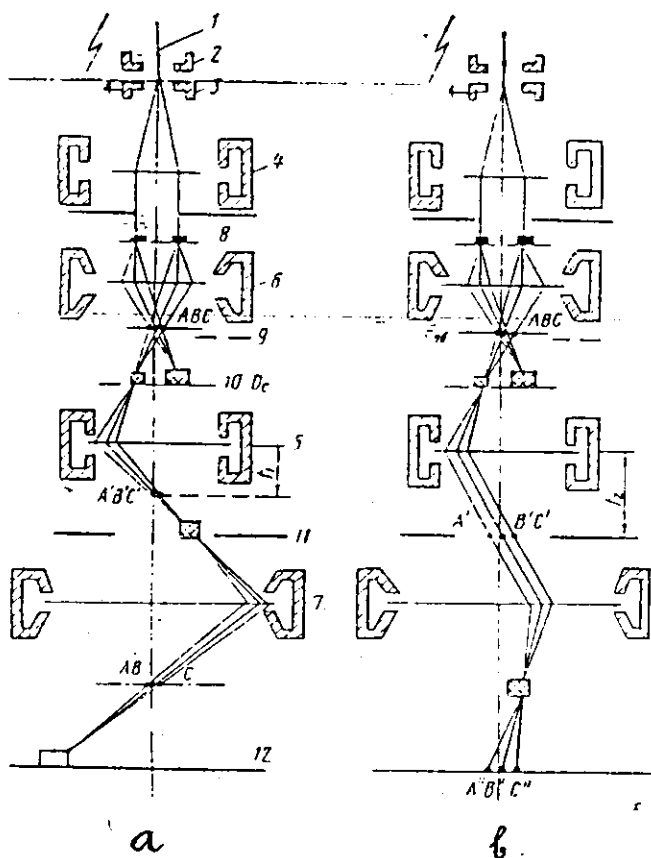


Hình 2.5. Kính hiển vi điện tử truyền qua (b)

Việc phóng đại chủ yếu là do vật kính và kính phóng (thị kính)

nguyên tử là chiều dày của mẫu). Việc quan sát được nhiều chi tiết của cấu trúc vật rắn như lệch mạng, sai hỏng v.v... được giải thích theo cơ chế tương phản nhiễu xạ chứ không phải theo cơ chế tương phản tán xạ thông thường.

Một ưu điểm rất quan trọng của hiển vi điện tử truyền qua là có thể dễ dàng điều chỉnh để thấy được cả ảnh hiển vi và ảnh nhiễu xạ của mẫu, nhờ đó mà phối hợp biết được nhiều thông tin về cấu trúc, cách sắp xếp các nguyên tử của mẫu. Đó là vì khi chiếu một chùm điện tử vào mẫu, sau vật kính luôn luôn ta có hai ảnh (hình 2.4): ảnh hiển vi ở mặt



Hình 2.6. Ảnh hiển vi (a) và ảnh nhiễu xạ (b) ở hiển vi điện tử truyền qua

- 1, 2, 3. Súng điện tử; 4. Kính tụ; 5. Kính phóng thứ nhất (trung gian);
6. Kính vật; 7. Kính phóng thứ hai (cuối)

phẳng ảnh của thấu kính (theo quy tắc $1/p + 1/p' = 1/f$) còn ở mặt tiêu của vật kính ta có ảnh nhiễu xạ (theo quy tắc tia song song tập trung về tiêu điểm). Vì đối với thấu kính điện tử có thể dễ dàng điều khiển để thay đổi tiêu cự f (bằng

cách thay đổi dòng điện kích thích thấu kính) nên có thể thay đổi tiêu cự của thấu kính thứ hai sau vật kính (kính phóng) để trên màn hình có ảnh hiển vi hoặc ảnh nhiễu xạ. Hơn nữa có thể dùng diaphragm đặt ở vị trí thích hợp để thực tế là che bớt mẫu, chỉ chọn lọc một diện tích cỡ $1 \mu\text{m}^2$ để tạo ảnh nhiễu xạ. Đó là **phương pháp vi nhiễu xạ**, vô cùng có lợi trong việc tìm hiểu chi tiết cấu trúc.

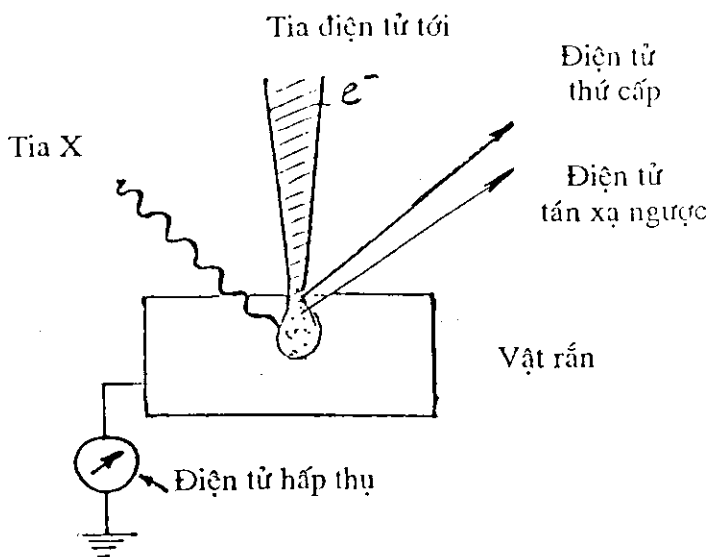
Sau vật kính có hai loại ảnh của vật mẫu S: ảnh nhiễu xạ ABC và ảnh hiển vi I0. Trường hợp (a) cả hai kính phóng cho ảnh phóng đại 12 của ảnh hiển vi I0 (hình 2.6).

Trường hợp b cả hai kính phóng cho ảnh phóng đại A"B"C" của ảnh nhiễu xạ AB - Dựa diaphragm 9 vào có thể chọn lọc để có ảnh nhiễu xạ của một diện tích nhỏ trên mẫu, tức là thực hiện vi nhiễu xạ (hình 2.6).

3. Hiển vi điện tử quét

Vào khoảng những năm 60, bắt đầu phổ biến **kính hiển vi điện tử quét**. Việc phóng đại ở đây không dựa vào nguyên tắc dùng các thấu kính như ở hiển vi quang học hoặc hiển vi điện tử truyền qua. Cách tạo ảnh phóng đại theo phương pháp quét thực hiện như sau (hình 2.7 và hình 2.8).

Người ta tạo ra một chùm tia điện tử rất mảnh và điều khiển để chùm tia này quét theo hàng theo cột trên một diện tích rất nhỏ trên bề mặt mẫu nghiên cứu (kích thước d , hình 2.8). Chùm điện tử khi chiếu vào mẫu kích thích làm cho từ mẫu thoát ra điện tử thứ cấp, điện tử tán xạ ngược, tia X v.v... Mỗi loại điện tử, tia X từ mẫu thoát ra mang một thông tin về mẫu phản ánh một tính chất nào đó ở chỗ tia điện tử tới đập vào mẫu. Thí dụ khi điện tử tới chiếu vào chỗ lõm trên mẫu thì điện tử thứ cấp thoát ra nhiều hơn khi chiếu vào chỗ lồi. Vậy căn cứ vào điện tử thứ cấp thoát ra



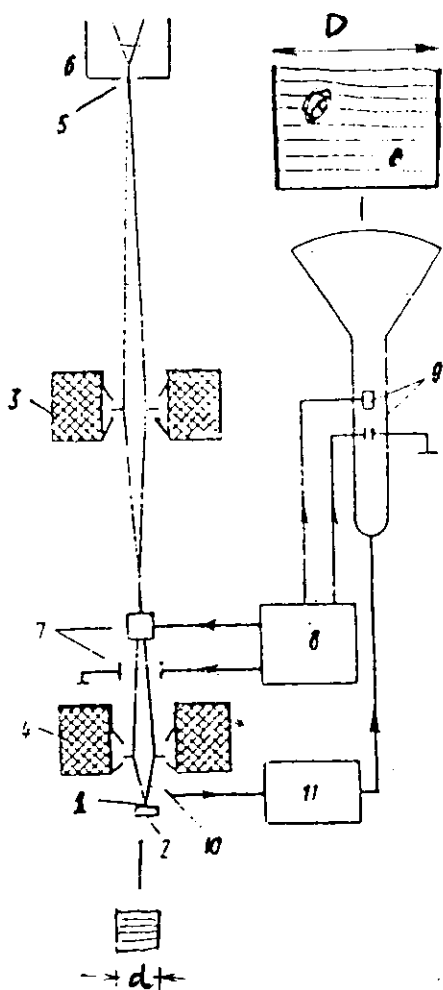
Hình 2.7. Tương tác của chùm tia điện tử với vật rắn

hiều hay ít, ta có thể biết được ở mẫu lỗi hay lõm. Người ta tạo ảnh bằng cách dùng một ống tia điện tử (CRT) cho tia điện tử ở ống tia này quét trên màn hình một cách rất đồng bộ với tia điện tử quét trên mẫu. Nếu dùng detector thu điện tử thứ cấp từ mẫu thoát ra, khuếch đại lên để điều khiển độ mạnh yếu của tia điện tử quét trên màn hình thì kết quả là trên màn hình ta thấy những chỗ sáng tối ứng với chỗ lỗi lõm trên bề mặt mẫu. Khi biên độ quét trên màn hình là D (hình 2.8), độ phóng đại của ảnh sẽ là:

$$M = D/d$$

Thực tế có thể thay đổi độ phóng đại bằng cách thay đổi biên độ quét trên mẫu từ cỡ milimet đến cỡ micromet, độ phóng đại thay đổi từ vài chục lần đến hàng trăm nghìn lần.

Năng suất phân giải của kính hiển vi điện tử quét bị



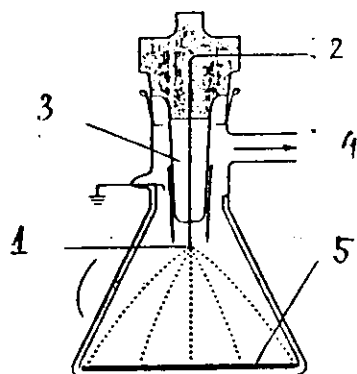
Hình 2.8. Nguyên lý hoạt động của hiển vi điện tử quét

1. Chùm tia điện tử quét trên mẫu; 2. Mẫu; 3. Kính tụ;
4. Kính vật; 5,6. Nguồn phát điện tử;
7. Cuộn quét tia điện tử trên mẫu; 8. Bộ phát quét;
9. Cuộn quét tia điện tử ở CRT; 10. Detector; 11. Khuếch đại

giới hạn bởi kích thước của chùm tia điện tử chiếu vào mẫu. Phải đảm bảo cho số điện tử N chiếu vào mẫu trong một đơn vị thời gian không quá ít để cho số tín hiệu/tiếng ồn $\sim \sqrt{N}$ không quá nhỏ, độ nhiễu ở ảnh chấp nhận được. Hiện nay nếu dùng nguồn điện tử thông thường (sợi đốt vonfram) thì năng suất phân giải của hiển vi điện tử quét là vào cỡ 5-7 nanomet. Muốn năng suất phân giải cao hơn phải dùng các nguồn điện tử phát xạ theo hiệu ứng trường. Kính hiển vi điện tử quét cho ảnh bề mặt với độ phóng đại cao, độ sâu lớn rất hữu hiệu trong việc nghiên cứu cấu trúc bề mặt. Tuy nhiên độ phân giải của hiển vi điện tử quét chưa cho phép thấy được các nguyên tử trên bề mặt.

4. Kính hiển vi trường ion

Thực ra từ năm 1951 đã có kính hiển vi trường ion (Field ion Microscope) cho phép thấy được từng nguyên tử trên bề mặt. Mặt nghiên cứu là bề mặt của một mũi nhọn. Khi nối mũi nhọn với điện thế cao, quanh mũi nhọn có điện trường rất mạnh. Cách phân bố điện trường ở sát bề mặt mẫu phụ thuộc vào vị trí các nguyên tử trên bề mặt. Người ta cho một ít khí He vào buồng chứa mũi nhọn (sau khi đã hút chân không cao). Các nguyên tử Heli bị phân cực bởi điện trường mạnh nên bị hút về phía mũi nhọn. Khi đến gần sát mũi nhọn do điện trường quá cao đặc biệt là ở các chỗ có nguyên tử trên bề mặt, chúng bị ion hóa: điện tử bị hút vào mũi nhọn còn ion dương bị mũi nhọn đẩy thẳng ra xa đập vào màn huỳnh quang làm cho màn huỳnh quang loé sáng. Các điểm bị loé sáng là các điểm theo hướng từ chỗ có nguyên tử trên mặt mũi nhọn điện trường rất mạnh đẩy ion chạy thẳng tới màn huỳnh quang, vậy các điểm loé sáng là hình ảnh phóng đại của vị trí các nguyên tử trên mũi nhọn. Độ phóng đại có thể đến hàng triệu lần nhờ làm mũi nhọn có bán kính chính khúc rất nhỏ, vào cỡ 15 Å.



Hình 2.9. Nguyên lý làm việc của hiển vi trường ion

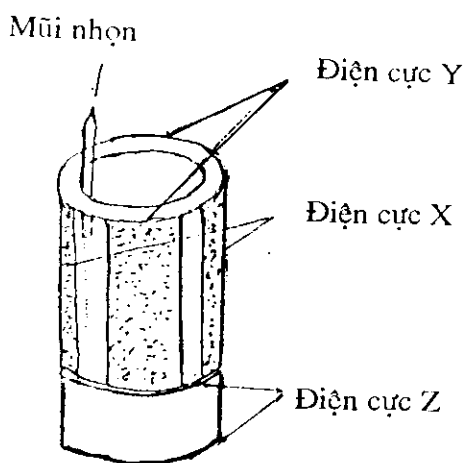
1. Mũi nhọn; 2. Đầu nối với điện thế cao; 3. Nitơ lỏng làm lạnh;
4. Chỗ để hút chân không và cho khí He vào;
5. Màn hình quang (sáng ở nơi có ion đập vào)

Điều rất hạn chế đối với loại kính hiển vi này là mẫu nghiên cứu phải là mũi cực nhọn, chịu được điện trường cao, thực tế vật liệu như W mới làm được.

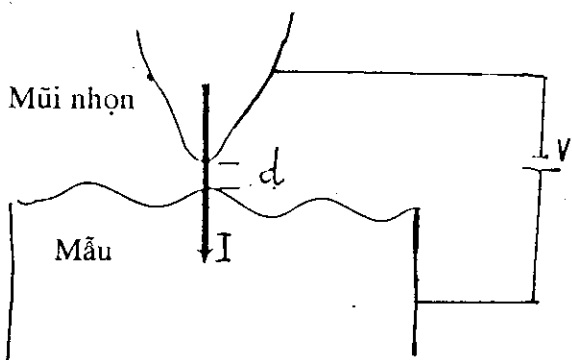
5. Kính hiển vi tunen (STM) và hiển vi lực nguyên tử (AFM)

Cho đến năm 1982, sau khi **kính hiển vi tunen** ra đời vấn đề quan sát thấy các nguyên tử trên bề mặt mới giải quyết được tương đối dễ dàng. Không những thế, từ đây phát triển phương pháp quét cơ học một mũi dò, thu nhiều loại tín hiệu sinh ra (lực tương tác nguyên tử, lực từ, lực điện, lực ma sát...) để tạo ảnh phóng đại trên màn hình theo phương pháp quét.

Việc quét mũi nhọn trên bề mặt mẫu được thực hiện bằng cách dùng hiệu ứng áp điện. Người ta làm hình trụ (hình 2.10) bằng vật liệu áp điện (gồm PZT) có ba cặp má điện cực ứng với x, y, z. Cho điện thế vào cặp điện cực x chẳng hạn, điện thế sinh ra áp suất theo phương x (áp

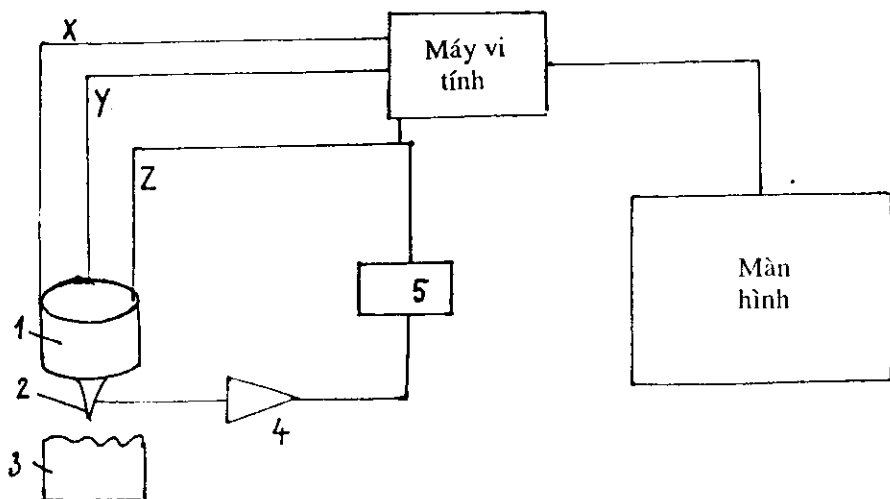


Hình 2.10. Bộ phận quét bằng áp điện



Hình 2.11. Dòng tunen giữa mũi nhọn và mẫu

điện) và ống bị biến dạng theo x . Với điện thế chừng vài trăm vôn, thay đổi chính xác đến cỡ milivôn, biến dạng đó có thể làm cho mũi nhọn gắn vào ống di chuyển hàng chục micromet với độ chính xác nhỏ hơn phần mười nanomet (angstron - Å).



Hình 2.12. Nguyên lý hoạt động của hiển vi tunen

1. Bộ phận quét áp điện; 2. Mũi nhọn;
3. Mẫu; 4. Khuếch đại; 5. Mạch phản hồi

Nhờ vi tính thực hiện các chương trình điều khiển điện thế tác dụng vào các cực x, y, z có thể điều chỉnh mũi nhọn quét theo x, y và dịch chuyển theo z với độ chính xác nhiều lần nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn.

Ở kính hiển vi tunen (STM - Scanning Tunelling Microscope) vật dẫn điện cần nghiên cứu được đặt dưới một mũi cực nhọn bằng kim loại. Giữa mũi nhọn và mẫu có một thế thiên áp V. Khi mũi nhọn tiến gần bề mặt mẫu đến một khoảng cách nhất định (vào cỡ nanomet) có một dòng điện đáng kể xuyên qua được khe hở d giữa mũi nhọn và mẫu.

Đó chính là dòng điện tunen. Dòng điện này được tính theo công thức:

$$I = V e^{-Cd} \quad (C - \text{hệ số})$$

Một mặt dòng điện này rất phụ thuộc vào **mật độ trạng thái** điện tử của vật dẫn ở vùng phía dưới mũi nhọn. Chỗ gần nguyên tử và chỗ xa nguyên tử có mật độ trạng thái khác nhau. Vì vậy nếu cho mũi nhọn quét theo x và y (hình 2.12) trên mẫu và dùng dòng tunen sinh ra giữa mũi nhọn và mẫu để biến điệu độ sáng ở tia điện tử quét trên màn hình của máy tính, ta có được hình ảnh sáng tối phản ánh độ biến thiên mật độ trạng thái điện tử trên mẫu. Độ phóng đại ở đây bằng tỉ số giữa biên độ quét trên màn hình và biên độ quét trên mẫu, có thể đến hàng triệu lần, vì như đã nói ở trên do dùng áp điện nên có thể quét trên mẫu rất tế vi. Ảnh phóng đại trên màn hình cho ta suy luận được cấu trúc điện tử của mẫu.

Mặt khác dòng điện này phụ thuộc vào khoảng cách d giữa mẫu và mũi nhọn. Vì thế trong khi điều khiển mũi nhọn quét theo x và y nếu dùng dòng tunen tạo mạch phản hồi điều khiển mũi nhọn dịch chuyển theo z sao cho dòng tunen không đổi thì thực tế là mũi nhọn lên xuống theo độ cao thấp trên mẫu, thậm chí theo độ cao thấp ở chỗ có nguyên tử và chỗ không có nguyên tử trên bề mặt mẫu. Như vậy là thấy được vị trí từng nguyên tử trên bề mặt mẫu.

Kính hiển vi tunen chỉ cho phép nghiên cứu những mẫu dẫn điện.

Tiếp theo kính hiển vi tunem, năm 1986 xuất hiện **kính hiển vi lực nguyên tử** (AFM - Atomic Force Microscope). Ở đây kế thừa cách quét đầu dò bằng áp điện như ở hiển vi tunen nhưng dùng lực hút giữa nguyên tử ở mũi nhọn và nguyên tử ở bề mặt mẫu để tạo ảnh.

Trước hết hãy tính lực hút giữa các nguyên tử trong vật rắn.

Nguyên tử trong vật rắn bị các nguyên tử xung quanh tác dụng nên ở vị trí cân bằng. Nguyên tử bị dao động nhiệt với tần số cỡ $\omega \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Phương trình vi phân mô tả dao động của nguyên tử có khối lượng m là: $m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$.

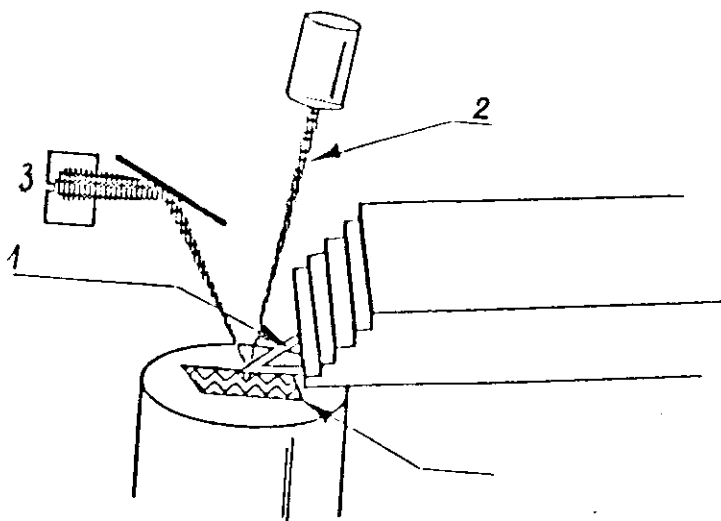
k là hằng số đàn hồi của lực kéo nguyên tử về vị trí cân bằng. Xem dao động có dạng $x = A \cos \omega t$, giải phương trình vi phân ta có $k = m\omega^2$.

$$k = 10^{-25} \cdot 10^{26} \sim 10 \text{ N/m}$$

Hằng số đàn hồi này khá lớn, vào cỡ hằng số đàn hồi của lá kim loại mỏng kích thước $4 \times 1 \times 0,01 \text{ mm}^3$. Thực tế người ta làm lá đàn hồi bằng cách cho một lớp nitrit silic mọc lên đế Si và dùng kỹ thuật quang khắc để có lò xo lá như hình vẽ, ở mút của lò xo lá người ta cho tinh thể Si_3N_4 mọc lên như hình tháp, ở đầu mút xem như có độ một nguyên tử. Khi đưa mũi nhọn hình tháp đó đến gần nguyên tử ở bề mặt, lực tương tác nguyên tử làm lá đàn hồi bị cong. Cách đo độ cong được trình bày trên hình 2.13.

Tia lade bị phản xạ ở mút lò xo lá, bị dịch chuyển khi lò xo lá uốn cong, lúc đó hai nửa của tế bào quang điện được chiếu sáng lệch nhau. Bộ khuếch đại vi sai sẽ cho dòng điện lớn hay nhỏ tùy theo lò xo lá bị cong nhiều hay ít tức là đo được lực tương tác mạnh hay yếu giữa các nguyên tử.

Cho mũi nhọn quét theo chiều x, y và dùng dòng điện từ bộ khuếch đại vi sai làm mạch phản hồi điều khiển dịch chuyển mũi nhọn lên xuống theo z sao cho dòng điện ở khuếch đại vi sai không đổi. Nói cách khác ta đã điều khiển mũi nhọn lên xuống theo chiều z sao cho khoảng cách giữa



Hình 2.13. Cách đo lực tác dụng giữa mũi nhọn và mặt mẫu

1. Lò xo lá có gắn mũi nhọn; 2. Chùm lade;

3. Hai nửa tế bào quang điện nối với khuếch đại vi sai

mũi nhọn và mẫu không đổi. Vậy mũi nhọn lên hay xuống theo z ở mỗi điểm x, y chính là độ cao thấp trên mặt mẫu tại tọa độ x, y . **Bằng cách này có thể theo dõi vị trí từng nguyên tử trên bề mặt mẫu, tạo ra ảnh ba chiều của bề mặt.** Ở mức độ tinh vi nhất, ảnh cho thấy cách sắp xếp các nguyên tử trên bề mặt.

Người ta cũng có thể cho mũi nhọn rung với tần số cộng hưởng nhất định. Tùy theo lực tương tác giữa mũi nhọn và mẫu mạnh hay yếu, tần số cộng hưởng bị dịch chuyển tăng cao hoặc giảm thấp. Theo dõi được độ biến thiên tần số cộng hưởng là theo dõi được lực tương tác với mũi nhọn và sử dụng để tạo ảnh. Cách rung này rất thuận tiện vì mẫu ít bị mũi nhọn "cào" hỏng và có thể tiến hành tìm hiểu cấu trúc trong môi trường lỏng, tránh được ảnh hưởng có hại của sức căng bề mặt.

Trên cơ sở loại hiện vi quét đầu dò này không những quan sát mà còn có thể gia công khắc hoặc đắp trên bề mặt mẫu những hố, những gò có kích thước cỡ vài hoặc vài chục nguyên tử. Thật vậy, khi tác dụng một điện thế đủ lớn và đưa mũi nhọn lại gần bề mặt mẫu, do hiệu ứng mũi nhọn nên điện trường ở mũi nhọn rất mạnh. Tùy theo chiều của điện thế tác dụng, điện trường ở mũi nhọn có thể thu hút nguyên tử từ mẫu lên mũi nhọn hoặc nguyên tử từ mũi nhọn thoát ra đắp vào mẫu. Kết hợp với việc dùng áp điện điều khiển mũi nhọn dịch chuyển, có thể thực hiện việc khắc chìm, đắp nổi trên mặt vật rắn những chi tiết vào cỡ vài chục nguyên tử. Đó là kích thước ở mức lượng tử (chấm lượng tử, dây lượng tử).

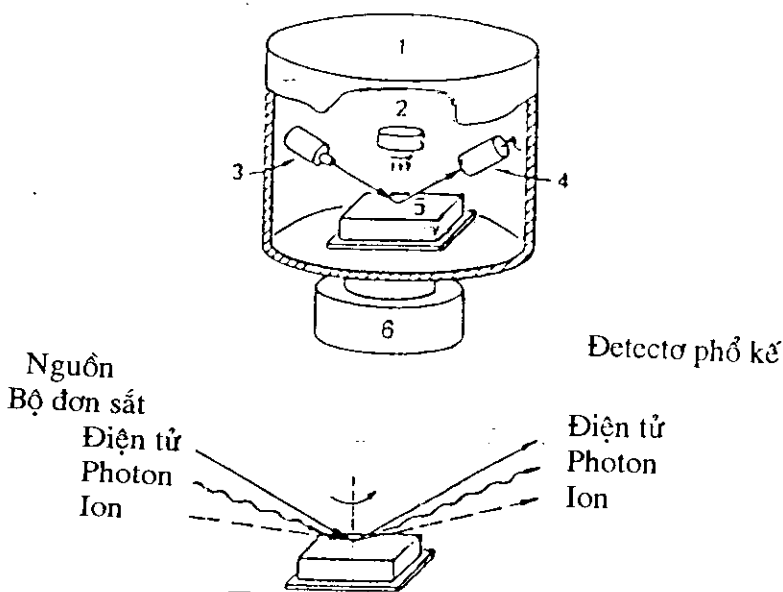
III. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH BỀ MẶT

Bề mặt và những lớp vật chất gần bề mặt có thể có những ảnh hưởng rất quyết định lên tính chất và ứng dụng của vật rắn. Thí dụ hoạt động của nhiều **linh kiện vi điện tử** chỉ dựa vào tính chất vật lý của mấy chục lớp nguyên tử trên bề mặt bán dẫn, các tính chất bị ăn mòn, chống rỉ, ma sát... phụ thuộc chủ yếu vào lớp ở bề mặt.

Phương pháp chung để phân tích thành phần cũng như cấu trúc lớp mỏng ở bề mặt là dùng chùm điện tử, photon hoặc ion chiếu vào bề mặt và phân tích năng lượng phương hướng của điện tử, photon hay ion từ bề mặt thoát ra ngoài.

Theo các quy luật về tương tác giữa sóng hoặc hạt với các nguyên tử ở bề mặt vật rắn có thể biết được ở bề mặt có những nguyên tử gì, những liên kết bên trong nguyên tử, vị trí các nguyên tử v.v... tức là phân tích được thành phần và cấu trúc bề mặt.

Có thể dùng chùm ion bắn phá vào bề mặt mẫu để bóc lần lượt các lớp nguyên tử trên bề mặt tiến hành phân tích ta có được thông tin về thành phần hoặc cấu trúc theo độ sâu.



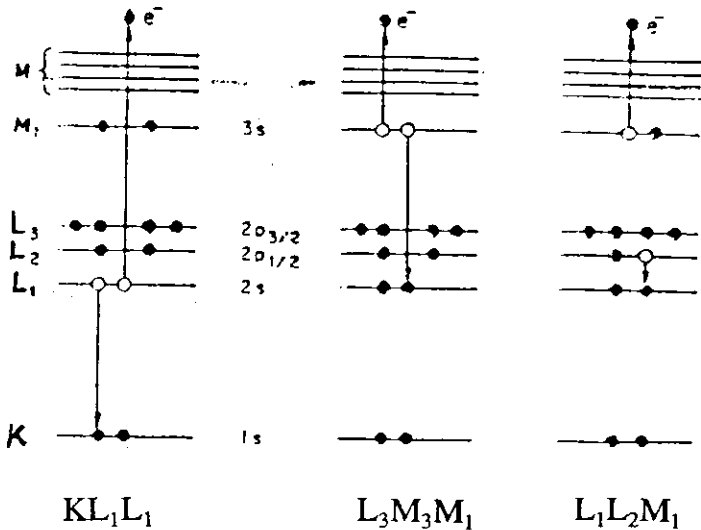
Hình 2.14. Nguyên lý chung của phương pháp phân tích bề mặt

1. Buồng chân không; 2. Nguồn ion để phức xạ;
3. Nguồn bức xạ; 4. Detector; 5. Mẫu; 6. Hệ bơm chân không

1. Phân tích theo phổ điện tử Auger (AES - Auger electron spectroscopy)

Khi dùng chùm điện tử năng lượng cỡ 25 keV chiếu vào bề mặt vật rắn, điện tử bắn tới có khả năng làm cho các điện tử ở các lớp bên trong của nguyên tử bị bật ra ngoài, tạo nên những mức năng lượng trống. Điện tử ở các lớp bên ngoài lập tức nhảy vào để điền đầy những chỗ trống. Quá trình nhảy mức năng lượng đó tạo ra lượng tử tia X. Những lượng tử tia X thoát khỏi nguyên tử ra ngoài tạo ra bức xạ tia X đặc trưng. Nhưng có những lượng tử tia X vừa phóng ra lại bị hấp thụ để đẩy điện tử của chính nguyên tử đó

thoát ra ngoài. Đó là **điện tử Auger**. Thí dụ điện tử Auger KL_1L_1 hình thành theo cơ chế: điện tử tới làm điện tử ở mức K của nguyên tử bị bật ra ngoài. Điện tử ở L_1 nhảy vào mức K tạo ra lượng tử tia $X K\alpha$ với $h\nu = E_K - E_{L_1}$.



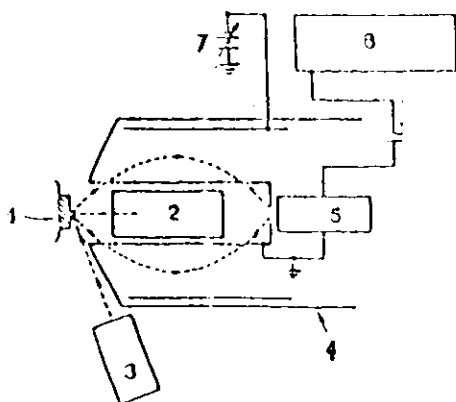
Hình 2.15. Một số cơ chế phát điện tử Auger

Lượng tử ở $h\nu$ này lại làm cho điện tử ở mức L_1 bị bật ra ngoài, do đó ký hiệu điện tử Auger KL_1L_1 , tương tự có các loại điện tử Auger khác như $L_1M_1M_1$, $L_1L_2M_1$... Đặc điểm của điện tử Auger là có năng lượng nhỏ nhưng rất xác định vì phụ thuộc vào các mức năng lượng bên trong nguyên tử.

Căn cứ theo năng lượng của điện tử Auger thoát ra có thể xác định là từ nguyên tử của nguyên tố nào thoát ra, tức là xác định được nguyên tố. Hơn nữa do năng lượng thấp nên chỉ ở những điện tử Auger ở một lớp cỡ 10\AA gần bề mặt mới thoát ra ngoài được.

Vì những lẽ trên phân tích theo phổ điện tử Auger là phép phân tích nguyên tố ở lớp rất mỏng cỡ 10\AA (khoảng 3 lớp nguyên tử) trên bề mặt.

Ở chân không bình thường 10^{-5} Torr, trong ít phút đã có thể có vài ba lớp nguyên tử khí dư bám lên bề mặt vật rắn, do đó việc phân tích theo phổ điện tử Auger phải tiến hành trong chân không cực cao cỡ $10^{-8} - 10^{-11}$ Torr mới có ý nghĩa.



Hình 2.16. Nguyên lý hoạt động của phổ kế Auger

1. Mẫu (bia); 2. Nguồn điện tử; 3. Nguồn ion để phức xạ;
4. Màn chắn từ; 5. Detector điện tử; 6. Bộ thu số liệu;
7. Điều khiển quét điện thế

2. Phân tích theo phổ quang điện tử tia X (XPX- X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Trong phương pháp này người ta chiếu vào mẫu chùm tia X đơn sắc tức là các lượng tử tia X có năng lượng h ν nhất định. Các lượng tử này tác dụng lên các nguyên tử làm điện tử của nguyên tử thoát ra ngoài: (quang điện tử tia X).

Nếu gọi E^i là năng lượng ban đầu của hệ nguyên tử, E^f là năng lượng cuối cùng, khi lượng tử hạ đã làm bật ra điện tử có động năng E_{cin} ta có:

$$h\gamma + E^i = E^f + E_{cin}$$

Nếu điện tử từ một mức nào đó, thí dụ mức K, bị bật ra, $E_B^i(K)$ là năng lượng để thắng được liên kết làm cho điện tử từ mức liên kết (mức K) ra đến mức chân không (Vacuum - tốc độ bằng không) ta có

$$E_B^i(K) = E^f - E^i$$

Vậy nếu biết năng lượng lượng tử tia X tới và đo được động năng E_{cin} của điện tử thoát ra ta có thể tính được

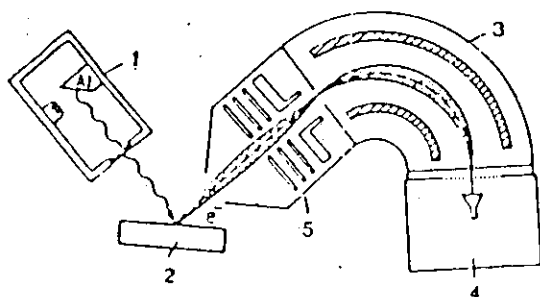
$$E_B^i(K) = h\gamma - E_{cin}$$

Mỗi nguyên tử có các mức năng lượng K, L, M... có các giá trị liên kết đặc thù, tiêu biểu cho nguyên tử đó. Những năng lượng liên kết này còn bị ảnh hưởng của liên kết hóa học. Do đó phép phân tích XPS vừa cho biết nguyên tố, vừa cho biết liên kết hóa học. Thí dụ: ta có thể biết được nguyên tử đó là Si hay là Si liên kết với O_2 (SiO_2).

Điện tử thoát ra theo cơ chế nói trên có năng lượng không lớn lắm, nguyên tử ở những lớp cách bề mặt không quá 30\AA mới có khả năng cho loại điện tử này thoát ra khỏi bề mặt vật rắn. Vậy phương pháp phân tích XPS cho phép nhận biết các nguyên tố và liên kết ở bề mặt trong phạm vi độ sâu cỡ 30\AA .

Máy phân tích theo phổ XPS vẽ ở hình 2.17.

Có thể dùng tia tử ngoại để chiếu vào vật rắn. Vì năng lượng của lượng tử tia tử ngoại thấp hơn nhiều so với tia X nên tia tử ngoại chỉ đủ sức làm bật những điện tử ở lớp bên ngoài của nguyên tử. Phân tích phổ của những điện tử thoát ra này ta cũng có thể biết được các nguyên tố và các liên



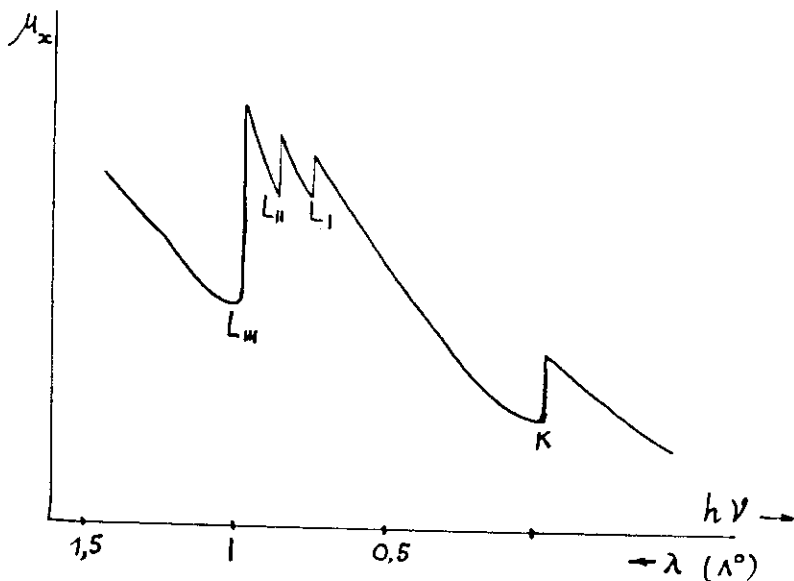
Hình 2.17. Phổ kế quang điện tử

1. Nguồn phát tia X; 2. Mẫu; 3. Bộ phân tích năng lượng điện tử;
4. Detector điện tử; 5. Hệ quang điện tử cho điện tử Anger

kết hóa học. Phép phân tích này có tên là **phân tích phổ quang điện tử tử ngoại** (UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Các phép phân tích theo nguyên lý như đã trình bày rất cần thiết cho việc nghiên cứu về hóa học nên còn gọi là **phân tích hóa theo phổ quang điện tử** (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

3. Phân tích theo cấu trúc tinh tế của phần kéo dài của phổ hấp thụ tia X (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Khi nghiên cứu sự hấp thụ tia X bởi các chất phụ thuộc vào bước sóng người ta thấy đối với mỗi chất, nói chung hệ số hấp thụ giảm khi bước sóng giảm. Tuy nhiên sự giảm đó không phải luôn luôn đều đặn mà có những chỗ đột ngột, người ta gọi là ngưỡng hấp thụ. Lý do có các ngưỡng như sau: Nếu chiếu vào mẫu tia X có bước sóng λ tức là chiếu vào mẫu chùm photon tia X có năng lượng của mỗi photon là $h\nu = hc/\lambda$. Photon có năng lượng càng lớn (λ càng nhỏ) thì khả năng photon đi xuyên qua vật chất càng lớn, do đó hệ số hấp thụ giảm. Tuy nhiên khi năng lượng photon $h\nu$ đủ để làm ion hóa nguyên tử vật chất ở một mức nào đấy (làm bật điện tử ở mức năng lượng đó ra ngoài) thì



Hình 2.18. Hệ số hấp thụ μ_x tăng đột ngột ở các ngưỡng L_{III}, L_{II}, L_I, K sau ngưỡng là phần trải dài

tia X bị hấp thụ mạnh, hệ số hấp thụ tăng lên đột ngột, tạo nên ngưỡng hấp thụ. Qua khỏi ngưỡng này hấp thụ lại giảm khi $h\nu$ tăng cho đến khi năng lượng $h\nu$ đủ để kích thích điện tử ở lớp sâu hơn. Như vậy trên giản đồ hấp thụ, tùy thuộc năng lượng $h\nu$ có những chỗ dựng đứng (ngưỡng) sau đó là chỗ kéo dài (hình 2.18).

Quan sát kỹ phần kéo dài sau ngưỡng hấp thụ người ta thấy có những biến đổi dao động rất nhỏ nhiều nhất là 10%, gọi là cấu trúc tinh tế của phần kéo dài sau ngưỡng hấp thụ.

Sự xuất hiện cấu trúc tinh tế này được giải thích như sau:

Khi lượng tử tia X tới làm bật điện tử của nguyên tử ra ngoài động năng của điện tử thoát ra bằng năng lượng của

lượng tử tới trừ đi năng lượng liên kết điện tử trong nguyên tử. Thí dụ điện tử ở mức K có năng lượng liên kết là E_b^k có động năng $h\nu - E_b^k$ điện tử thoát ra này có thể xem như sóng cầu với $k = 2\pi / \lambda$ tính theo $k = p / h = 2m(h\nu - E_b^k) / h$ tương ứng với hàm sóng có dạng $\Psi = \Psi_0 e^{ikr} / r$ (Sóng de Broglie của điện tử).

Sóng cầu đi từ nguyên tử i đến gặp nguyên tử j ở cách một khoảng R_j , sóng có thể bị tán xạ ngược 180° , hàm sóng sẽ có dạng $\Psi_j = \Psi_0 f e^{ikR} + \phi_a / R_j$ (f là thừa số tán xạ nguyên tử, ϕ_a là độ lệch pha).

Sóng tán xạ ngược này khi trở về nguyên tử i, tạo nên hàm sóng Ψ_{ji} có dạng $\Psi_{ji} = \Psi_0 (f e^{ikR_j + \phi_a} / R_j)$

Sóng này giao thoa với sóng của điện tử thoát ra từ i:

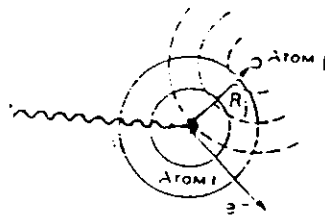
$$\Psi_0 + \Psi_{ji} = \Psi_0 + \Psi_0 f e^{i2kR_j + \phi_j + \phi_a} / R_j^2$$

Cường độ sóng tổng hợp:

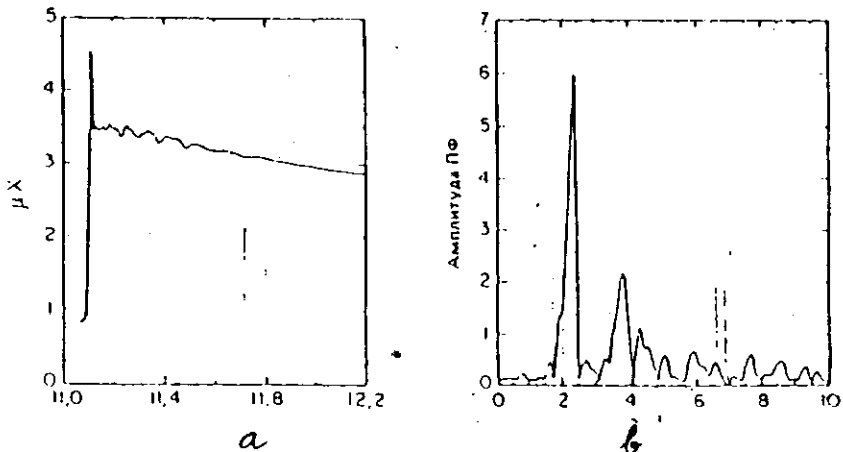
$I = \Psi\Psi^* = \Psi_0\Psi_0^* \left\{ 1 + \left[2f \sin(2kR_j + \phi_{jj}) / R_j^2 \right] + \text{những số hạng bậc cao hơn} \right\}$, ϕ_{jj} là độ lệch pha. Các phép tính toán tỉ mỉ hơn dẫn đến các số hạng ứng với dao động nhiệt của nguyên tử, ứng với tương tác đàn hồi của sóng điện tử với các nguyên tử v.v...

Nhưng chủ yếu là số hạng tỉ lệ với $\sin(2kR_j + \phi_{jj})$ cho thấy cường độ I dao động. Thực nghiệm đo I(k) và phân tích Fourier theo k có thể suy ra R_j tức là trật tự gần quanh nguyên tử.

Như vậy công dụng của EXAFS là xác định **cấu trúc địa phương** quanh một loại nguyên tử nào đó. Thông tin về cấu trúc địa phương này rất quan trọng khi nghiên cứu về



Hình 2.19. Sóng điện tử từ nguyên tử i đến nguyên tử j bị tán xạ ngược lại



Hình 2.20. Dao động ở phần trái dài của ngưỡng hấp thụ (a). Phân tích Fourier (b) cho thấy những giá trị R_j có nguyên tử

xúc tác, hợp kim nhiều thành phần, vật rắn vô định hình, tạp chất hòa tan và nguyên tử trên bề mặt v.v... Phương pháp EXAFS để nghiên cứu bề mặt (SEXAFS) cho phép xác định vị trí, độ dài liên kết của nguyên tử bị hấp thụ trên bề mặt đơn tinh thể.

Để thực hiện được EXAFS phải có một nguồn tia X mạnh, thường phải lấy từ nguồn bức xạ synchrotron.

4. Nhiều xạ điện tử năng lượng thấp (LEED - Low energy electron diffraction)

Khác với nhiều xạ điện tử năng lượng cao (HEED) ở phương pháp **nhiều xạ điện tử năng lượng thấp** (LEED) người ta dùng điện tử với điện thế tăng tốc thấp, cỡ 20-300V (tức là $\lambda = 2,7 - \lambda = 1,2\text{\AA}$) để chiếu vào bề mặt mẫu. Với năng lượng thấp như vậy, chỉ một lớp rất mỏng cỡ 10 \AA trên bề mặt mới tham gia cho ảnh nhiễu xạ.

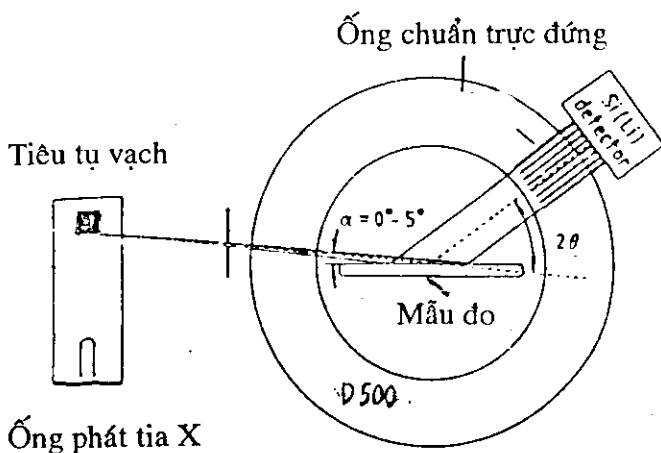
Một mặt những nút mạng nghịch ứng với lớp mỏng như vậy bị kéo dài theo phương vuông góc bề mặt vật rắn, mặt khác vì điện thế thấp nên bán kính mặt cầu Ewald nhỏ ($1/\lambda$ vào cỡ khoảng cách giữa các nút mạng nghịch) nên hình ảnh nhiễu xạ là hình ảnh của một phần mặt cắt những nút mạng nghịch hình que. Như vậy quan sát ảnh nhiễu xạ trên màn huỳnh quang là thấy được những nút mạng nghịch ứng với một lớp mỏng cỡ 10 \AA trên bề mặt.

Đây là phương pháp rất thích hợp để quan sát trực tiếp cấu trúc (thông qua ảnh nhiễu xạ) của lớp mỏng trên bề mặt, theo dõi cấu trúc bề mặt trong quá trình hình thành. Trong các thiết bị chế tạo, xử lý bề mặt trong chân không, người ta có thể bố trí một thiết bị nhỏ bao gồm nguồn phát ra điện tử chậm chiếu vào mẫu, màn huỳnh quang và các điện cực lưới để tăng tốc, nhờ đó quan sát theo dõi được cấu trúc bề mặt trong quá trình hình thành. Việc bố trí thiết bị để quan sát cấu trúc theo phương pháp nhiễu xạ điện tử chậm đòi hỏi phải chiếm một không gian gần bề mặt mẫu. Một số trường hợp điều đó làm cản trở việc chế tạo gia công. Có thể khắc phục điều này bằng cách dùng một chùm tia điện tử có năng lượng lớn, điện thế tăng tốc có thể từ một chục đến một trăm kilovon, chiếu xiên vào bề mặt mẫu và quan sát ảnh nhiễu xạ phản xạ. Đây là phương pháp

nhiều xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (RHEED - Reflective High Energy Electron Diffraction).

5. Nhiều xạ tia X góc tới là (GIXRD Glancing incidence X-ray diffraction) và phản xạ tia X (XRR-X-ray Reflectivity)

Để nghiên cứu cấu trúc những lớp mỏng bằng phương pháp nhiễu xạ việc sử dụng nhiễu xạ điện tử là thích hợp. Tuy nhiên nhược điểm của nhiễu xạ điện tử là phải thực hiện trong chân không cao và bước sóng tia điện tử khó xác định chính xác. Sử dụng nhiễu xạ tia X theo cách thông thường thì do khả năng tán xạ tia X bởi nguyên tử là yếu, nên một lớp mỏng cỡ micromet cho các cực đại nhiễu xạ rất yếu, khó quan sát được.

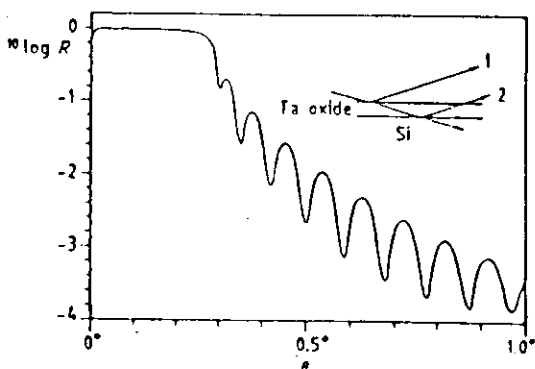


Hình 2.21. Tia X chiếu là vào mẫu

Lợi dụng ưu điểm của tia X là có λ rất xác định và có thể tiến hành thí nghiệm trong không khí, người ta phát triển phương pháp chiếu tia X tới bề mặt với góc tới rất nhỏ (góc tới là) để nghiên cứu lớp mỏng. Nhờ chiếu xiên, tia X đi được một đoạn đường dài trong lớp mỏng, cực đại nhiễu

xạ tăng lên đến mức có thể quan sát được. Thí dụ nếu chiếu tia X nghiêng góc 6° với bề mặt, chiều dài tới đi vào trong lớp mỏng bằng 10 lần so với khi chiếu thẳng; với góc nghiêng dưới 1° đường đi trong lớp mỏng dài gấp 100 lần.

Để tia X luôn luôn đi được đoạn đường dài trong lớp mỏng phải giữ nguyên góc tới nhỏ đó nghĩa là chùm tia và mẫu đứng yên chỉ xoay detector để ghi cường độ nhiễu xạ. Điều đó sẽ dẫn đến việc không đảm bảo điều kiện tụ tiêu. Người ta khắc phục bằng cách làm những detector đặc biệt như vẽ ở hình 2.21.



Hình 2.22. Tia X bị phản xạ toàn phần. Xác định bề dày lớp phản xạ của màng mỏng (Ta) trên đế (Si)

Một phương pháp mới phát triển gần đây để nghiên cứu lớp mỏng là phương pháp tia X phản xạ (XRR - X - ray reflectometry) - ở phương pháp này người ta sử dụng hiện tượng phản xạ toàn phần của tia X. Đó là vì đối với tia X chiết suất của vật rắn hơi nhỏ hơn chiết suất của tia X đối với môi trường không khí. Nếu đối với tia X chiết suất của không khí cho là $n = 1$ thì chiết suất của vật rắn là vào cỡ $(1 - 1.10^{-4})$.

Do đó khi chiếu tia X tới lớp mỏng với góc tới θ rất nhỏ có thể xảy ra hiện tượng phản xạ toàn phần tương tự ánh sáng bị phản xạ toàn phần khi đi từ thủy tinh $n > 1$ ra không khí $n = 1$.

Các tia phản xạ ở bề mặt trên và các tia phản xạ ở bề mặt dưới của lớp mỏng có thể giao thoa với nhau và phương cực đại giao thoa là phương ứng với điều kiện:

$$2t \sin\theta = n\lambda \quad (t = \text{bề dày lớp mỏng})$$

(đây không phải là điều kiện phản xạ Bragg). Đo được khoảng cách góc $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ứng với các cực đại giao thoa bậc n_1, n_2, n_3 có thể tính được bề dày t của lớp mỏng. Số vân giao thoa nhiều hay ít lại tùy thuộc vào khả năng phản xạ tia X của bề mặt, điều này lại phụ thuộc độ nhấp mô bề mặt (roughness) lớp mỏng. Vì tia X có bước sóng λ rất nhỏ nên có thể xác định được độ nhấp mô bề mặt trung bình, tế vi đến mức nguyên tử. Như vậy với phương pháp XRR người ta đo được bề dày của lớp mỏng và độ ráp bề mặt. Các phép đo này rất cần thiết cho việc nghiên cứu màng mỏng nhiều lớp.

Tài liệu tham khảo

[1] Fundamentals of surface and thin film analysis L. C. Feldman, J.W Mayer. North Holland New York Amsterdam London, 1986.

[2] Materials Science and Technology vol. 2A, 2B. Characterisation of Materials. R. W. Calm, P. Hoasen, E. J. Kramer. Weinheim - New York. Basel. Cambridge. Tokyo, 1994.

Chương III

CẤU TRÚC DẢI NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ TRONG CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

Một trong những cách tiếp cận của lý thuyết về cấu trúc dải năng lượng (còn gọi vùng năng lượng) trong chất rắn vô định hình (VDH) là cho rằng hệ VDH là hệ không có trật tự xa, hoặc tính tuần hoàn của hệ có trật tự xa bị vi phạm. Như vậy có thể xét chất rắn VDH bằng cách xuất phát từ tinh thể. Dưới đây sẽ trình bày theo quan điểm đó, nên trước hết trình bày sơ lược lại lý thuyết cấu trúc dải năng lượng điện tử trong tinh thể.

I. LÝ THUYẾT CẤU TRÚC DẢI NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ TRONG TINH THỂ. TRƯỜNG TỰ HỢP

1. Hệ các nguyên tử (phân tử, ion) của chất rắn tương tác mạnh với nhau tạo ra tinh thể

Tuy nhiên thường chỉ có các điện tử lớp vỏ ngoài cùng là bị nhiễu loạn mạnh và tham gia tạo ra liên kết giữa các nguyên tử đồng thời hình thành các dải năng lượng. Còn hạt nhân nguyên tử và các điện tử lớp trong tạo thành các "lỗ" thì hầu như ít bị nhiễu loạn. Vì khối lượng của điện tử và "lỗ" rất khác nhau (khoảng 3 bậc) nên có cơ sở để bỏ qua dao động của các lỗ khi xét cấu trúc dải năng lượng điện tử trong tinh thể, phép gần đúng này gọi là **giả thiết đoạn nhiệt**. Tất nhiên các lỗ sẽ tạo ra một trường thế tác động lên hệ điện tử vỏ ngoài. Để đơn giản giả thiết mỗi nguyên tử của tinh thể có một điện tử vỏ ngoài tham gia hình thành dải năng lượng. Khi đó, theo **định lý Bloch** hàm sóng của

điện tử, vì tính tuần hoàn của mạng phải có dạng sau:

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} U_k(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Trong $\Psi_k(\vec{r})$ là hàm sóng của điện tử có vectơ sóng k và toạ độ \vec{r} , $U_k(\vec{r})$ là một hàm tuần hoàn với chu kỳ bằng chu kỳ của mạng tinh thể $\Psi_k(\vec{r})$ còn được gọi là **hàm Bloch**. Hàm sóng (3.1) tương ứng với năng lượng $\varepsilon(k)$. Khi xác định được $\varepsilon(k)$ là một hàm của vectơ sóng ta có dải năng lượng tương ứng.

Thực ra rất khó xác định $\varepsilon(k)$ vì ở đây ta gặp bài toán hệ nhiều hạt (N hạt) chuyển động ở trong trường thế của các "lỗ" tạo nên. Phép gần đúng thường dùng cho bài toán hệ nhiều hạt là **phương pháp Hartree - Fock** cho ta hàm sóng của một hạt điện tử, còn làm sóng của cả hệ N hạt sẽ là **định thức Slater** của các hàm sóng một hạt, do tính chất của hệ hạt đồng nhất có spin bán nguyên phương trình Hartree - Fock cho hàm một hạt điện tử thứ i $\Psi_i(\vec{r})$ là:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\vec{r}) + \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \right] \Psi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \Psi_j(\vec{r}) \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

trong đó ϵ_0 là hằng số điện môi của chân không, V_1 tương ứng với thế tương tác của trường tinh thể, số hạng thứ ba trong [] là tương ứng với thế của tương tác tĩnh điện trực tiếp, còn số hạng cuối của vế trái (3.2) là ứng với thế của tương tác trao đổi tĩnh điện giữa hai điện tử. Để tìm ε_i ta nhân cả 2 vế của (3.2) với $\Psi_i^*(\vec{r})$ và lấy tích phân theo \vec{r} ta được

$$\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m} + V_i^0 + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_j \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r})\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \quad (3.3)$$

Trong đó

$$V_i^0 = \int \Psi_i^*(\vec{r})V_1(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})d^3\vec{r}$$

Như vậy phương trình (3.3) cho phép ta xác định phổ năng lượng của điện tử trong mạng tinh thể. Tuy nhiên, muốn thế ta phải có được dạng của **thế của trường tinh thể**. Giả định rằng mọi loại tương tác của hệ hạt điện tử có thể thay bằng thế $V(\vec{r})$ và bài toán trở thành bài toán 1 hạt. Như vậy $V(\vec{r})$ **phải có tính tự hợp**, nghĩa là bản thân nó phụ thuộc vào $\psi_i(\vec{r})$ sao cho khi thay vào phương trình (3.2) và (3.3) thì lại thu được chính nó, và khi đó ta gọi $V(\vec{r})$ là thế của **trường tự hợp** hay là trường tinh thể. Cho đến nay chưa có phương pháp nào để xác định $V(\vec{r})$, tuy nhiên rõ ràng $V(\vec{r})$ phải có tính tuần hoàn như tinh thể, nghĩa là $V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r})$ (\vec{R}_n = vectơ của mạng tinh thể). Đây là nguyên nhân làm cho hàm sóng của điện tử trong mạng tinh thể phải có dạng hàm Bloch.

Trong trường hợp coi $V(\vec{r})$ nhỏ, có thể áp dụng phương pháp nhiễu loạn, đi đến các kết luận quan trọng là: a) ε_k của điện tử gián đoạn tại biên giới của **miền Brillouin (MB)** là các đa diện vẽ trong mạng ngược (mạng các vectơ sóng k). b) Năng lượng ε_k của điện tử chia thành từng dải (vùng) có các **dải cho phép** và **dải cấm** (tức là trong các dải đó giá trị ε_k của điện tử được phép hay bị cấm - do nghiệm của phương trình Schroedinger).

2. Một số phương pháp tính dải năng lượng của điện tử trong tinh thể

a) Phương pháp sóng phẳng, sóng phẳng liên kết và sóng phẳng trực giao

Phương pháp sóng phẳng không đề ra mục đích tìm ra thể tự hợp $V(\vec{r})$, nhưng cho phép xác định ϵ_k theo $V(\vec{r})$, tức là xác định dải năng lượng điện tử. Phương pháp sóng phẳng còn gọi là phương pháp liên kết yếu vì nó chỉ có giá trị khi $V(\vec{r})$ là nhỏ.

Ký hiệu sóng phẳng (điều hòa) có vectơ sóng k là $|k\rangle$ như sau:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp ik \cdot \vec{r} \quad (3.4)$$

Trong đó V là thể tích của tinh thể. Như vậy có thể khai triển hàm sóng của điện tử trong tinh thể như sau:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_k a_k |k\rangle \quad (3.5)$$

Sau đó đặt (3.5) vào phương trình Schroedinger

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (3.6)$$

trong đó $V(\vec{r})$ là thế của trường tinh thể đã biết. Giải (3.6) ta được các thành phần a_k . **Phương pháp sóng phẳng** trên đây thường cho chuỗi (3.5) với sự hội tụ kém, nếu thế $V(\vec{r})$ là đủ lớn. Người ta thường làm cho chuỗi trên hội tụ nhanh hơn bằng cách trong chuỗi (3.5), sóng chỉ là sóng phẳng ở ngoài lõi, còn sẽ là sóng cầu ở trong lõi, đó là **sóng phẳng liên kết** (Associated Plane Wave - APW). Để hoàn thiện hơn người ta còn dùng **phương pháp sóng phẳng trực**

giao (Orthogonized Plane Wave - OPW) nó có tính chất là sóng phẳng ở ngoài lõi, còn trong lõi thì có dạng của hàm sóng nguyên tử. Ví dụ có nguyên tử ở nút thứ j , $\Psi_{t,j}(\vec{r})$ là hàm sóng của điện tử thuộc nguyên tử j sẽ là nghiệm của phương trình

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_j(\vec{r}) \right] \Psi_{t,j}(\vec{r}) = \varepsilon_{t,j} \Psi_{t,j}(\vec{r})$$

trong đó V_j là thế tại nguyên tử j tác động lên điện tử; ký hiệu $|t, j\rangle = \Psi_{t,j}(\vec{r})$ ta có hàm sóng OPW (ký hiệu $|OPW\rangle$) như sau:

$$|OPW(\mathbf{k})\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle \quad (3.7)$$

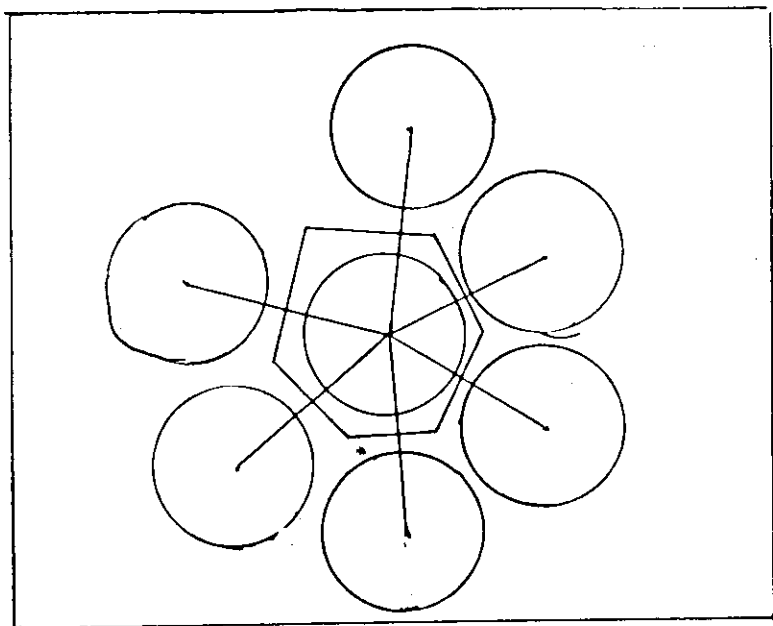
Hàm sóng của điện tử $\Psi(\vec{r})$ sẽ là một chuỗi của các $|OPW\rangle$, chọn sao cho $\Psi(\vec{r})$ và $|t, j\rangle$ là trực giao với nhau, nên chuỗi sẽ hội tụ nhanh. Phương pháp OPW còn được hoàn thiện và mở rộng thành **phương pháp giả thế** (Pseudopotential).

Vì thế của trường tinh thể ở xa lõi đủ nhỏ, còn ở gần lõi lại rất lớn, nên có thể thay bằng một "giả thế" nhỏ nói chung và đưa bài toán trở nên đơn giản.

b) Phương pháp ô Wigner Seitz và liên kết chặt

Trong phương pháp ô Wigner - Seitz người ta chia tinh thể thành các hình đa diện bao quanh các "lõi". Các đa diện đó coi gần đúng như các hình cầu gọi là **ô Wigner - Seitz** (xem hình 3.1). Trong mỗi ô như vậy cho thế có dạng cầu đó nghiệm của phương trình Schroedinger cũng là hàm cầu. Các hàm đó cũng phải thỏa mãn tính chất của hàm Bloch. Ở vùng giáp ranh giữa các ô, thế nhỏ và ít biến động nên hàm sóng có dạng phẳng và thỏa mãn điều kiện

$(\partial U_{k=0} / \partial \bar{n})_{r=r_0} = 0$ với r_0 là bán kính của Ô Wigner - Seitz và n là phương pháp tuyến với biên giới của hai ô cạnh nhau. Tuy nhiên **phương pháp Ô Wigner - Seitz** cũng chỉ cho các kết quả gần đúng thô; nếu xét đến cả các nhiễu loạn do các ô khác và do tương tác điện tử trong ô thì bài toán cũng trở nên rất phức tạp.



Hình 3.1. Ô Wigner - Seitz

Phương pháp khác xuất phát từ các hàm sóng nguyên tử là **phương pháp liên kết chặt LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals). Gọi $\Psi_t(\vec{r} - \vec{R}_j)$ là hàm sóng của điện tử ở mức t thuộc nguyên tử thứ j , trong đó (\vec{r}) là tọa độ của điện tử còn \vec{R}_j là tọa độ của nguyên tử (ion,

phân tử ở nút thứ j , hàm sóng trên đây còn gọi là Orbital nguyên tử ký hiệu $|t, j\rangle$. Như vậy theo phương pháp LCAO, hàm sóng của điện tử ở trong mạng $\Psi(\vec{r})$ có thể khai triển thành chuỗi của các orbital nguyên tử như sau:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_j C_j |t, j\rangle \quad (3.8)$$

và để thỏa mãn tính tuần hoàn, nghĩa là $\Psi(\vec{r})$ phải có dạng hàm Bloch, thì (3.8) trở thành

$$\Psi_{k,t}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{ik \cdot \vec{R}_i} \Psi_t(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.9)$$

bây giờ chỉ số t trở thành chỉ số của dải năng lượng điện tử hình thành trong mạng từ mức t trong nguyên tử. Cấu trúc dải $\varepsilon_t(\mathbf{k})$ sẽ tính bằng

$$\varepsilon_t(\mathbf{k}) = \frac{\int \Psi_{k,t}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_{k,t} d^3 \vec{r}}{\int \Psi_{k,t}^* \Psi_{k,t} d^3 \vec{r}} \quad (3.10)$$

Vì lẽ $\Psi(\vec{r})$ trong (3.8) không phải là nghiệm của phương trình Schroedinger cho toàn hệ, nên các hàm $\Psi_{k,t}$ không thành hệ trực giao. Do đó người ta còn thay các hàm đó bằng các **hàm Wannier** có dạng sau:

$$W_t(\vec{r} - \vec{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k U_{k,t}(\vec{r}) \exp(i(\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot \mathbf{k}) \quad (3.11)$$

Với $U_{k,t}(\vec{r})$ có chu kỳ tuần hoàn của mạng tinh thể.

Phương pháp LCAO và phương pháp hàm Wannier cũng chỉ cho gần đúng tốt ở gần các "lỗ".

Trên đây là tóm tắt của các phương pháp chủ yếu để tính toán lý thuyết cấu trúc dải năng lượng trong tinh thể.

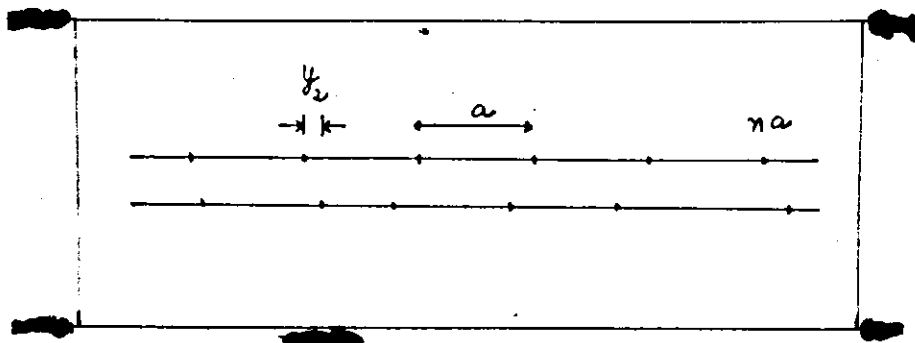
Khi chất rắn ở trạng thái vô định hình, tuy vẫn có thể dùng các phương pháp nói trên, nhưng sẽ gặp khó khăn hơn nhiều vì đã mất tính tuần hoàn (trật tự xa) của hệ.

II. LÝ THUYẾT CẤU TRÚC DÀI NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ TRONG CHUẨN TINH THỂ

Như đã nói ở phần đầu, chúng ta có thể coi chất rắn vô định hình như tinh thể có sắp xếp các nguyên tử bị vi phạm. Tất nhiên điều này chỉ thích hợp khi các vi phạm đó là nhỏ, nghĩa là còn ở dạng "**chuẩn tinh thể**" (quasicrystal).

1. Trường hợp một chiều

a) Giả sử xét trường hợp mạng một chiều gồm 1 loại nguyên tử, chu kỳ mạng là a , vị trí của các nguyên tử lệch khỏi nút mạng một cách ngẫu nhiên và giả thiết là nhỏ (xem hình vẽ 3.2). Nguyên tử thứ n có vị trí là $x_n = na + y_n$ với $y_n = \eta\gamma_n a$, trong đó để đảm bảo tính chuẩn tinh thể



Hình 3.2. Mạng một chiều nhiễu loạn vị trí

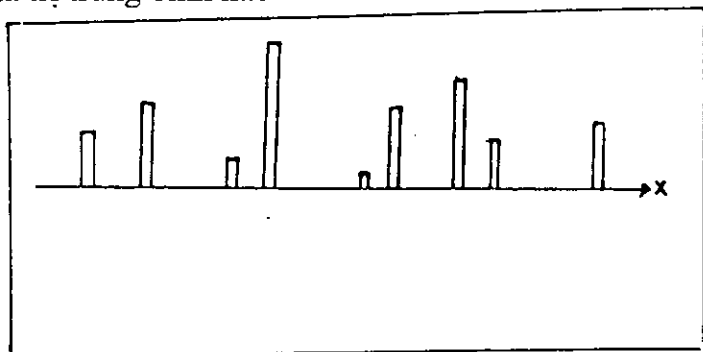
$\eta \ll 1$, còn γ_n là các **biến ngẫu nhiên**. Cũng giả thiết là mạng bị nhiễu loạn không giãn nở so với mạng tinh thể,

nghĩa là $\bar{\gamma} = 0$. Giả thiết biến ngẫu nhiên γ có **phân bố chuẩn Gauss**, có thể suy ra là sẽ mất trật tự xa (tính tuần hoàn) nếu khoảng cách gồm N chu kỳ mà

$$N > \frac{1}{\eta^2} \quad (3.12)$$

Như vậy theo (3.12), với một η đã cho, chỉ có thể coi là "chuẩn tinh thể" trong một đoạn ngắn hơn N .

Ngoài loại nhiễu loạn trên đây (nhiễu loạn về vị trí) còn có loại nhiễu loạn về thể, nghĩa là ở tại các nút mạng trên đây có thể có các thể biến đổi ngẫu nhiên xung quanh một giá trị trung bình nào đó.

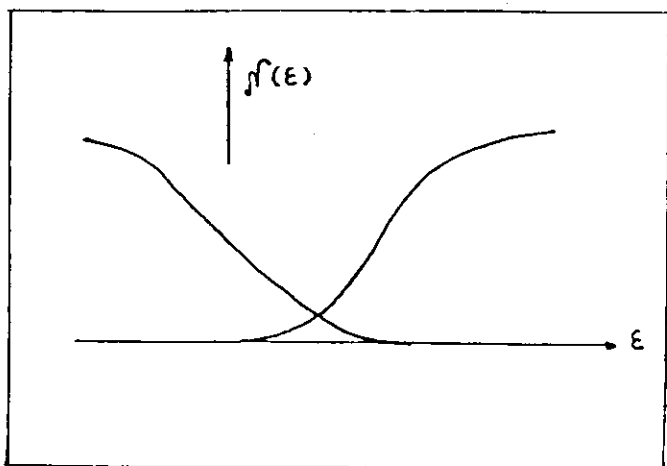


Hình 3.3. Nhiễu loạn về vị trí và về thể của mạng một chiều

Phức tạp hơn là có cả nhiễu loạn về vị trí và về thể như trên hình (3.3). Các phép tính chứng tỏ rằng trong phạm vi "chuẩn tinh thể", có sự biến đổi trong các dải năng lượng như trên hình vẽ 3.4, nghĩa là cạnh của các dải cho phép sẽ "nhòe ra", các dải cấm thu hẹp lại. Sự nhòe của các dải cho phép vào cỡ

$$\Delta \epsilon \cong E \eta^{4/3} \quad (3.13)$$

Trong đó E là bề rộng của dải bị nhòe ra. Như vậy dải cấm sẽ bị phủ kín nếu phần nhòe ra của cạnh trên của dải



Hình 3.4. Ảnh hưởng của nhiễu loạn vị trí và thế đến cấu trúc dải năng lượng điện tử

dưới gặp phân nhòe ra của cạnh dưới của dải trên (hình 3.4), nghĩa là $\Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2 > E_g$, $\Delta\epsilon_1$ là độ nhòe ra của dải trên, $\Delta\epsilon_2$ là độ nhòe ra của dải dưới và E_g là bề rộng của dải cấm giữa dải 1 và dải 2.

b) Với mẫu Kronig - Penney, mẫu tinh thể một chiều điển hình có thể dạng δ - hàm, với nhiễu loạn vị trí mà các δ - hàm đều có cùng cường độ là $-\frac{\hbar^2}{2m} C\delta(x-x_n)$ với C là hằng; phép tính tương tự như trên cũng chứng tỏ rằng dải cho phép nhòe ra một lượng $\Delta\epsilon \approx \eta$ và dải cấm bị thu hẹp lại, nghĩa là có sự phù hợp định tính.

2. Trường hợp ba chiều

Trước hết cũng xây dựng mẫu "chuẩn tinh thể" ba chiều bằng cách mở rộng tương ứng trường hợp "chuẩn tinh

thể" một chiều. Có thể hình dung đơn giản là: xuất phát từ một mạng tinh thể ba chiều rồi từ đó các nguyên tử nút mạng có thể dời chỗ ngẫu nhiên đến các vị trí không còn là một mạng tuần hoàn nữa, nhưng giả thiết là sự sai lệch khỏi tính tuần hoàn là nhỏ. Gọi $\bar{\xi}$ là hệ tọa độ gắn với mạng tuần hoàn ban đầu còn \bar{x} là hệ tọa độ gắn với mạng (sau khi đã bị di dịch). Trường tinh thể $V(\bar{x})$ và $V_0(\bar{\xi})$ là trường tương ứng khi đã di dịch và trường tuần hoàn ban đầu. Có thể viết hệ thức liên quan giữa chúng như sau:

$$V(\bar{x}) = V_0(\bar{\xi}) + \eta V'(\bar{\xi}) \quad (3.14)$$

trong đó η là một thông số nhỏ ($\eta \ll 1$) để đảm bảo tính "chuẩn tinh thể", còn tính biến đổi ngẫu nhiên chứa ở trong $V'(\bar{\xi})$.

Các phép tính sau khi lấy trung bình thống kê qua các thông số ngẫu nhiên cho hàm Hamiltonian của mạng có dạng như sau:

$$H = H_0 + \eta U + \eta^2 \omega \quad (3.15)$$

trong đó H_0 là hàm Hamiltonian khi tính tuần hoàn của mạng vẫn như cũ, hai số hạng sau của vế phải là ứng với các nhiễu loạn ngẫu nhiên sau khi đã lấy trung bình (chứa trong U và ω).

Kết quả phép tính dải năng lượng cũng cho kết quả giống như trường hợp một chiều; nghĩa là cạnh của các dải năng lượng cho phép cũng nhòe ra một lượng $\Delta\varepsilon$ bằng

$$\Delta\varepsilon \cong \eta^2 E \quad (3.16)$$

trong đó E là bề rộng của dải lúc ban đầu. So sánh (3.16) với (3.13) ta thấy:

$$\Delta\varepsilon_{\text{ba chiều}} \ll \Delta\varepsilon_{\text{một chiều}} \quad (3.17)$$

Kết quả trên đây có thể giải thích về tính chất tán xạ của bất cứ nhiễu loạn nào ở mạng một chiều đối với sóng điện tử. Trái lại ở mạng ba chiều các sóng điện tử có thể truyền vòng qua các nhiễu loạn nhỏ mà không bị tán xạ. Do đó cần phải rất chú ý khi vận dụng các kết quả của trường hợp một chiều vào trường hợp ba chiều và ngược lại.

Các kết quả ở trong điểm này, tuy dựa trên các mô hình có thể thực hiện các phép tính nhiễu loạn, nhưng các kết quả cũng chỉ là định tính vì trong phép tính đã đưa vào nhiều giả thiết để đơn giản hóa bài toán. Dưới đây sẽ nói đến một số phương pháp tính về cấu trúc dải năng lượng điện tử trong chất rắn vô định hình gần với thực tế hơn.

III. PHƯƠNG PHÁP BIẾN PHÂN ĐỂ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ TRONG CHẤT RẮN VĐH

Kết quả mục trên cho thấy trong trường hợp ba chiều thì mặc dầu tính tuần hoàn không còn, vẫn còn tồn tại cấu trúc dải năng lượng của điện tử trong chất rắn VĐH, nghĩa là sự tồn tại của các dải năng lượng không phụ thuộc vào chỉ trật tự xa (tính tuần hoàn).

1. Phương pháp biến phân LCAO

Xét một chất rắn VĐH, ba chiều và gồm N nguyên tử (phân tử, ion) cùng loại.

Trật tự gần được xác định bởi hàm phân bố đôi $g(R)$ với R là khoảng cách giữa 2 nguyên tử cạnh nhau. Gọi $V(\vec{r})$ là thế của trường tự hợp trong chất rắn VĐH, ta có hàm Hamiltonian của hệ H bằng

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Hàm sóng của điện tử thuộc một nguyên tử riêng rẽ (cg là Orbital nguyên tử) là $\chi(\vec{r})$ và nó thỏa mãn phương

trình Schroedinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = \varepsilon_0 \chi(\vec{r}) \quad (3.18)$$

trong đó $U(\vec{r})$ là thế ở trong nguyên tử riêng rẽ và ε_0 là mức năng lượng trong nguyên tử tương ứng.

Theo phương pháp LCAO, hàm sóng điện tử của hệ sẽ được tìm dưới dạng sau đây:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n C_n e^{i\varphi_n} \chi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (3.17)$$

\vec{R}_n là tọa độ của nguyên tử thứ n , C_n và φ_n là các thông số tương ứng. Thay hàm sóng (3.17) vào phương trình Schroedinger sẽ tìm được các C_n . Tuy nhiên cách đó chỉ cho các kết quả gần đúng thô. Bởi vậy tốt hơn là dùng phương pháp biến phân, đảm bảo bằng cách xác định cực trị của phiếm hàm sau đây:

$$I = \int \Psi_k^*(\vec{r}) [H - \varepsilon] \Psi_k(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.18)$$

$$= -\frac{1}{N} \sum_n |C_n|^2 (\tilde{\varepsilon} + \alpha_n) - \frac{1}{N} \sum_{n, n' \neq n} C_n C_{n'} e^{i\varphi_{nn'}} (\beta_{nn'} + \varepsilon S_{nn'})$$

trong đó $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \varepsilon_0$

$$\alpha_n = - \int |\chi(\vec{r} - \vec{R}_n)|^2 [V(\vec{r}) - U(\vec{r} - \vec{R}_n)] d^3 \vec{r} \quad (3.18a)$$

$$\varphi_{nn'} = \varphi_n - \varphi_{n'} = \varphi(\vec{R}_{nn'})$$

$$\beta_{nn'} = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) U'_n \chi(\vec{r} - \vec{R}_n) d^3 \vec{r} \quad (3.18b)$$

$$S_{nn'} = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \chi(\vec{r} - \vec{R}_n) d^3 \vec{r} \quad (3.18c)$$

$$\text{Với } U'_n(\vec{r}) = V(\vec{r}) - U(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Khi xác định các tổng (3.18a) - (3.18c) giả thiết chỉ

xét đến các nguyên tử sát cạnh của nguyên tử đã xét, số các nguyên tử đó gọi là **số phối vị** z , bởi vậy trong các tổng trên chỉ số n' chỉ lấy với z nguyên tử sát cạnh. Trước khi tìm cực trị của I cần phải lấy trung bình các đại lượng thành phần theo cấu hình sắp xếp các nguyên tử có thể có dựa vào hàm phân bố $g(\bar{R})$.

Do tính đối xứng cầu của các hàm nguyên tử dùng phép biến đổi sau:

$$C_n = b_o \sum_{n'=1}^z \sum_P Q_p(R_{nn'}) b_p \quad (3.19)$$

Các hàm Q_p thỏa mãn các hệ thức

$$\int_0^{\infty} Q_p(R) Q_{p'}(R) g(R) dR = \delta_{pp'} \quad (3.20)$$

Chọn các hàm Q_p thỏa mãn điều kiện (3.20) như sau:

$$Q_0 = 1, Q_1 = \frac{R - \bar{R}}{R^*} \dots Q_p = \frac{R^p - \bar{R}^p}{R^*} \quad (3.21)$$

$$R^* = \sqrt{\bar{R}^2 - (\bar{R})^2}$$

$$\bar{R}^p = \int_0^{\infty} R^p g(R) dR$$

$$R = |\bar{R}_{nn'}|$$

Lấy trung bình theo các cấu hình khác nhau, từ (3.18), (3.19), (3.20) và (3.21) được biểu thức sau

$$\bar{I} = -z \left\{ \left(\bar{\alpha}_{oo} + \frac{\tilde{\epsilon}}{z} + \bar{\beta}_{oo} + \tilde{\epsilon} \bar{S}_{oo} \right) b_o^2 + 2 \sum_P \left(\bar{\alpha}_{P_o} + \bar{\beta}_{P_o} + \tilde{\epsilon} \bar{S}_{P_o} \right) b_o b_p \right. \\ \left. + \sum_{R,P'} \left(\bar{\alpha}_{PP'} + \tilde{\epsilon} \tilde{\delta}_{PP'} + (z-1) \bar{\alpha}_{oo} \bar{\delta}_{PP'} + \bar{\beta}_{PP'} + \tilde{\epsilon} \bar{S}_{PP'} \right) b_p b_{p'} \right\} \quad (3.22)$$

Phương pháp biến phân cho phép tìm cực trị \bar{I} bằng cách lấy đạo hàm theo b_p và điều kiện cực trị dẫn đến hệ thống phương trình đẳng cấp bậc nhất (còn gọi là phương trình trường kỳ) có dạng như sau:

$$\begin{vmatrix} A_{00} + \tilde{\varepsilon} \left(\frac{1}{3} + \bar{S}_{00} \right) & A_{10} + \tilde{\varepsilon} \bar{S}_{01} & \dots \\ A_{10} + \tilde{\varepsilon} \bar{S}_{10} & A_{11} + \tilde{\varepsilon} (1 + \bar{S}_{11}) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.23)$$

Trong đó $A_{pp'}$, $\bar{S}_{pp'}$ là các hàm của φ , tức là của k . Giải phương trình (3.23) sẽ xác định được $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \varepsilon_0$. Ở bậc gần đúng thấp nhất, phương trình (3.23) trở thành

$$A_{00} + (\varepsilon - \varepsilon_0) \left(\frac{1}{3} + \bar{S}_{00} \right) = 0 \quad (3.24)$$

Nghiệm của (3.24) là

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\bar{\alpha}_{00} + \bar{\beta}_{00}}{\frac{1}{3} + \bar{S}_{00}} \quad (3.25)$$

Các phương tiện tin học hiện nay cho phép giải phương trình (3.23) ở độ chính xác cao hơn. Đã áp dụng phương pháp trên đây để xác định cấu trúc dải năng lượng điện tử trong Ge, Si... vô định hình.

2. Phương pháp ô Wigner - Seitz

Phương pháp liên kết chặt LCAO, tuy cho phép xác định được dạng dải năng lượng điện tử, nhưng chưa phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm. Mặt khác, phương pháp ô Wigner Seitz về bản chất sẽ phù hợp với trường hợp vô định hình vì ở đây không đòi hỏi điều kiện tuần hoàn ở biên giới ô; ngoài ra trong vật rắn VDH thì giả thiết thế ở trong ô có

dạng cầu thích hợp hơn vì tính chất đẳng hướng ở trong vật rắn VDH.

Đại lượng phiếm hàm I (3.22) bây giờ trở thành:

$$I = \text{Re} \sum_n \left[\int \Psi_n^* (H - \varepsilon) \Psi_n d^3 \vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \int \frac{\partial \Psi_n(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \Psi_{n'}(r) dS_{n,n'} \right] \quad (3.26)$$

Trong công thức (3.26) tích phân thứ nhất thực hiện trong ô thứ n, còn tích phân thứ hai thực hiện trên lớp biên giữa ô thứ n và các ô n' ở sát cạnh. Cuối cùng phải tính tổng cho mọi ô, vì ở đây không còn tính đối xứng tịnh tiến. Gọi φ là hiệu pha trung bình của hàm sóng nguyên tử cạnh nhau, phép tính từ (3.26) cho ta kết quả

$$\bar{I} = \sum_{pp'} B_{pp'}(\varphi) b_p b_{p'} - \varepsilon \sum_p b_p^2 \quad (3.27)$$

Điều kiện cực trị dẫn đến phương trình trường kỳ

$$\left| B_{pp'}(\varphi) - \varepsilon \delta_{pp'} \right| = 0 \quad (3.28)$$

Phương trình này cho nghiệm $\varepsilon(\mathbf{k})$ và từ đó tính mật độ trạng thái trong dải năng lượng:

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{R^3} \int \frac{\varphi d\varphi}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}} \quad (3.29)$$

IV. MẪU ANDERSON, MOTT

Để nghiên cứu các vật rắn không có tính tuần hoàn (trật tự xa) Anderson đưa ra mô hình sau đây. Đó là một mạng các hố thế có độ sâu của các hố thế biến đổi ngẫu nhiên. Dùng phương pháp liên kết chặt đã đi đến một số kết quả mà các phương pháp chính xác hơn sau này cũng cho các kết quả phù hợp.

Nếu gọi ε_0 là mức năng lượng của điện tử trong một

nguyên tử riêng rẽ. Khi hình thành tinh thể từ các nguyên tử tương tự thì từ mức ε_0 sẽ xuất hiện dải năng lượng tương ứng. Kết quả áp dụng phương pháp liên kết chặt (cho trường hợp mạng lập phương đơn giản) thì dải năng lượng sẽ có dạng

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$A = \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{a}_n) H \varphi(\vec{r} - \vec{a}_{n+1}) d^3 \vec{r} \quad (3.30)$$

trong đó a là chu kỳ mạng, A là tích phân chồng lên nhau của các hàm sóng điện tử của hai nguyên tử cạnh nhau. Bề rộng của dải năng lượng sẽ là $2zA = 12A = B$ ($z = 6$ là số phối vị trong mạng lập phương đơn giản. Trong (3.30) hàm Hamiltonian H chứa thế tuần hoàn của tinh thể. Bây giờ, theo mẫu Anderson phải thêm vào thế nhiễu loạn ngẫu nhiên sau khi lấy trung bình

$$\langle U^2 \rangle = U_0^2 \quad (3.31)$$

U_0 biểu thị cường độ nhiễu loạn.

Anderson đi đến kết luận rằng nếu $U_0/B > 5$ thì mọi trạng thái điện tử đều là **các trạng thái định xứ** (nghĩa là không thể tham gia dẫn điện), tức là

$$\langle \sigma(0) \rangle = 0 \quad (3.32)$$

$\sigma(0)$ là độ dẫn điện, $\langle \rangle$ ký hiệu lấy trung bình trên tập hợp thống kê tương ứng.

Trong lý thuyết tính độ dẫn điện của điện tử trong vật rắn (kim loại, bán dẫn) thường dùng khái niệm **quãng đường tự do trung bình L** , đó là đoạn đường trung bình mà điện tử dẫn điện chuyển động giữa hai tán xạ. Như vậy nó là đại lượng đặc trưng cho mức độ tán xạ gây ra bởi các thế tán xạ trong vật rắn, có thể thấy nó tỷ lệ nghịch với U_0^2

nghĩa là khi U_0 tăng lên thì L sẽ giảm xuống. Quãng đường tự do trung bình chỉ còn có ý nghĩa khi L có độ lớn cùng cỡ hoặc lớn hơn chu kỳ mạng nghĩa là

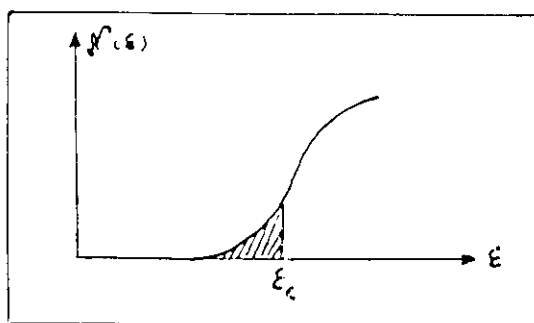
$$L \geq a \quad (3.33)$$

Bởi vậy, điện tử chỉ có thể tham gia dẫn điện nếu tích của vectơ sóng và L phải rất lớn hơn đơn vị (vì vectơ sóng của điện tử có độ lớn vào cỡ nghịch đảo của chu kỳ mạng $k \sim 1/a$), nghĩa là

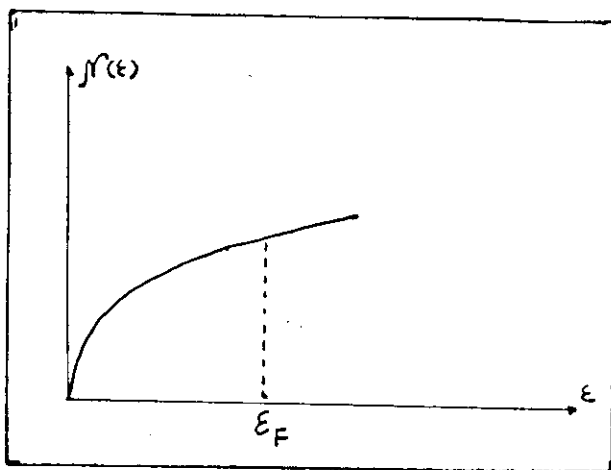
$$kL \gg 1 \quad (3.34)$$

Nếu không thỏa mãn điều kiện (3.34) thì khái niệm quãng đường tự do trung bình không thích hợp nữa và đó cũng là dấu hiệu cho biết trạng thái tương ứng của điện tử là **trạng thái định xứ**.

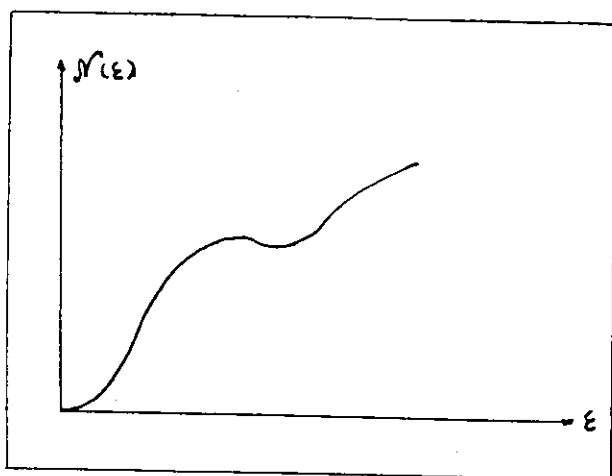
Như vậy cũng trong một dải năng lượng có thể có những mức năng lượng (ở giữa dải) ứng với các trạng thái trải rộng, nghĩa là các điện tử ở các trạng thái đó (đặc trưng bởi $\epsilon(\mathbf{k})$) có thể tham gia quá trình dẫn; đồng thời cũng có thể có các trạng thái định xứ, nghĩa là các điện tử ở các trạng thái định xứ này không thể tham gia quá trình dẫn.



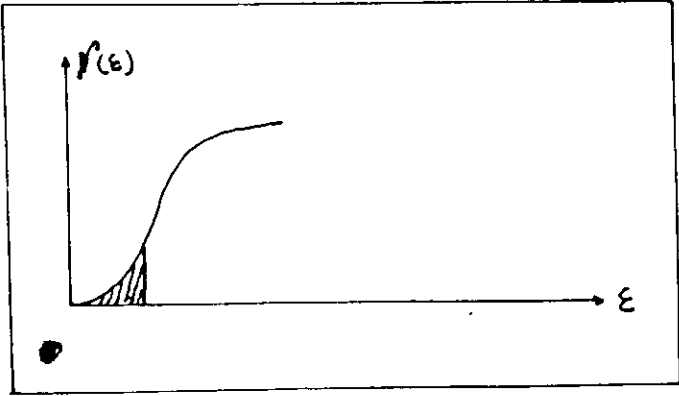
Hình 3.5. Sự liên tục giữa các mức ứng với các trạng thái điện tử "trải rộng" và "định xứ"; mức đặc trưng ϵ_c phân cách giữa chúng



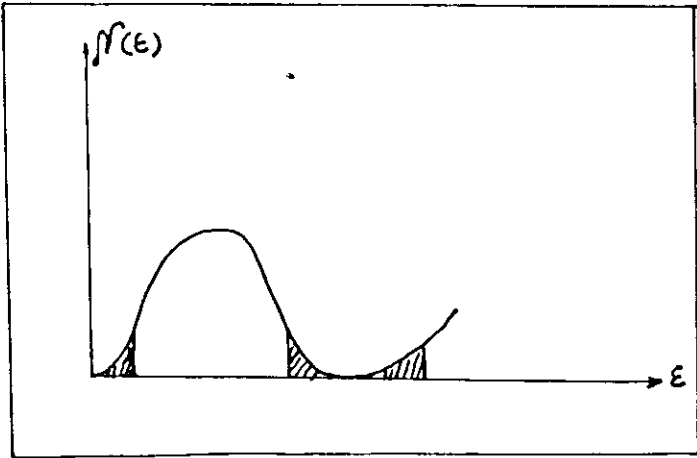
Hình 3.6a $N(\epsilon)$ trường hợp điện tử tự do



Hình 3.6b $N(\epsilon)$ trường hợp U_0 nhỏ



Hình 3.6c $N(\epsilon)$ trường hợp U_0 lớn



Hình 3.6d $N(\epsilon)$ trường hợp bán dẫn VDH

Điều quan trọng là với các vật rắn vô định hình, các **trạng thái trải rộng** và định xứ không cách nhau bởi một khe năng lượng nào, mà chỉ có một mức **năng lượng đặc trưng** E_c , như trên hình vẽ 3.5.

Mott và Davis đã nghiên cứu các dải năng lượng điện tử trong vật rắn VDH (không trật tự xa - không tinh thể) bằng **phương pháp mật độ trạng thái**. Ưu điểm của phương pháp này là nó không tách biệt các trạng thái "trải rộng" và các trạng thái định xứ, bởi vậy thích hợp cho trường hợp vật rắn VDH như đã thấy từ kết quả của mẫu Anderson.

Trong **không gian vectơ sóng** k (còn gọi là **không gian nghịch** vì vectơ sóng k có độ dài có thứ nguyên là nghịch đảo của chiều dài), khi đi từ mặt đẳng năng $\varepsilon(k)$ tới mặt đẳng năng ứng với $\varepsilon + d\varepsilon$ thì số trạng thái sẽ gia tăng một lượng bằng $VN(\varepsilon)d\varepsilon$. Trong trường hợp **mặt đẳng năng** là mặt cầu (bán kính $|k|$), tức là $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, có thể tính mật độ trạng thái bằng:

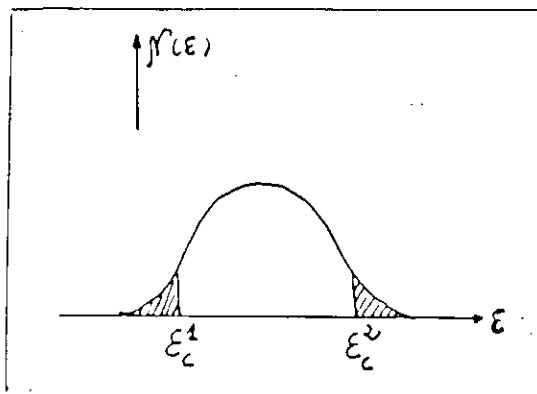
$$N(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \quad (3.35)$$

Dạng (3.35) thường ứng với các đáy dải năng lượng. Trong trường hợp xét đến gần đúng bậc hai của phương pháp nhiễu loạn, dạng $\varepsilon(k)$, trở thành phức tạp và mặt đẳng năng không còn dạng cầu, khi đó

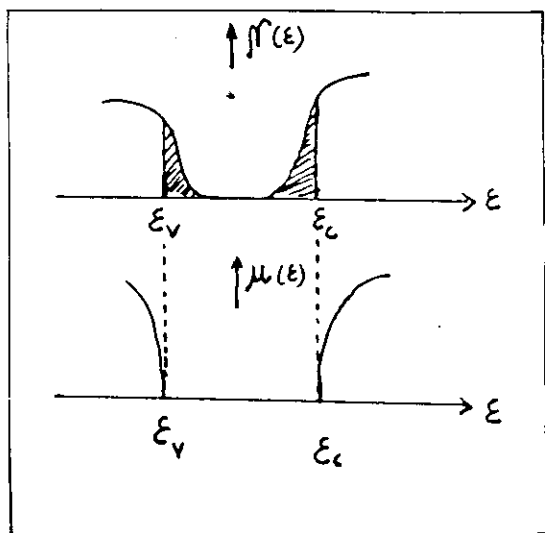
$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + v(0) + \frac{V}{8\pi^3} \int \frac{|v(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) d^3 \vec{q}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+\vec{q}}} \quad (3.36)$$

Trong (3.36) $v(\vec{q})$ là thành phần Furiê của thế nhiễu loạn gây ra bởi tâm tán xạ, ứng với thành phần \vec{q} ; $S(\vec{q})$ là

thành phần Furiê của hàm phân bố đôi $g(\bar{r})$ của các nguyên tử ứng với thành phần \bar{q} . Từ (3.36) có thể xác định mật độ trạng thái $N(\epsilon)$. Một số dạng của mật độ trạng thái $N(\epsilon)$ cho trên hình 3.6 a-d.



Hình 3.7. Các trạng thái định xứ và "trải rộng" trong dải năng lượng

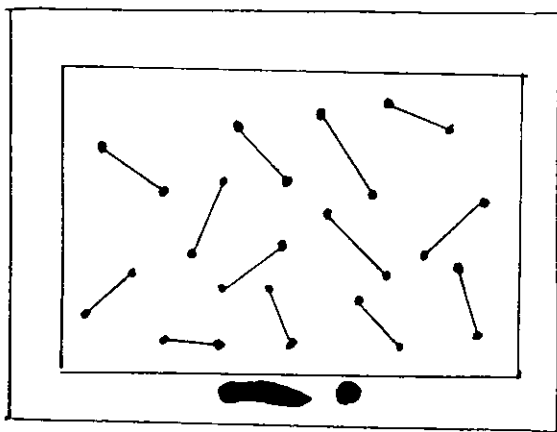


Hình 3.8. Bề rộng dải cấm xác định theo độ linh động

Sau khi xây dựng phương pháp xác định các dạng có thể có của $N(\epsilon)$ trong các chất rắn VĐH, lý thuyết Mott - Davis đã chứng tỏ rằng, căn cứ vào tỷ số U_0/B , nếu tỷ số đó vượt quá một giá trị xác định thì các trạng thái điện tử trở thành định xứ khi $\epsilon < \epsilon_c^1$ hoặc $\epsilon > \epsilon_c^2$; các trạng thái điện tử với $\epsilon_c^1 < \epsilon < \epsilon_c^2$ là các trạng thái "trải rộng", như trên hình vẽ 3.7.

Như vậy trong các chất bán dẫn VĐH thực ra bề rộng dải cấm sẽ xác định bằng khoảng cách giữa các biên của "dải độ linh động", chứ không phải cạnh của dải năng lượng điện tử, như minh hoạ trên hình vẽ 3.8.

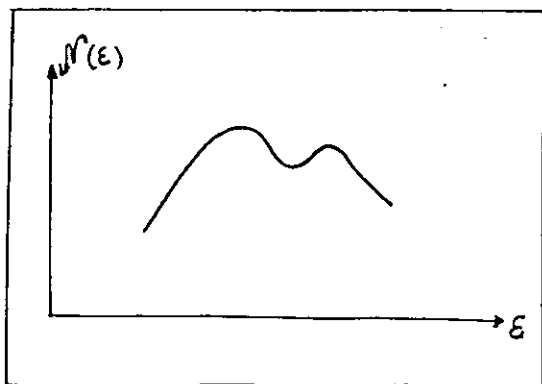
Mẫu dải năng lượng điện tử trong chất rắn bán dẫn VĐH trên đây đã được Mott xây dựng, sau đó được Cohen, Fritzsche và Ovshinsky phát triển nên thường gọi là mẫu Mott - CFO.



Hình 3.9 Mẫu Lifshitz với các đôi nguyên tử

Một mẫu hỗn loạn khác của chất rắn VĐH do Lifshitz xây dựng. Đó là một tập hợp các nguyên tử cùng loại, mỗi nguyên tử gây ra một thế như nhau, nhưng chúng phân bố hỗn loạn trong cấu hình của chất rắn VĐH. Ở đây đã dùng

phương pháp cặp đôi, trong đó mỗi đôi là hai nguyên tử cạnh nhau và gần nhất; mỗi đôi như vậy được xét như một phân tử, xem hình 3.9. Như vậy mỗi mức năng lượng điện tử của một nguyên tử là mức đơn thì bây giờ, cũng mức đó,



Hình 3.10. Dạng mật độ năng lượng $N(\epsilon)$ theo mẫu chất rắn VĐH Lifshitz

sẽ biến thành mức kép do tương tác của 2 nguyên tử trong đôi (phân tử).

Do đó mật độ trạng thái của dải năng lượng tương ứng cũng có dạng hai cực đại như trên hình 3.10.

V. DẢI NĂNG LƯỢNG PHÔNÔN TRONG CHẤT RẮN VĐH

Cũng giống như với các sóng điện tử, những dao động sóng cơ học của chất rắn VĐH cũng có dải năng lượng khác với tinh thể. Do đó dải năng lượng phonon trong chất rắn VĐH cũng có những đặc điểm đáng chú ý.

Trước hết nhắc lại phương pháp tìm dải năng lượng phonon trong tinh thể. Hàm năng lượng của hệ dao động trong tinh thể có dạng

$$H = \sum_{\alpha, \ell} \frac{P_n^2(\ell)}{2M_\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \ell, \ell'} \phi_{\alpha\alpha'}(\ell, \ell') U_\alpha(\ell) U_{\alpha'}(\ell') \quad (3.37)$$

trong đó $\alpha = 1, 2, 3$

ℓ chỉ vị trí nguyên tử ở \bar{R}_ℓ , có khối lượng M_ℓ .

$U_\alpha(\ell)$ là thành phần α của vectơ chuyển dời $\vec{U}(\ell)$ của nguyên tử có vị trí \bar{R}_ℓ .

$\phi_{\alpha\alpha'}(\ell, \ell')$ chỉ thành phần của hằng số lực tương tác giữa 2 nguyên tử ở vị trí ℓ và ℓ' . Khi dao động của nguyên tử ℓ có dạng

$$U_\alpha(\ell) = A_\alpha(\ell) \exp i\omega t \quad (3.38)$$

trong đó $A_\alpha(\ell)$ là biên độ của dao động, thì thay vào (3.37) ta sẽ có phương trình

$$\sum_{\ell'} \sum_{\alpha'} (\phi_{\alpha\ell, \alpha'\ell'} - M_\ell \omega^2 \delta_{\alpha\ell, \alpha'\ell'}) A_{\alpha'}(\ell') = 0 \quad (3.39)$$

trong đó

$$1 \text{ nếu } \alpha = \alpha', \ell = \ell'$$

$$\delta_{\alpha\ell, \alpha'\ell'} =$$

0 nếu khác đi

Nếu có N nguyên tử thì (3.39) dẫn đến phương trình xác định ω bằng ma trận $3N$ hàng, cột triệt tiêu như sau

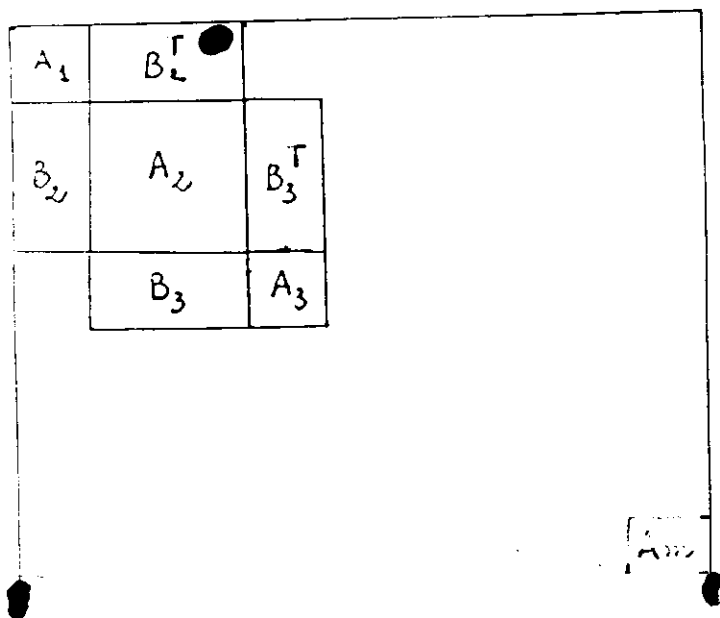
$$|\phi_{\alpha\ell, \alpha'\ell'} - M_\ell \omega^2 \delta_{\alpha\ell, \alpha'\ell'}| = 0 \quad (3.40)$$

Phương trình (3.40) sẽ trở nên phương trình bậc thấp hơn trong trường hợp chất rắn tinh thể nhờ tính tuần hoàn của mạng. Trong chất rắn VDH không giảm được bậc của (3.40), bởi vậy, thường phải dùng hai cách tiếp cận sau đây:

I. Phương pháp lựa chọn các mô hình đơn giản hóa để giải phương trình (3.40) và tìm ra: **mật độ trạng thái của dao động**, xác định các trạng thái định xứ của dao động và các trạng thái dao động "trải rộng".

Khi một trạng thái dao động bị định xứ có nghĩa là dao động tương ứng chỉ tồn tại trong phạm vi một nhóm nguyên tử, khác với trạng thái dao động "trải rộng" lan truyền trong toàn vật rắn VDH, là các phonô.

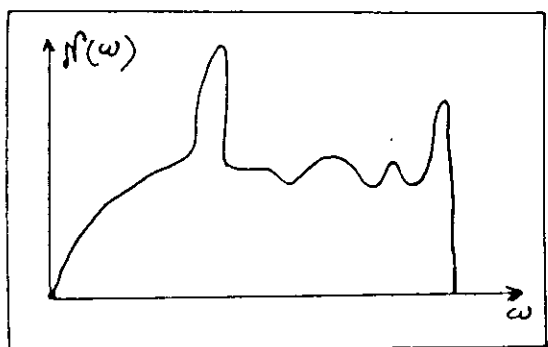
Kết quả cho thấy mức độ xuất hiện các trạng thái dao động định xứ tăng lên theo tần số dao động và mức độ hỗn loạn của chất rắn VDH. Ở tần số rất thấp, với mọi chất rắn VDH, hầu như mọi trạng thái dao động đều "trải rộng".



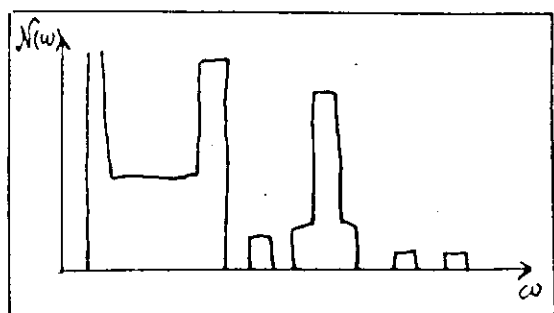
Hình 3.11. Ma trận M tương ứng với phương trình 3.40. Các ma trận A_m là các ma trận vuông theo đường chéo có l_m hàng l_m cột; ma trận B_n có $l(n-1)$ hàng l_n cột, ma trận B_n^T là ma trận B_n chuyển vị

2. Phương pháp tính số

Nhờ sự phát triển của các phương tiện tính số, ngày nay có thể giải được trên máy tính một cách thuận lợi các phương trình với ma trận hạng cao như (3.40). Gọi M là ma trận tương ứng với (3.40), như trên hình 3.11. Chia cạnh của M ra thành các đoạn l_1, l_2, \dots , từ đó xây dựng các **ma trận**



Hình 3.12. Dạng $N(\omega)$ trong thủy tinh thạch anh (SiO_2)



Hình 3.13. Kết quả tính số cho $N(\omega)$ của dây 1 chiều 8000 nguyên tử (hai loại: nặng và nhẹ)

con như trên hình 3.11. Gọi U_i là ma trận đồng nhất dạng vuông có cạnh l_i (chỉ có số hạng chéo bằng đơn vị, các thành phần khác bằng 0), định nghĩa U_i như sau:

$$U_i = A_i - xI_i - B_i^T U_{i-1}^{-1} B_i \quad (3.41)$$

trong đó U_{i-1}^{-1} là ma trận nghịch đảo của U_{i-1} theo đại số tuyến tính thì số nghiệm âm ($x < 0$) của $|M - xI|$ bằng tổng tất cả các nghiệm âm của mọi U_i . Từ đó suy ra các nghiệm dương tức là ứng với tần số giao động ω . Do đó tìm được mật độ các trạng thái dao động $N(\omega)$ theo ω . Sự phân chia các đoạn l_1, l_2, l_3, \dots phụ thuộc vào các khoảng cách mà lực tương tác ứng với dao động của các nhóm nguyên tử là đáng kể.

Dạng mật độ trạng thái dao động của thủy tinh thạch anh SiO_2 được tính bằng các phương pháp tính số cho trên hình 3.12. Dạng $N(\omega)$ của dãy một chiều có 8000 nguyên tử thuộc 2 loại, với tỷ số các nguyên tử nhẹ trên số các nguyên tử nặng bằng 0,05, phân bố ngẫu nhiên, xác định bởi phương pháp tính số cho trên hình 3.13.

VI. MỘT SỐ HIỆN TƯỢNG ĐỘNG (VẬN CHUYỂN) TRONG CHẤT RẮN VDH

Các **tính chất động** (dẫn điện, dẫn nhiệt, hiệu ứng Hall, hiệu ứng Seebeck v. v...) của chất rắn VDH cũng có nhiều đặc tính khác với trong chất rắn tinh thể.

Trước hết xét quá trình dẫn điện trong kim loại và bán dẫn VDH. Muốn vậy nhắc lại một số công thức chính để tính độ dẫn điện trong tinh thể kim loại, gọi σ là độ dẫn điện cho bởi công thức

$$\sigma = \frac{\eta e^2 \tau}{m^*} \quad (3.42)$$

trong đó η mật độ điện tử (hạt dẫn); τ là **thời gian hồi phục trung bình**; m^* là khối lượng hiệu dụng (tính được từ cấu trúc dải năng lượng của điện tử). Thời gian τ tính được bằng cách **giải phương trình động Boltzmann** và có biểu thức

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi n_i v_F \int_0^{\pi} I(\theta) (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (3.43)$$

n_i là mật độ tạp chất trong tinh thể, v_F là vận tốc của điện tử ứng với mức Fermi, $I(\theta)$ là đại lượng tỷ lệ với xác suất tán xạ của các tâm tạp chất. Gọi $V(\vec{r})$ là phân gây tán xạ của thế trong trường tinh thể và có giá trị tuyệt đối nhỏ, thì $I(\theta)$ chỉ là hàm của góc tán xạ θ và cho bởi

$$I(\theta) = \left| \frac{m^*}{2\pi \hbar^2} \int V(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r} \right|^2 = \left| \frac{m^*}{2\pi \hbar^2} V(\vec{q}) \right|^2 \quad (3.44)$$

Thế nhiễu loạn gây tán xạ của tạp chất trong tinh thể là loại thường có dạng

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon r} \exp(-r/r_0) \quad (3.45)$$

Trong đó ϵ là hằng số điện môi của tinh thể kim loại r_0 gọi là **bán kính màn chắn** có thể tính được từ mật độ điện tử dẫn điện. Các công thức (3.43) và (3.44) chỉ có giá trị khi số tạp chất là ít và có thể bỏ qua các hiện tượng tán xạ đồng thời từ 2 và nhiều hơn các tâm tạp chất (tâm tán xạ).

Do đó khi nồng độ tạp chất tăng lên, các công thức trên không còn đúng nữa, phải kể đến các loại tán xạ **đồng thời của nhiều tâm tán xạ**. Tất nhiên quá trình này phụ thuộc mạnh vào vị trí tương quan của các tâm tán xạ. Chính trong các chất rắn VĐH thì mọi nguyên tử đều trở thành

tâm tán xạ vì tính tuần hoàn tức là trật tự xa đã bị mất.

Bởi vậy chỉ ít thì trong chất rắn VDH phải kể đến quá trình tán xạ đồng thời của 2 tâm tán xạ, gọi là **tán xạ đôi**. Như vậy thay vào (3.44) trong trường hợp chất rắn VDH ta phải có

$$I(\theta) \iint |1 + \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \vec{R})|^2 G(R) d^3 \vec{R} \quad (3.46)$$

trong đó $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \vec{q}$ xác định bởi góc tán xạ θ , \vec{R} là vector giữa hai tâm tán xạ; $G(R)$ là hàm phân bố đôi của các tâm tán xạ. Thay (3.46), (3.44) vào (3.43) ta có trong chất rắn VDH.

$$\frac{1}{\tau} = N_F \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos\theta) 2\pi \sin\theta d\theta \cdot S(q) \quad (3.47)$$

trong đó N là mật độ nguyên tử trong chất rắn VDH và:

$$S(q) = \frac{1}{N} \iint |1 + \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R})|^2 G(R) d^3 \vec{R}$$

Nếu gọi $L = \tau U_{\vec{F}}$ là **quãng đường tự do trung bình** của điện tử dẫn điện thì có được L và điện trở suất như sau (cho trường hợp đẳng hướng).

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} &= 2\pi N \int_0^\pi S(q) I(\theta) (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \\ \rho &= \frac{3\pi}{\hbar^2 e^2 v_F^2 V} \int_0^{2k_F} \frac{|v(q)|^2}{4k_F^4} S(q) q^3 dq \quad (3.48) \end{aligned}$$

V là thể tích của mẫu đo.

Theo (3.48) điện trở sẽ được xác định, nếu biết được $v(\vec{q})$ và $S(\vec{q})$ tức là thể tán xạ và cấu hình các nguyên tử trong chất rắn VDH.

Cũng bằng phép tính tương tự có thể tìm được biểu thức của hằng số Seebeck trong hiện tượng nhiệt điện S

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \frac{1}{\epsilon_F} (3 - 2\eta) \quad (3.49)$$

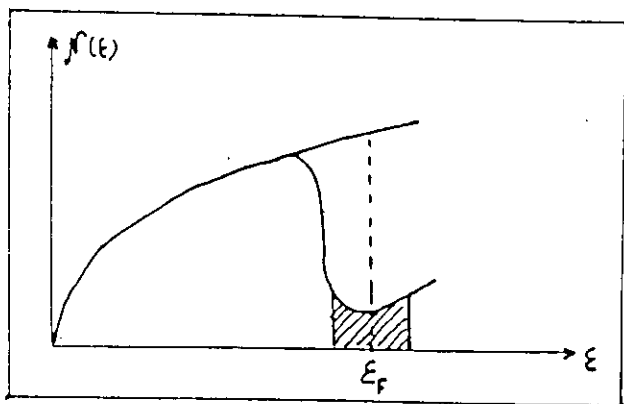
trong đó

$$\eta = \frac{\left[|v(q)|^2 S(q) \right]_{q=2k_F}}{\langle |v(q)|^2 S(q) \rangle}$$

Thường η có giá trị xấp xỉ đơn vị nên S có giá trị âm, tức là ứng với độ dẫn điện tử (n). Với hiệu ứng Hall cũng có kết quả tương tự như trong tinh thể, nghĩa là hằng số Hall cho bởi công thức

$$R = \frac{1}{ne} \quad (3.50)$$

trong đó n là mật độ điện tử tự do.



Hình 3.14. Các mức định xứ tạo ra khe năng lượng tại ϵ_F

Các công thức (3.48), (3.49) và (3.50) chỉ đúng khi chưa xét đến các đặc thù của dải năng lượng và cơ chế dẫn

trong chất rắn VDH, mới chỉ xét đến tính tán xạ của cấu hình không tuần hoàn của chất rắn VDH. Bởi vậy khi xét đến các mức định xứ trong dải năng lượng và **cơ chế dẫn nhảy cóc** giữa các mức định xứ thì các công thức (3.48), (3.49) và (3.50) không còn đúng nữa mà hoặc phải có hiệu chỉnh, hoặc phải thay đổi.

Nếu các mức định xứ lại xuất hiện ngay ở mức Fermi như trên hình vẽ 3.14 thì tương tự như có khe năng lượng và các công thức (3.48), (3.49) và (3.50) không dùng được nữa, khi đó phải xét bài toán cụ thể.

Cơ chế dẫn nhảy cóc của các điện tử cũng tạo ra một thành phần dẫn điện khác với (3.48). Thực vậy khi điện tử ở trạng thái định xứ thuộc dải năng lượng trong chất rắn VDH thì hàm sóng của nó giảm theo hàm mũ đối với khoảng cách và có dạng

$$\Psi_n(\vec{r}) \sim \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (3.51)$$

(ký hiệu \sim chỉ sự tỷ lệ) thông số a đặc trưng cho tính định xứ của trạng thái, có ý nghĩa như một loại bán kính Bohr thuộc vào nguyên tử ở vị trí \vec{R}_n . Các trạng thái định xứ của các điện tử thuộc nguyên tử có vị trí \vec{R}_n và \vec{R}_m có thể chồng lấn lên nhau và **mức chồng lấn** đó cho bởi tích phân (coi thông số a của các trạng thái định xứ như nhau)

$$\int \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) d^3\vec{r} \sim \exp\left(-\frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}{a}\right) \quad (3.52)$$

Tích phân (3.52) cho ta xác suất để điện tử nhảy từ vị trí \vec{R}_n sang vị trí \vec{R}_m theo chiều ngược dòng điện, đó là cơ chế dẫn bằng nhảy cóc của các điện tử. Như vậy có thể xác định độ dẫn do cơ chế nhảy cóc của điện tử bằng cách lấy

trung bình xác suất (3.52) theo cấu hình sắp xếp các nguyên tử trong chất rắn VĐH và có thể suy ra:

$$\bar{\sigma}_h \sim \exp(-\alpha r_s / a) \quad (3.53)$$

trong đó $\bar{\sigma}_h$ là độ dẫn trung bình do cơ chế nhảy cóc; α , r_s , a là các thông số tương ứng với cấu hình của trạng thái rắn VĐH: αr_s đặc trưng cho khoảng cách mà trong phạm vi đó có thể xảy ra quá trình dẫn do nhảy cóc còn a , như trên đã nói, đặc trưng cho mức định xứ của các trạng thái định xứ. Thực ra vấn đề cơ chế dẫn điện bằng nhảy cóc của các điện tử giữa các mức tạp chất trong chất rắn bán dẫn điện được nghiên cứu khá kỹ hơn ở trong các chất rắn khác.

Trong quá trình vận chuyển điện tử trong chất rắn VĐH, cũng xảy ra quá trình tán xạ trên phonôn. Tuy nhiên chưa có lý thuyết đầy đủ về vấn đề này.

Một số phép tính cho thấy có thể trong kim loại VĐH thì ảnh hưởng của tán xạ phonôn sẽ đáng kể hơn ở trong chất bán dẫn VĐH đối với quá trình vận chuyển của điện tử.

VII. CHUYỂN PHA CÁCH ĐIỆN - DẪN ĐIỆN (HOẶC PHI KIM LOẠI - KIM LOẠI) TRONG CHẤT RẮN VĐH

Chúng ta, như đã trình bày ở các điểm trên, biết rằng trong tinh thể hàm sóng của điện tử dẫn điện thuộc các dải năng lượng có dạng hàm Bloch (3.1).

Giả dụ các nguyên tử có hai điện tử vòng ngoài được tạo thành dải và điền đầy một dải tương ứng. Trên dải đó là dải cấm và dải cho phép tiếp theo không có điện tử nào (trống hoàn toàn). Đó là cấu trúc dải năng lượng của chất cách điện. Thường ở trạng thái tinh thể ảnh hưởng của tác động bên ngoài ảnh hưởng đến chu kỳ mạng không lớn, do đó bề rộng các dải cũng ít thay đổi và cấu hình các dải năng

lượng không có thay đổi gì đáng kể. Do đó tính cách điện được duy trì bền vững. Tuy nhiên có những điều kiện, ví dụ trạng thái vô định hình có thể làm cho khoảng cách giữa các nguyên tử thay đổi mạnh bằng tác động bên ngoài (áp suất, nhiệt độ...). Khi khoảng cách giữa các nguyên tử giảm đi thì các dải năng lượng của điện tử sẽ rộng ra. Nếu mức tăng bề rộng của các dải đạt tới tình trạng chúng chồng lấn lên nhau thì một chất cách điện có thể chuyển thành dẫn điện, mà ta gọi là **chuyển pha Mott**.

Phép tính của Hubbard chứng tỏ rằng ví dụ trong các oxýt **phản sắt từ** cách điện như NiO thì xuất hiện khe năng lượng trên dải đầy mà muốn có điện tử dẫn thì điện tử phải có năng lượng kích thích vượt qua khe năng lượng đó. Vì vậy nó là chất cách điện, gọi là cách điện Mott - Hubbard. Kết quả phép tính cho giá trị của khe là $\Delta\epsilon$ bằng:

$$\Delta\epsilon = I - E - J - J' \quad (3.54)$$

trong đó I là năng lượng ion hóa của điện tử, E là năng lượng cần thiết để điện tử bứt khỏi nguyên tử và dời sang nguyên tử khác ở cách xa, còn J và J' là bề rộng của dải điện tử và dải lỗ trống tương ứng. $\Delta\epsilon$ còn gọi là **khe Mott - Hubbard**.

Nếu khoảng cách giữa các nguyên tử trong chất rắn VDH được giảm xuống giá trị a_0 , sao cho J và J' tăng lên để triệt tiêu $\Delta\epsilon$ thì chất rắn trở thành dẫn điện.

Quá trình ngược lại nghĩa là làm tăng khoảng cách a giữa các nguyên tử sẽ dẫn đến chuyển pha kim loại \rightarrow phi kim loại. Hiện tượng này thường xảy ra trong các bán dẫn pha tạp. Nếu mức pha tạp sao cho khoảng cách giữa các tâm tạp chất đủ cách xa làm cho dải tạp thu hẹp không lấn vào dải dẫn thì sẽ xuất hiện tính cách điện.

Phép tính cho kết quả về độ dẫn điện ở gần chuyển pha phi kim loại - kim loại như sau:

$$\sigma = \frac{S_F e^2 a g^2}{12\pi^3 \hbar} \quad (3.55)$$

trong đó S_F là diện tích của mặt Fermi xuất hiện, a là khoảng cách trung bình giữa các nguyên tử có đóng góp điện tử vào dải năng lượng còn thông số g cho bằng biểu thức

$$g = \left. \frac{N(\epsilon)}{N^*(\epsilon)} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (3.56)$$

$N(\epsilon)$ là mật độ trạng thái của chất rắn VDH, còn $N^*(\epsilon)$ là mật độ trạng thái của chất tương ứng với các điện tử hợp thành dải điện tử tự do, thường $g < 1$.

VIII. THỦY TINH KIM LOẠI VÀ THỦY TINH SPIN

Từ cuối những năm 50 của thế kỷ này đã chế tạo được kim loại ở dạng thủy tinh. Nhắc lại rằng thủy tinh là dạng chất rắn VDH đặc biệt, nó chuyển từ thể rắn sang lỏng một cách liên tục, qua một nhiệt độ thủy tinh hóa T_g mà không có gián đoạn về thể tích, entropy, nội năng... qua nhiệt độ kết tinh T_k xác định như tinh thể.

Bình thường kim loại nóng chảy khi để nguội sẽ kết tinh và chuyển sang thể rắn tinh thể ở một nhiệt độ xác định gọi là nhiệt độ kết tinh. Nhưng nếu làm lạnh kim loại nóng chảy một cách đặc biệt đột ngột nhanh (tốc độ làm nguội khoảng 10^6 K/sec) thì kim loại sẽ tồn tại ở dạng vô định hình có cấu hình nguyên tử gần giống với khi ở thể lỏng: đó là **thủy tinh kim loại**. Hiện nay ở các phòng thí nghiệm thường chế tạo thủy tinh kim loại dưới dạng các băng mỏng bằng cách rót kim loại nóng chảy lên trên một trống dẫn

nhệt cao và quay với tốc độ lớn để đạt tốc độ làm nguội 10^6 K/sec.

Các thủy tinh kim loại có nhiều đặc tính rất có ý nghĩa đối với công nghệ hiện đại. Các băng thủy tinh kim loại chế tạo từ các hợp chất từ tính, một mặt có trường kháng từ không cao với độ từ thẩm lớn (từ mềm), mặt khác lại có điện trở suất rất lớn (do cấu trúc vô định hình). Bởi vậy dùng các băng này trong các thiết bị điện từ (biến áp, cuộn cảm, lõi từ, v.v...) thì ngoài các từ tính cao chúng còn làm cho tổn hao năng lượng điện rất ít hơn so với các vật liệu từ cũ (tôn silic, lá thép, lá pécmalôi v.v...). Tuy vậy giá thành hiện nay còn cao nên chúng mới chỉ được dùng với lượng nhỏ trong các thiết bị có yêu cầu đặc biệt.

Các thủy tinh kim loại còn có đặc tính rất quý là tính chống ăn mòn rất cao, cao hơn thép không rỉ kể cả trong các môi trường xâm thực mạnh (dung dịch axit, dung dịch muối v.v...), ví dụ thủy tinh kim loại với thành phần $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$. Chúng được dùng làm các bộ phận của thiết bị làm việc trong điều kiện xâm thực cao.

Các thủy tinh kim loại cũng có các tính chất cơ học rất đáng chú ý. Vì không tồn tại các lệch mạng trong cấu trúc vô định hình, nên tính bền với biến dạng của chúng cao hơn hẳn các chất rắn tinh thể.

Cho đến hiện nay các tính chất đặc thù nói trên còn là đối tượng nghiên cứu để tìm hiểu cơ chế của các hiện tượng khác với trong tinh thể của các thủy tinh kim loại. Một trong những vấn đề nảy sinh làm cho việc ứng dụng thủy tinh kim loại bị hạn chế là tính "suy thoái" của chúng. Sự suy thoái thể hiện ở chỗ trạng thái thủy tinh không ổn định bền vững mà do tác động của các yếu tố như nhiệt độ, áp suất v.v... hiện tượng kết tinh kim loại sẽ xảy ra cục bộ từng

chỗ. Các vi tinh thể xuất hiện lớn dần lên làm cho các tính chất ưu việt của thủy tinh kim loại bị giảm mạnh.

Trong một số tinh thể kim loại có thể pha tạp một số ion từ tính (có momen từ spin của ion). Các ion từ tính này phân bố hỗn loạn trong mạng tinh thể.

Như vậy chúng ta có một hệ các spin phân bố hỗn loạn. Giữa các spin này có thể có tương tác trao đổi theo cơ chế RKKY (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yoshida) - cơ chế hình thành tương tác trao đổi do tương tác gián tiếp qua các điện tử dẫn điện trong kim loại.

Một hệ spin có tương tác trao đổi và phân bố hỗn loạn (vô định hình) trong một nền phi từ tính (kim loại, bán dẫn...) được gọi là **thủy tinh spin** thí dụ pha tạp Mn vào Cu, Fe vào Au với hàm lượng thấp (thường nhỏ hơn vài phần trăm nguyên tử) thì dưới một nhiệt độ tới hạn T_g sẽ xuất hiện trạng thái từ **thủy tinh spin**. Thí dụ khác là trong bán dẫn HgTe pha tạp Mn thành hợp chất $Hg_{1-x}Mn_xTe$ với $x \approx 0,17$, giữa các spin của ion Mn có tương tác trao đổi trực tiếp và phân bố hỗn loạn, xuất hiện thủy tinh spin.

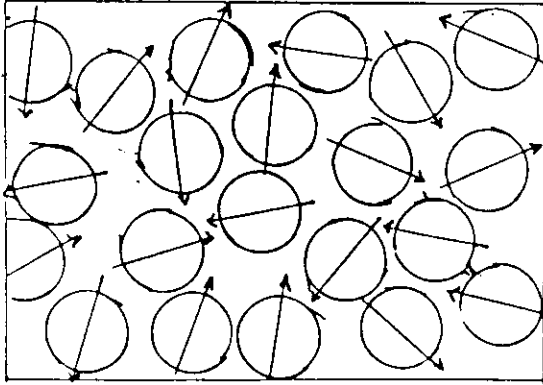
Giả sử xét **thủy tinh spin** xác định bởi hàm năng lượng Hamiltonian sau

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_{ij} S_{jz} \quad (3.57)$$

(ij) là cặp vị trí của hai ion từ cạnh nhau, S_{iz} là hình chiếu lên trục z của momen từ spin tại vị trí i. Vì các spin phân bố hỗn loạn, J_{ij} cũng tuân theo một phân bố ngẫu nhiên giả định là phân bố Gauss, nghĩa là

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{(2\pi J^2)^{1/2}} \exp \left[- (J_{ij} - J_0)^2 / 2 J^2 \right] \quad (3.58)$$

trong đó $P(J_{ij})$ là phân bố xác suất, J_0 là giá trị trung bình của J_{ij} , J là căn số của giá trị trung bình bình phương của J_{ij} .



Hình 3.15. Một trường hợp thủy tinh spin trong pha từ tính yếu

Dùng (3.57), (3.58) và phương pháp vật lý thống kê sẽ tìm được hàm năng lượng tự do, từ đó lấy trung bình theo mọi cấu hình có thể có của hệ thống đặc trưng cho thủy tinh spin, sẽ tìm ra các đại lượng đặc trưng của hệ thống như độ từ hóa, độ cảm từ, nhiệt dung v.v...

Tuy nhiên phân bố (3.58) chỉ là giả định, thực ra J_{ij} sẽ phân bố rất đa dạng trong cấu hình của thủy tinh spin, ví dụ J_{ij} do cơ chế RKKY biến đổi dao động theo khoảng cách. Bởi vậy bài toán thủy tinh spin còn đang được tiếp tục nghiên cứu. Trên hình 3.15 minh họa một trường hợp thủy tinh spin ở trong pha từ tính yếu gần nhiệt độ chuyển pha.

Tài liệu tham khảo

- [1] N. F. Mott. *Electrons in Disordered Structures*, Advances in physics, Vol 10, No 61, 49, (1967).
- [2] J. M. Ziman. *Model of Disorder*, Cambridge University Press, (1979).
- [3] N. F. Mott, E. A. Davis. *Electronic Processes in non-crystalline Materials*, Clarendon Press, (1971)
- [4] *Amorphons and Liquid Semiconductors*, edited by J. Tauc, Plenum press, 1974.
- [5] Vũ Đình Cự. *Từ học*. NXB Khoa học và kỹ thuật. 1996; *Vật lý chất rắn*, Hà Nội, 1997.