

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

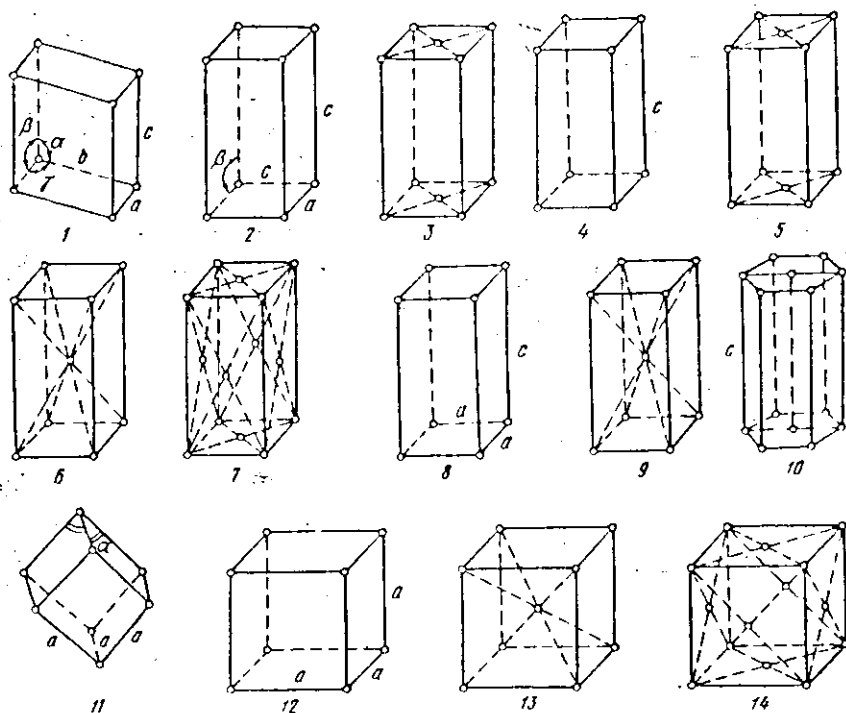
**đơn tinh thể.** Trường hợp ngược lại, chưa kịp đến trạng thái năng lượng cực tiểu đã đông rắn lại, các nguyên tử không còn linh động nữa. Ở trường hợp đó vật rắn có cấu trúc một phần tinh thể, một phần vô định hình hoặc hoàn toàn là **vô định hình**. Sự biến đổi cấu trúc ở trạng thái rắn thường xảy 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
$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	Mặt thoi (ba phương)	10	-	-	-	15	4/mmm
						16	3
						17	3
						18	3/2
						19	3/m
$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	Sáu phương	11	-	-	-	20	3/m
						21	6
						22	6
						23	622
						24	6mm
						25	6/m
						26	62
						27	6/mmm
$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma$	Lập phương	12	-	13	14	28	23
						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 mẫu. Có thể có những phép biến đổi làm cho vị trí các nguyên tử trùng nhau nhưng định hướng của momen từ lại khác nhau (chưa trùng nhau về mẫu), 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 màu. 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.

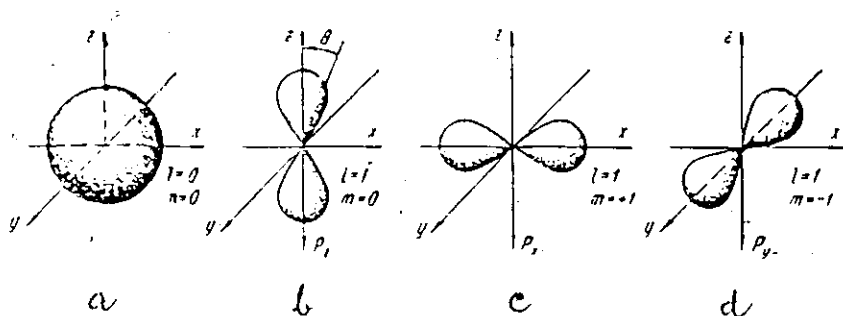
Để thấy được bản chất liên kết điện, trước hết cần tìm hiểu cấu trúc điện tử, trạng thái và một số tính chất của nguyên tử.

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  $Z = 36$ .

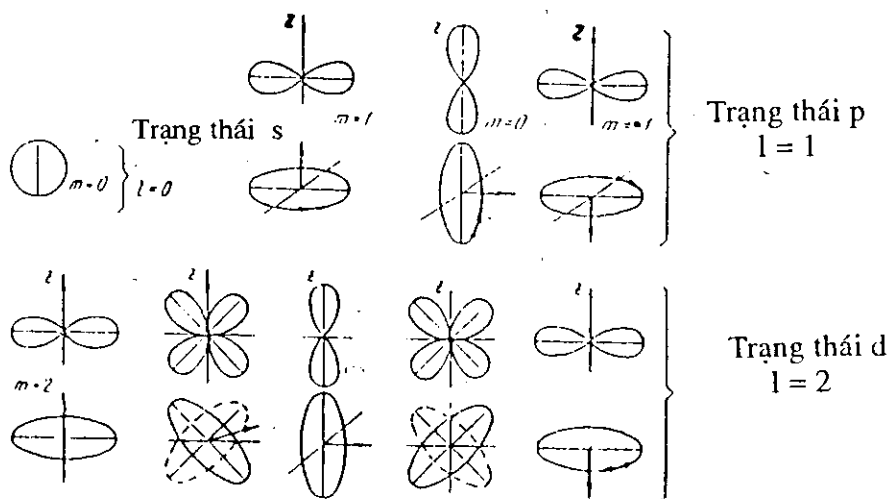
Cấu hình điện tử đó ứng với trạng thái cơ bản của nguyên tử tức là trạng thái có năng lượng cực tiểu.

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 ( $\ell = 1$ ) có ba cách phân bố: hướng theo trục Z ( $\ell = 1, m = 0$ ) hướng theo trục x ( $\ell = 1, m = 1$ ) hướng theo trục y ( $\ell = 1, m = -1$ ). 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	$\uparrow$									$1s$
He	$\uparrow\downarrow$									$1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$								$1s^2 2s$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$								$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$							$1s^2 2s^2 2p$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$						$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$					$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$					$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$					$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$				$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
Mg	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Bảng 1.2 (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 <sub>x</sub>	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	
K						↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Ca						↑↓	kim			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
S	↑					↑↓	loại			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Ti	↑	↑				↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
V	↑	↑	↑			↑↓	chuyển			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	tiếp			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
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.

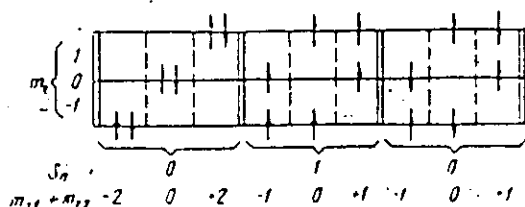
Có thể có các trạng thái khác nhau này bằng cách xét các cấu hình một điện tử, thực hiện cộng vectơ để có spin tổng cộng, momen động lượng tổng cộng và dùng các chữ S, P.. để ký hiệu.

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 cacbon

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 gần 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**.

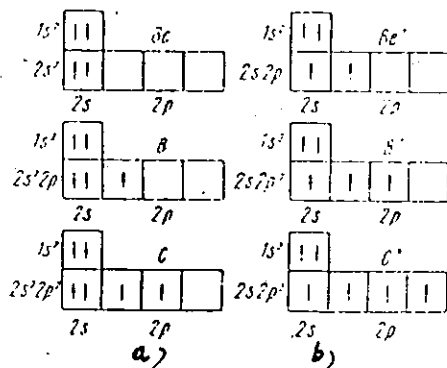
## **2. Liên kết cộng hóa trị**

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...

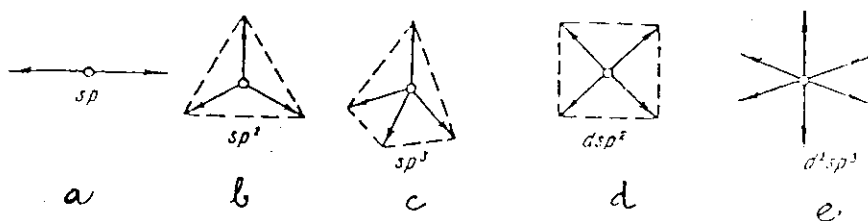


Hình 1.5. Trạng thái cơ bản (a) và trạng thái kích thích (b) của các nguyên tử Be, B và C

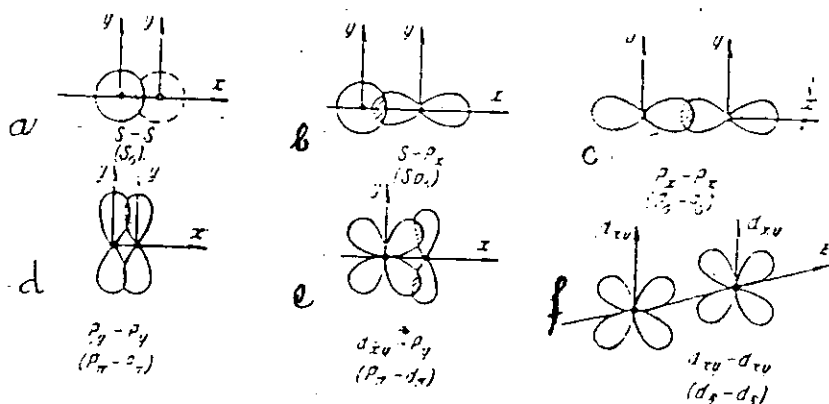
Khi tạo thành liên kết cộng hóa trị điện tử không cặp đôi s của nguyên tử này chung với điện tử p của nguyên tử kia tạo thành miền phủ lên nhau, đó là liên kết lai sp. Ở trạng thái p có thể có  $p_x, p_y, p_z$  vuông góc nhau cũng như ở trạng thái d điện tử cũng có nhiều định hướng (5 định hướng). Do 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  $\sigma$ , liên kết  $\pi$ , liên kết  $\delta$ , v.v... (hình 1.7 trang bên).

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



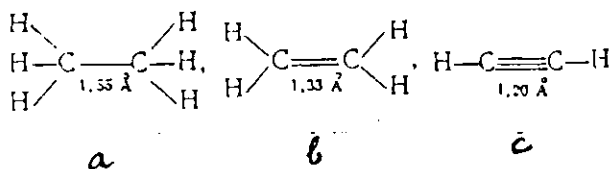
Hình 1.6. Cấu hình không gian của các liên kết lai  
a - thẳng hàng; b - tam giác phẳng; c - bốn mặt;  
d - bốn góc phẳng; e - tám mặt



Hình 1.7. Liên kết  $\sigma$  (a, b, c). Liên kết  $\pi$  (d, e) và liên kết  $\delta$  (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  $\delta$  ở đây phần 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  $\sigma$  có phần phủ nhau

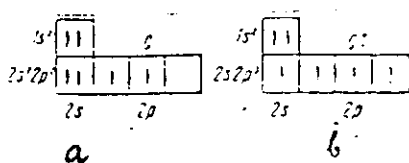


Hình 1.8. Liên kết giữa các nguyên tử với C trong etan (a) etylen (b) và acetylen (c)

tương đối to nhất, đó là liên kết mạnh nhất. Liên kết  $\pi$  yếu hơn và liên kết  $\delta$  rất yếu.

Liên kết hóa học được thực hiện bởi một cặp điện tử được gọi là **liên kết thường**. Thí dụ liên kết  $\sigma$  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 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) (h.1.8-a) liên kết giữa các nguyên tử C là liên kết thường, trong các etylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) - liên kết bội hai (h. 1.8-b) trong 2 axetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) - 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.



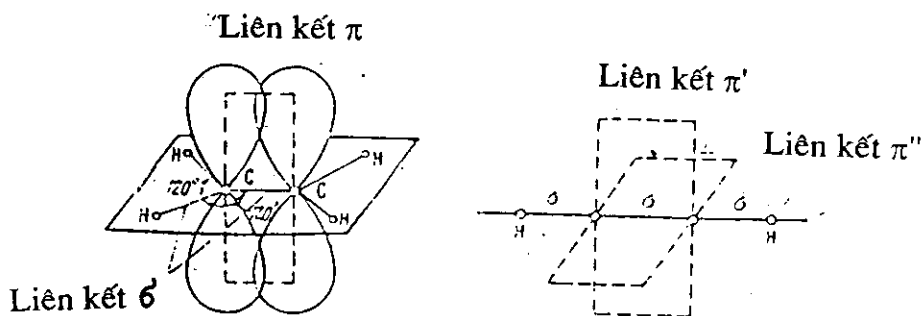
Hình 1.9. Cấu hình điện tử của C ở trạng thái cơ bản (a) và trạng thái kích thích lai sp



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  $\sigma$  không thể có nhiều hơn hai điện tử do đó ở  $C = C$  chỉ một vạch hóa trị là ứng với liên kết  $\sigma$ . 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  $\sigma$  và liên kết  $\pi$  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  $\sigma$  trong mặt phẳng với góc liên kết  $120^\circ$ . Ở nguyên tử C còn một điện tử p chưa cặp đôi, điện tử này tạo nên liên kết cộng hóa trị  $\pi$  (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  $\sigma$  với góc liên kết  $180^\circ$ , hai điện tử chưa cặp đôi còn lại tạo thành hai liên kết cộng hóa trị  $\pi$  (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  $90^\circ$ . Tuy nhiên thực tế góc đó là  $105^\circ$  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  $107^\circ$  rất xa với góc  $90^\circ$  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 ClCs, 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  $\text{Li}_2$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{Br}_2$ . 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  $U_{disp}$

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

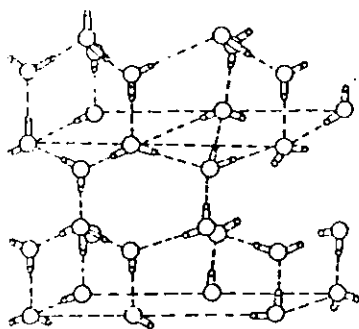
Năng lượng nào trong ba năng lượng đó lớn hay nhỏ

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 der Waals 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 hydro*

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, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 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 hydro giữa các phân tử H<sub>2</sub>O trong nước đá.



Hình 1.11. Liên kết hydro giữa các phân tử H<sub>2</sub>O 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 hydro. Liên kết hydro không phải là liên kết mới, đó là trường hợp đặc biệt của liên kết Van der Waals.



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 Kcalo/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.

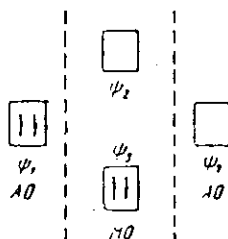
Nói chung không bắt buộc cả hai điện tử tạo thành liên kết hóa trị ban đầu phải thuộc về hai nguyên tử. Thí dụ đối với khí  $NH_3$  và  $BF_3$  phản ứng với nhau tạo thành  $NH_3.BF_3$ . Bo ở trạng thái kích thích có orbital p còn trống còn nitơ có cặp điện tử không tách rời 2s. Khi hai phân tử tương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

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

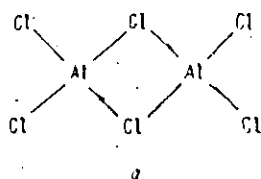
Hình 1.12 cho thấy cách tạo thành liên kết phối hợp theo phương pháp orbital phân tử. Bên trái là orbital nguyên tử của nitơ, bên phải là orbital nguyên tử của Bo, ở giữa là orbital phân tử khi tạo thành liên kết B - N.

**Liên kết phối hợp** là nguyên nhân tạo ra nhiều cầu nối. Ví dụ ở dimer  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (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  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$



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.

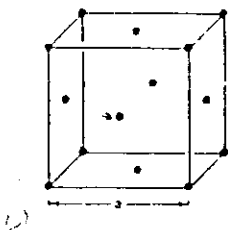
Nếu ở phân tử monome, nguyên tử kim loại có nhiều hơn hai orbital tự do thì sự tạo thành cầu nối không chỉ dừng lại ở dimer mà có thể thành trimer, tetramer ... cho đến chuỗi mạch polyme rất lớn.

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 der Waals. Do đó tính 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 der Waals rất yếu nên nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tử này rất thấp.



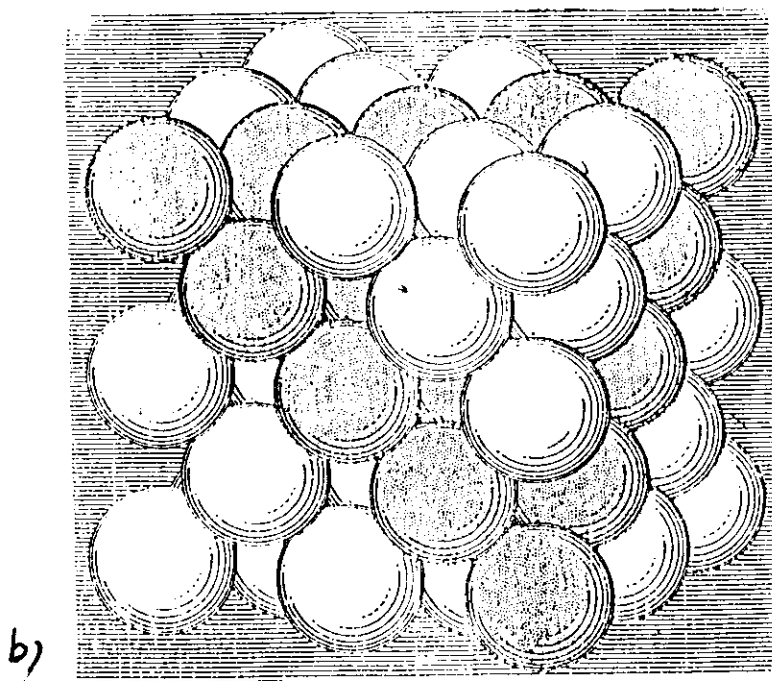
Hình 1.14. a. Cấu trúc lập phương tâm mặt

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  $\text{Br}_2$ . Các phân tử có hình quả tạ đôi, liên kết với nhau bằng lực Van der Waals 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).

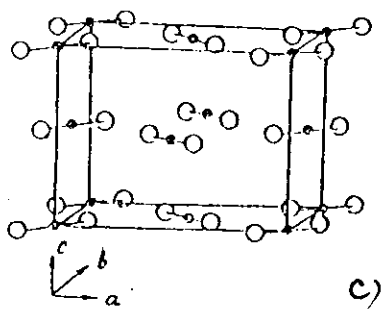
Bảng 1.3. Cấu trúc các nguyên tố ở bảng tuần hoàn

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	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

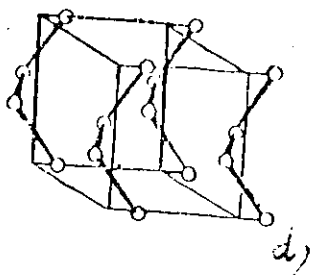
Nguyên tử của các nguyên tố ở cột VIB ở vỏ ngoài còn thiếu hai điện tử nữa so với bộ tám sp đầy đủ. Mỗi nguyên tử có xu hướng liên kết cộng hóa trị với hai nguyên tử khác để đủ bộ tám. Nhưng trừ điện tử s, các điện tử khác phân bố có định hướng rõ rệt thí dụ điện tử p có ba hướng  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , 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  $102^\circ$  tạo thành những chuỗi. Các chuỗi này liên kết với nhau bằng lực Van der Waals tạo thành tinh thể rắn Se.



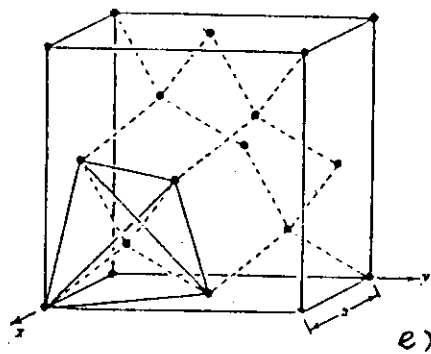
Hình 1.14.b. Mô hình xếp khít các quả cầu theo kiểu lập phương tâm mặt



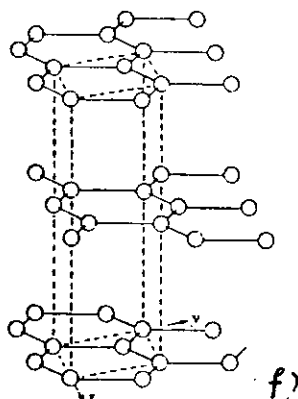
Hình 1.14.c. Cấu trúc Br



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  $\sigma$  nằm trong mặt phẳng với **góc liên kết** là  $120^\circ$ . 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  $1,43\text{\AA}$ . 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  $\pi$ , khoảng cách giữa các lớp là  $3,35\text{\AA}$ .

Liên kết  $\sigma$  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  $\pi$  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  $\pi$  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  $2,7 \div 2,73\text{\AA}$ , một nguyên tử ở khoảng cách gần hơn là  $2,43\text{\AA}$ . Hai nguyên tử Ga ở khoảng cách gần này liên kết nhau chặt chẽ, tạo nên phân tử  $\text{Ga}_2$ . Liên kết giữa các nguyên tử ứng với khoảng cách xa ( $2,7 \div 2,73\text{\AA}$ ) yếu hơn nhiều. Do đó, khi nhiệt độ cỡ  $30^\circ$  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  $\text{Ga}_2$  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 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 quảng 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  $10\div 20\text{\AA}$ . 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  $\text{\AA}$ . 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  $\alpha$  ở đây các nguyên tử liên kết với nhau theo các vòng 8 cạnh, selen một nghiêng  $\beta$ , các nguyên tử cũng liên kết nhau theo hình 8 cạnh nhưng khoảng cách và góc hơi khác so với trường hợp  $\alpha$  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  $\beta$  bị nhiễu loạn mạnh, kết quả đều không phù hợp.

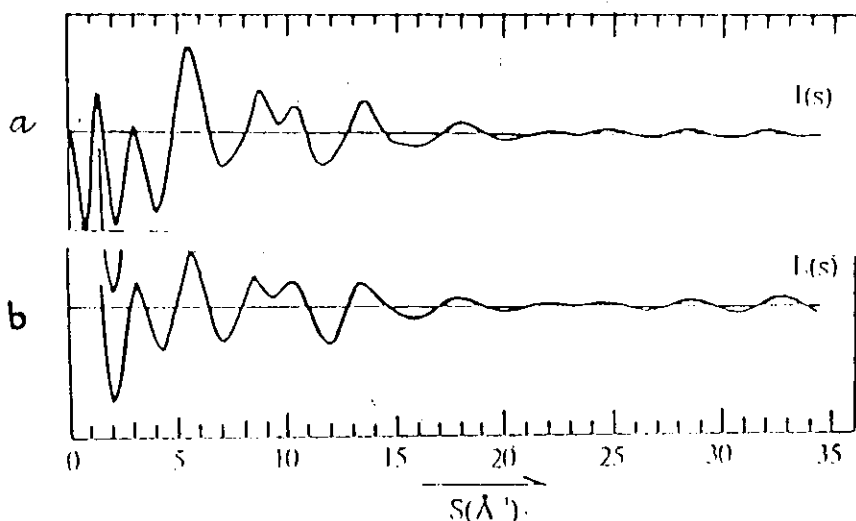
Các kết quả nghiên cứu tiếp theo cho thấy xem selen vô định hình là do cả hai loại selen: selen có cấu trúc chuỗi (ba phương) và selen có cấu trúc vòng (một nghiêng) bị nhiễu loạn là gần phù hợp với thực nghiệm nhiều hơn cả. Tuy nhiên khi xem các tinh thể bị nhiễu loạn như vậy tức là phải cho khoảng 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 ứng nhiệt** này lại không phù hợp với nhiệt 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.



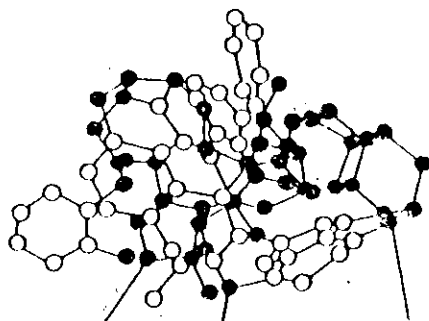
Hình 1.15:

a - Đường  $I(s) = \frac{I(s)}{N f^2} - 1$  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  $r_{lg} = 1,41\text{\AA}$  và  $r_{2g} = 2,44\text{\AA}$  và hai khoảng cách tương tự ở kim cương  $r_{ld} = 1,54\text{\AA}$ ,  $r_{2d} = 2,53\text{\AA}$ .

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  $20\text{\AA}$ . Ở chỗ các đảo này gặp nhau có ứng suất làm cho khoảng cách giữa các bị thẳng giáng, điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích đường cong phân bố thực nghiệm.

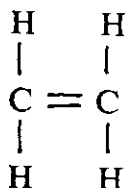
Các phép tính toán theo mô hình mạng lưới liên tục này đã được tiến hành với Si, Ge, Se và Te. Những kết quả thu được đều chấp nhận được là phù hợp với thực nghiệm. Tóm lại trong ba cách tiếp cận, cách tiếp cận mạng lưới liên

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

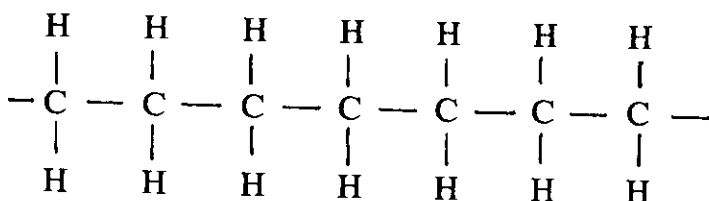
## 6. Cấu trúc pôlyme

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.

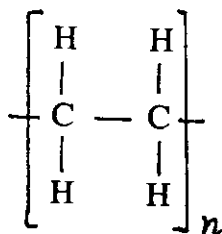
Thí dụ ở pôlyetylen; monome etylen là



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



Viết tắt thành

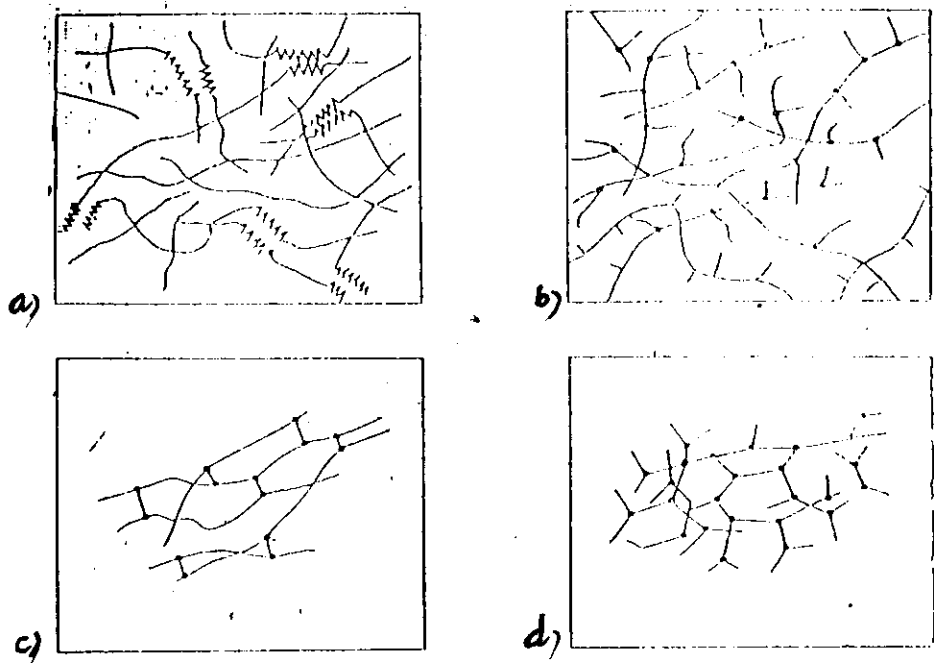


Dấu " - " nói lên liên kết cộng hóa trị nghĩa là hai điện tử chung nhau để liên kết hai nguyên tử. Trong trường hợp



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



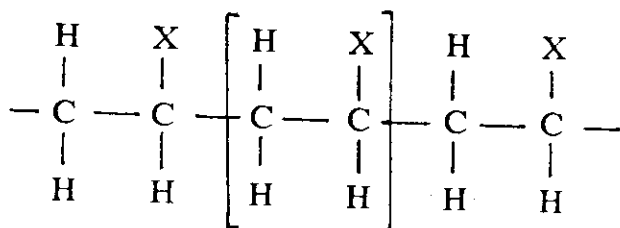
Hình 1.16. Các dạng cấu trúc chính của polyme  
 a. Dạng chuỗi dài;      b. Dạng rẽ nhánh;  
 c. Dạng liên kết ngang;      d. Dạng mạng lưới không gian

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.

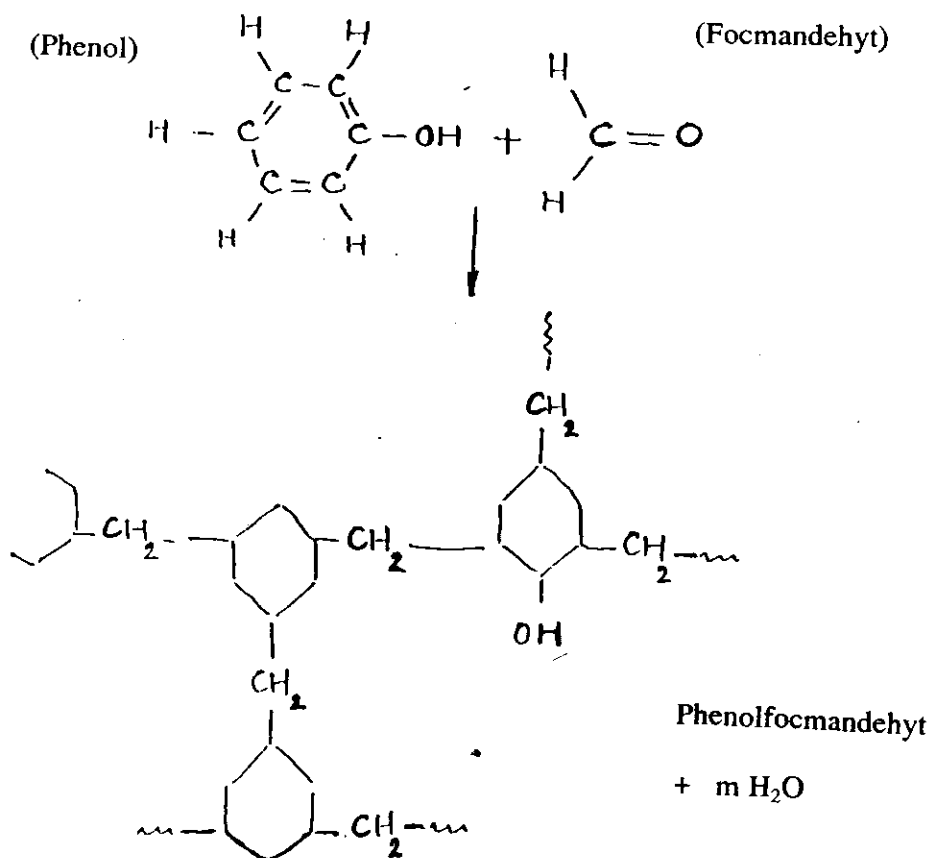
Monome ở đây tương tự như monome etylen nhưng một nguyên tử H được thay thế bằng một nguyên tử hoặc một nhóm nguyên tử khác ký hiệu là X.



Thí dụ polyvinylclorid (X-Cl) polypopylen (X-CH<sub>3</sub>) polystirol (X-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). 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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) phản ứng với phocmandehyt (CH<sub>2</sub>O).

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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)  
phản ứng với phocmandehyt (CH<sub>2</sub>O)*

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

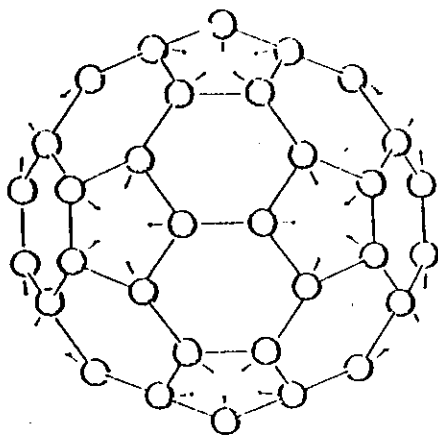
Các loại epoxy cũng là các polyme dạng mạng lưới không gian.

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  $\text{SiO}_4$  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 phần tinh thể dạng hình cầu cỡ đường kính 0,1  $\mu\text{m}$ . 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  $\text{C}_{60}$ .** Gần đây (1990) thực nghiệm tìm ra một dạng cấu trúc mới của cacbon là fuloren  $\text{C}_{60}$  (và các fuloren cao hơn là  $\text{C}_{70}$  và  $\text{C}_{84}$ ).



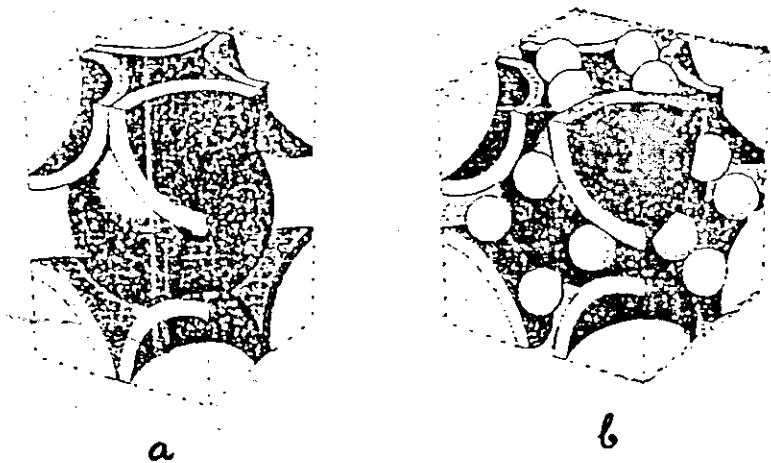
Hình 1.17. Phân tử  $\text{C}_{60}$

$C_{60}$  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).

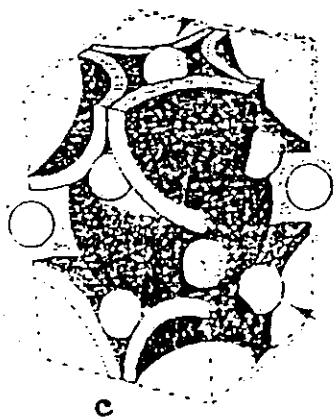
Có thể xem đó là một lá mỏng chỉ gồm có một lớp nguyên tử cacbon gò lại thành hình cầu, có những mặt năm cạnh thay thế cho những mặt sáu cạnh để co lại cho có dạng hình cầu. Khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon trên bề mặt vẫn giữ như là khoảng cách cacbon - cacbon ở mặt có đối xứng bậc 3 của graphít. 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 đấy 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  $C_{60}$ , fulơren 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 m $\Omega$ .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  $\pi$  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  $\text{Al}_6\text{Mn}$  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  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , 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  $\text{Al}_6\text{Mn}$



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

Việc ở giả tinh thể không có trật tự xa tuần 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 tuần 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 vĩ mô là cách sắp xếp các nguyên tử, phân tử tạo nên vật rắn, cũng có thể hiểu ở ý nghĩa vi 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  $\lambda \approx 0,6 \mu\text{m}$  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 đômên từ, đômên 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  $\lambda$  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  $\lambda K_{\beta}$  xem như chỉ còn lại một tia  $\lambda K_{\alpha}$ .

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

Cũng có thể dùng đơn tinh thể để lọc loại bỏ cả  $\lambda K_{\beta}$  và  $\lambda K_{\alpha_2}$  chỉ còn  $\lambda K_{\alpha_1}$ .

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  $10^{18} \text{sec}^{-1}$ ). 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

$\theta$ : 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.

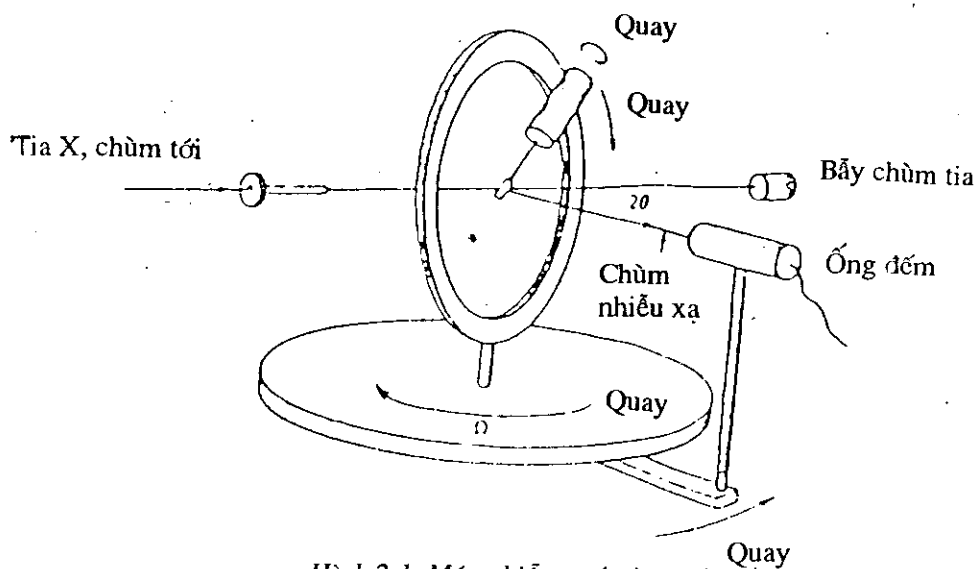
$e^{-2M}$ : thừa số do chuyển động nhiệt của các nguyên tử.

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

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  $\theta$  ứng với

cực đại nhiều xạ và vì  $\lambda$  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 notron

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

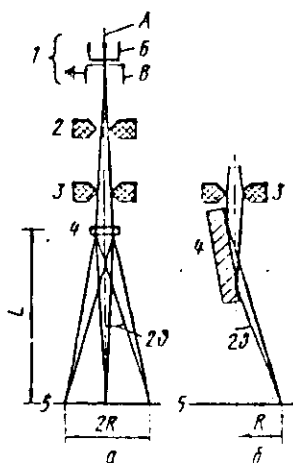
$$\lambda = h/mv$$

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.

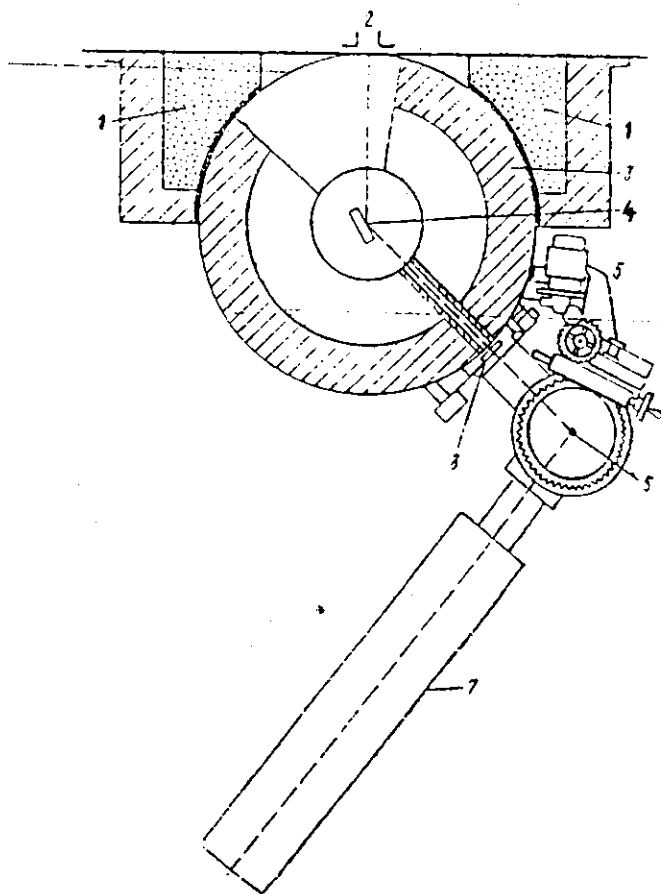


Hình 2.2. Nhiễu xạ điện tử

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  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  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/cm<sup>2</sup>.sec và bước sóng  $\lambda = h/mv$  vào cỡ 1 Å.

### 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  $\lambda$  vào nguyên tử m cách gốc  $\vec{r}_m$  thì nguyên tử sẽ gửi đi theo phương  $\vec{s}$  sóng tán xạ

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

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

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

$$I(\vec{s}) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp \frac{-2\pi i}{\lambda} [(\vec{r}_m - \vec{r}_n) \cdot (\vec{s} - \vec{s}_o)]$$

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

Để tính  $I(s)$  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  $W(r) \cdot (dV_m/V_o) \cdot (dV_n/V_o)$ .

Vậy:

$$\langle \exp \left[ -\frac{2\pi i}{\lambda} [(\vec{r}_m - \vec{r}_n) \cdot (\vec{s} - \vec{s}_o)] \right] \rangle =$$

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

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

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

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

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

$$\times \int_V \exp \left[ -\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{r}_m \frac{dV_m}{V} - (N-1) \right] \int_V \int_V -(N-1)$$

$$\left. \int_V \int_V [1 - W(\vec{r}_{mn})] \exp \left[ -\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n) \right] \frac{dV_m}{V} \frac{dV_n}{V} \right\} \quad (2.8)$$

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

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

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

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

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

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

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  $\infty$  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).

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

Dùng biến đổi Fourier được:

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

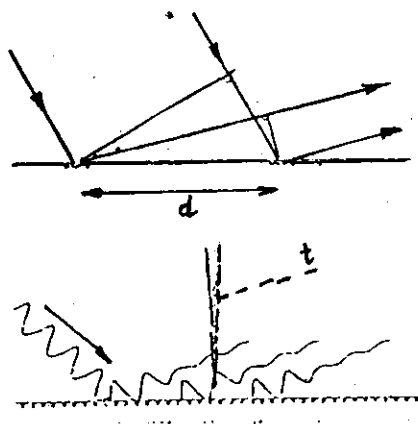
Như vậy từ thực nghiệm có đường  $I(\bar{s})$ , tìm cách chuẩn hóa để  $I(\bar{s})$  và  $Nf^2$  đo bằng cùng đơn vị, ta có thể tính ra được hàm vi phân phân bố nguyên tử xuyên tâm DARDF của vật vô định hình (2.13).

## II. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HIỂN VI

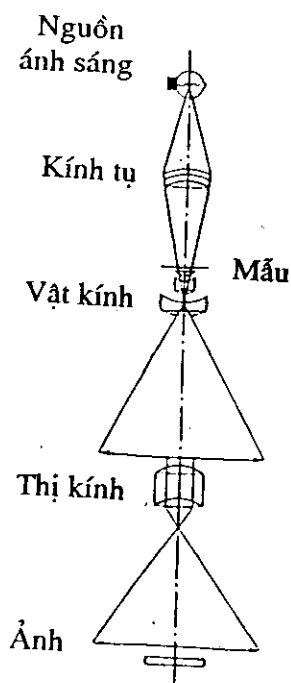
### 1. Hiển vi quang học

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



a

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  $0.015\text{ }\mu\text{m}$ , 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  $0.015\text{ }\mu\text{m}$ , 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  $\text{CO}_2$  với bước sóng  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$  để chiếu vào mẫu thay thế cho các nguồn sáng thường.

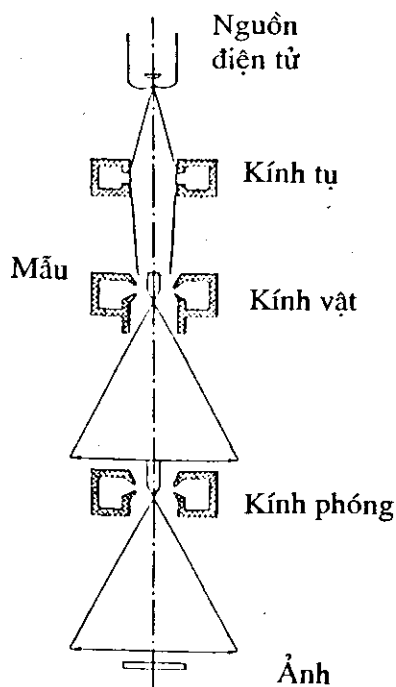
## 2. Hiển vi điện tử truyền qua

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  $2\div 3 \text{\AA}$ .

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



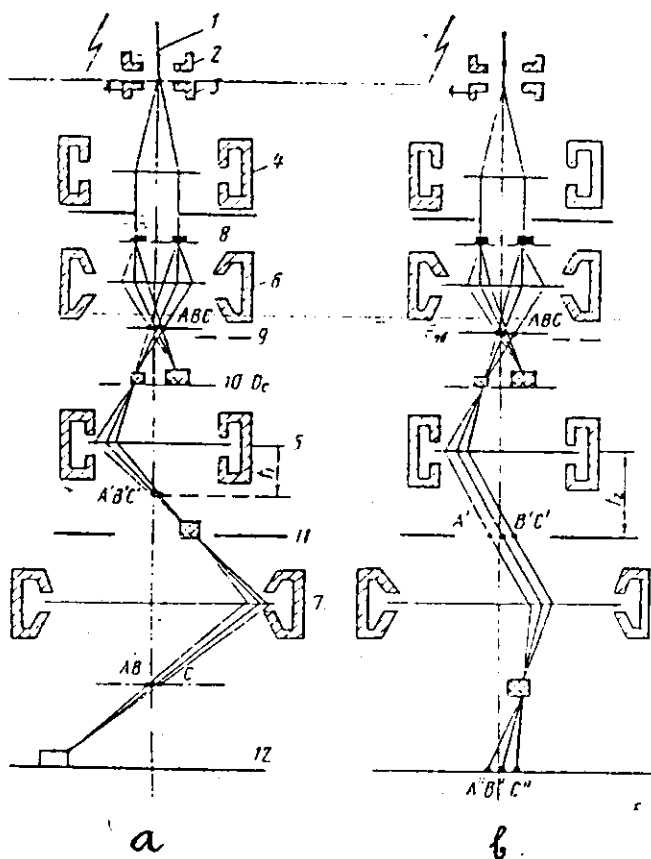
b

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.

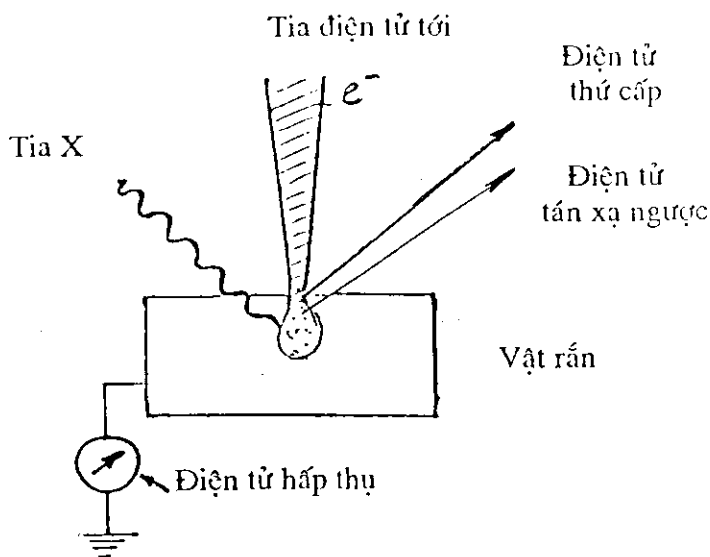
Sau vật kính có hai loại ảnh của vật mẫu S: ảnh nhiễu xạ ABC và ảnh hiển vi I0. Trường hợp (a) cả hai kính phóng cho ảnh phóng đại 12 của ảnh hiển vi I0 (hình 2.6).

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



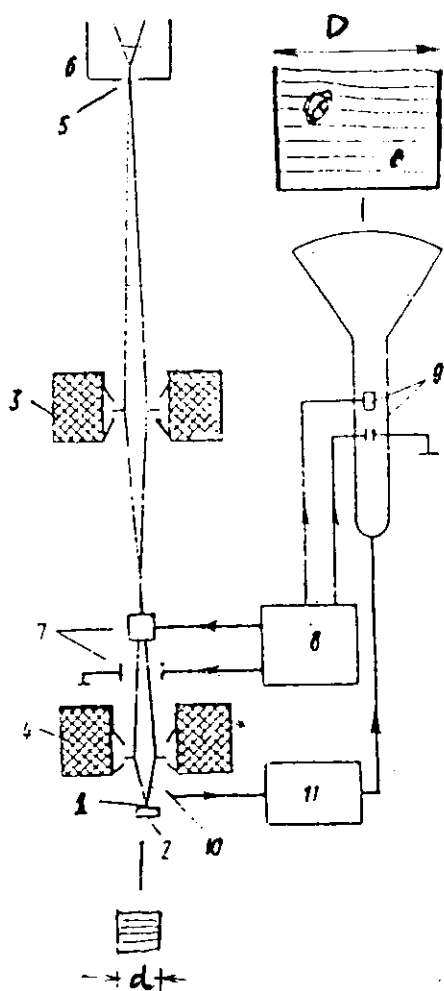
Hình 2.7. Tương tác của chùm tia điện tử với vật rắn

nhiều 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 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

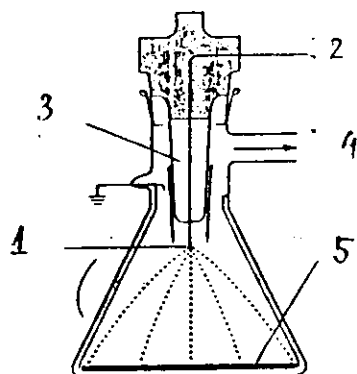
1. Chùm tia điện tử quét trên mẫu; 2. Mẫu; 3. Kính tụ;  
4. Kính vật; 5,6. Nguồn phát điện tử;  
7. Cuộn quét tia điện tử trên mẫu; 8. Bộ phát quét;  
9. Cuộn quét tia điện tử ở CRT; 10. Detector; 11. Khuếch đại

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 He 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

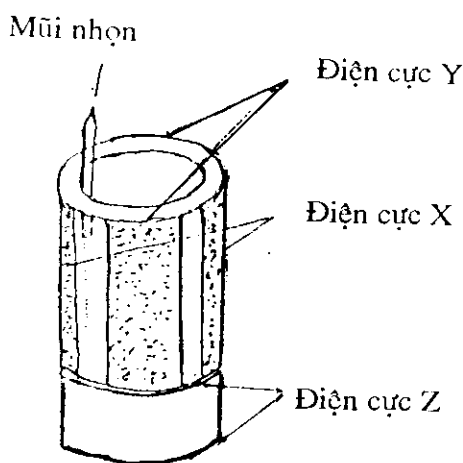
1. Mũi nhọn; 2. Đầu nối với điện thế cao; 3. Nitơ lỏng làm lạnh;
4. Chỗ để hút chân không và cho khí He vào;
5. Màn hình quang (sáng ở nơi có ion đập vào)

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.

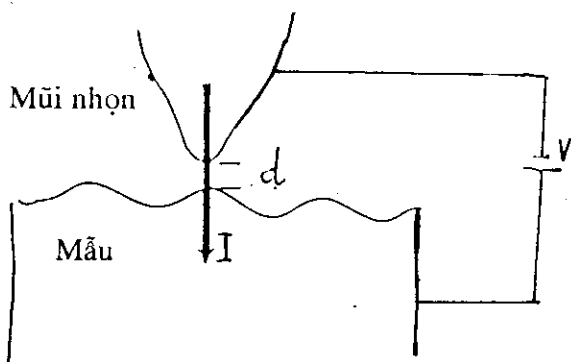
## 5. Kính hiển vi tunen (STM) và hiển vi lực nguyên tử (AFM)

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

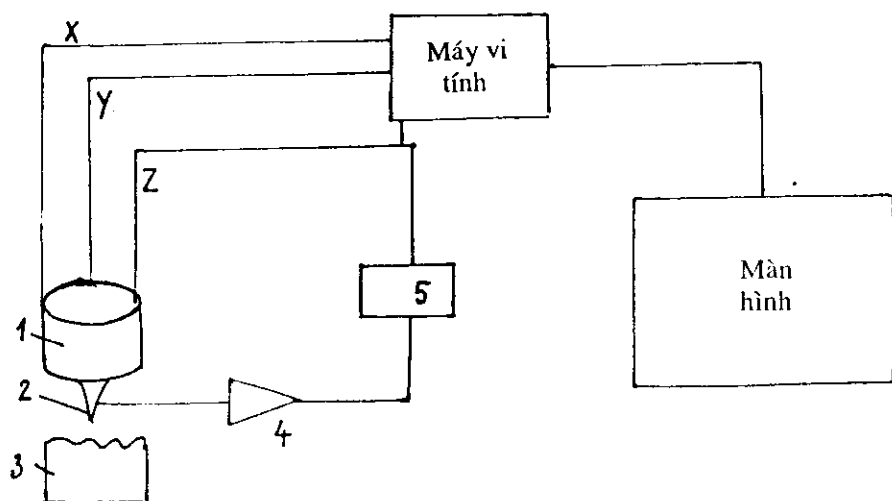


Hình 2.10. Bộ phận quét bằng áp điện



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 gấn vào ống di chuyển hàng chục micromet với độ chính xác nhỏ hơn phân 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:  $m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$ .

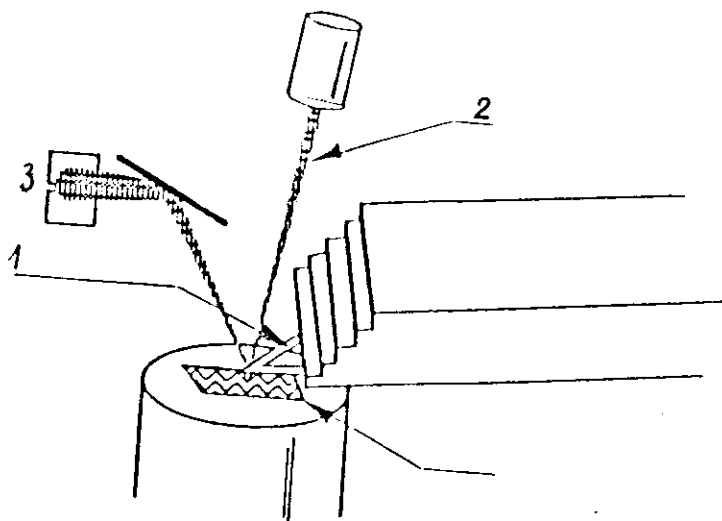
$k$  là hằng số đàn hồi của lực kéo nguyên tử về vị trí cân bằng. Xem dao động có dạng  $x = A \cos \omega t$ , giải phương trình vi phân ta có  $k = m\omega^2$ .

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

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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mọc lên như hình tháp, ở đầu mút xem như có độc 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 hiển 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).

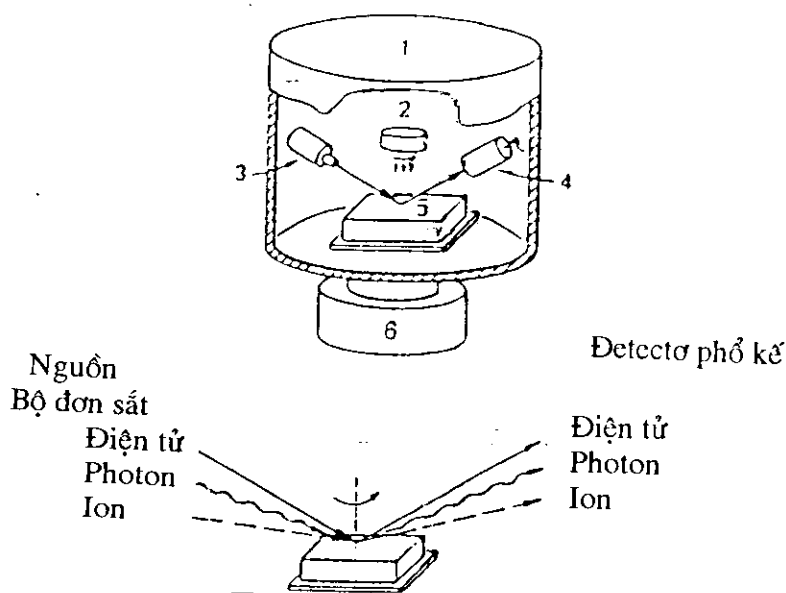
### III. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH BỀ MẶT

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

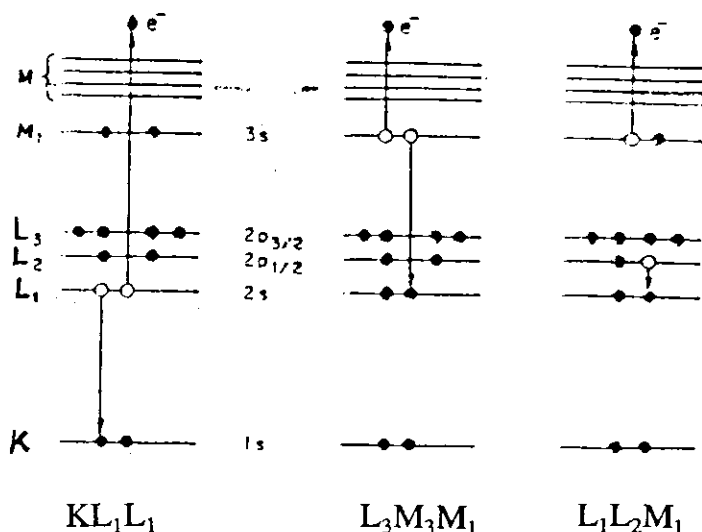
1. Buồng chân không; 2. Nguồn ion để phủ xạ;
3. Nguồn bức xạ; 4. Detector; 5. Mẫu; 6. Hệ bơm chân không

### 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  $h\nu = E_K - E_{L_1}$ .



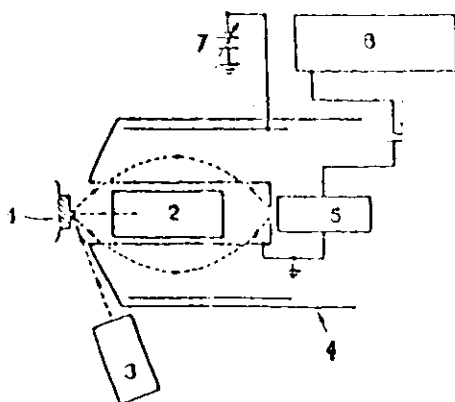
Hình 2.15. Một số cơ chế phát điện tử Auger

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 10Å 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  $10\text{\AA}$  (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 (bịa); 2. Nguồn điện tử; 3. Nguồn ion để phún 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 $\nu$  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

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

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

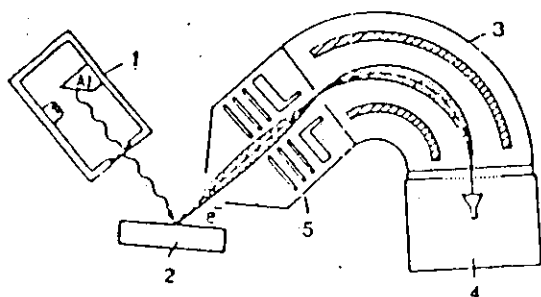
$$E_B(K) = h\gamma - E_{cin}$$

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 30Å 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 30Å.

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



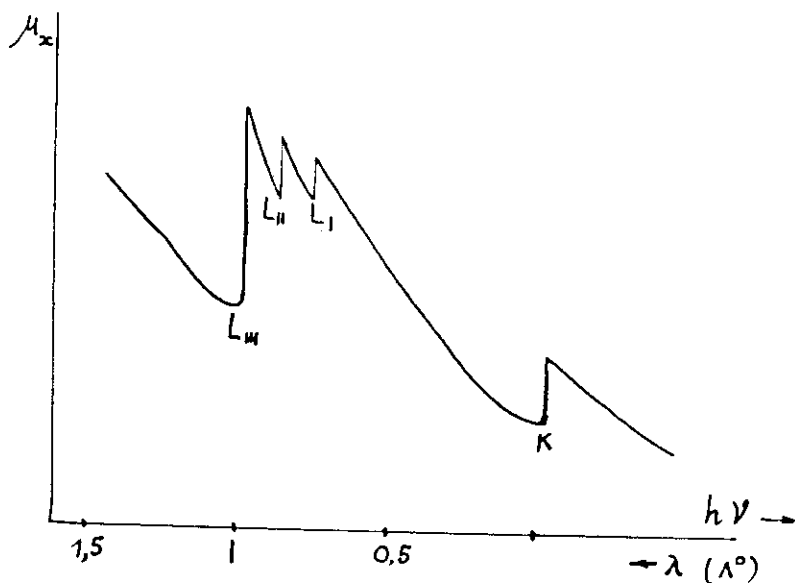
Hình 2.17. Phổ kế quang điện tử

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 liên tục 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  $\lambda$  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 ( $\lambda$  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  $\mu_x$  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  $k = p / \hbar = 2m(\hbar\omega - E_b^k) / \hbar$  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  $180^\circ$ , hàm sóng sẽ có dạng  $\Psi_j = \Psi_0 f e^{ikR_j + \phi_a} / R_j$  (f là thừa số tán xạ nguyên tử,  $\phi_a$  là độ lệch pha).

Sóng tán xạ ngược này khi trở về nguyên tử i, tạo nên hàm sóng  $\Psi_{ji}$  có dạng  $\Psi_{ji} = \Psi_0 (f e^{ikR_j + \phi_j + \phi_a} / R_j^2)$

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

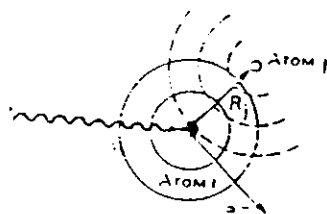
$$\Psi_0 + \Psi_{ji} = \Psi_0 + \Psi_0 f e^{i(2kR_j + \phi_j + \phi_a)} / R_j^2$$

Cường độ sóng tổng hợp:

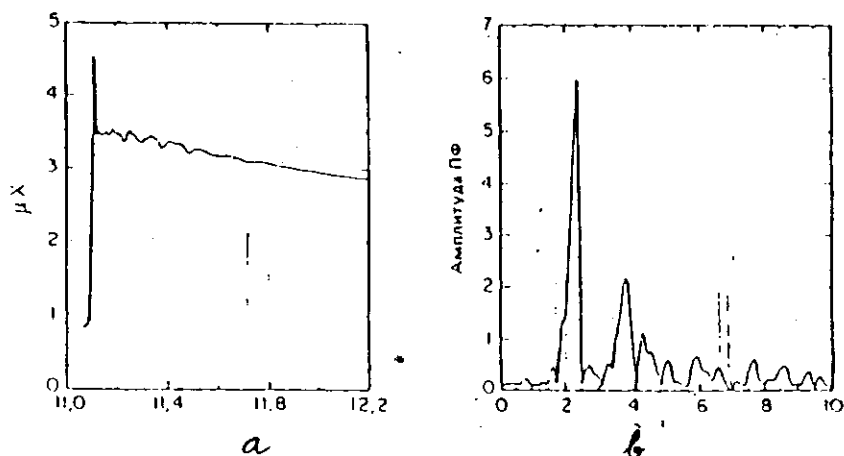
$I = \Psi\Psi^* = \Psi_0\Psi_0^* \left\{ 1 + \left[ 2f \sin(2kR_j + \phi_{ji}) / R_j^2 \right] + \text{những số hạng bậc cao hơn} \right\}$ ,  $\phi_{ji}$  là độ lệch pha. Các phép tính toán tỉ mỉ hơn dẫn đến các số hạng ứng với dao động nhiệt của nguyên tử, ứng với tương tác đàn hồi của sóng điện tử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

Nhưng chủ yếu là số hạng tỉ lệ với  $\sin(2kR_j + \phi_{ji})$  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 10Å 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 10Å trên bề mặt.

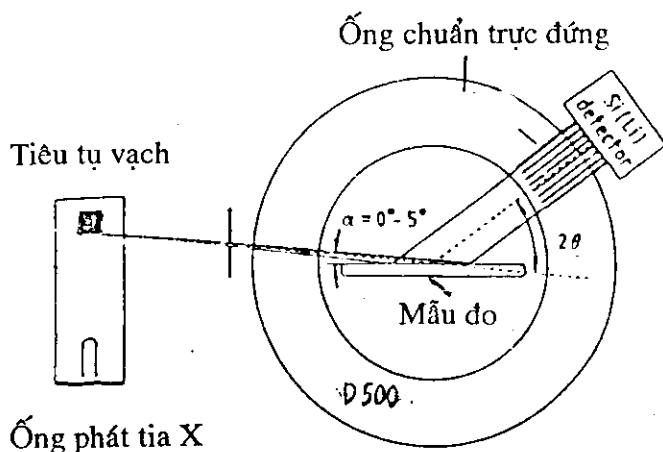
Đây là phương pháp rất thích hợp để quan sát trực tiếp cấu trúc (thông qua ảnh nhiễu xạ) của lớp mỏng trên bề mặt, theo dõi cấu trúc bề mặt trong quá trình hình thành. Trong các thiết bị chế tạo, xử lý bề mặt trong chân không, người ta có thể bố trí một thiết bị nhỏ bao gồm nguồn phát ra điện tử chậm 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.

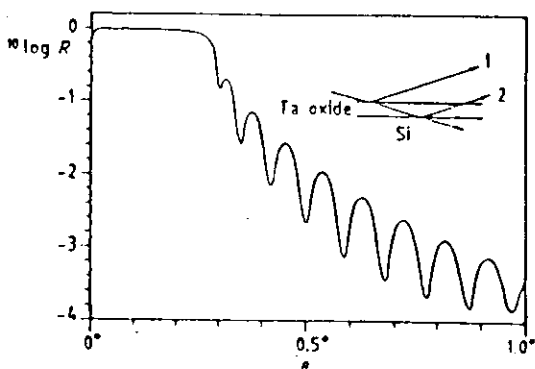


Hình 2.21. Tia X chiếu là vào mẫu

Lợi dụng ưu điểm của tia X là có  $\lambda$  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  $6^\circ$  với bề mặt, chiều dài tới đi vào trong lớp mỏng bằng 10 lần so với khi chiếu thẳng; với góc nghiêng dưới  $1^\circ$  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 độ 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  $\theta$  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 mấp mô bề mặt (roughness) lớp mỏng. Vì tia X có bước sóng  $\lambda$  rất nhỏ nên có thể xác định được độ mấp 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 films 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 "lõi" thì hầu như ít bị nhiễu loạn. Vì khối lượng của điện tử và "lõi" rất khác nhau (khoảng 3 bậc) nên có cơ sở để bỏ qua dao động của các lõi 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 lõi 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  $\epsilon_0$  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  $\varepsilon_i$  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

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

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)  $\varepsilon_k$  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  $\varepsilon_k$  của điện tử chia thành từng dải (vùng) có các **dải cho phép** và **dải cấm** (tức là trong các dải đó giá trị  $\varepsilon_k$  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  $\epsilon_k$  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:

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

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 Schrodinger

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

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).

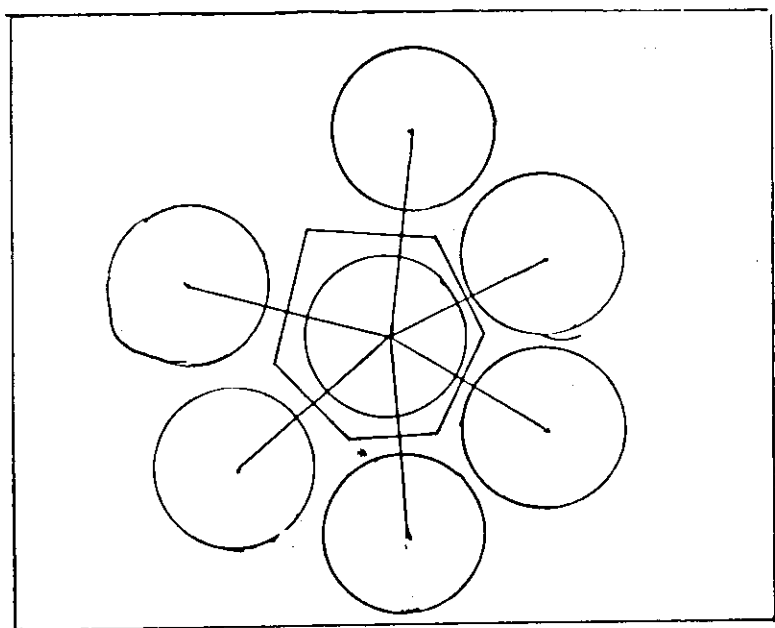
Vì thế của trường tinh thể ở xa lõi đủ nhỏ, còn ở gần lõi lại rất lớn, nên có thể thay bằng một "giả thế" nhỏ nói chung và đưa bài toán trở nên đơn giản.

#### *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 do 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



$(\partial U_{k=0} / \partial \vec{n})_{r=r_0} = 0$  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  $\Psi_i(\vec{r} - \vec{R}_j)$  là hàm sóng của điện tử ở mức  $i$  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

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

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 "lỗi".

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

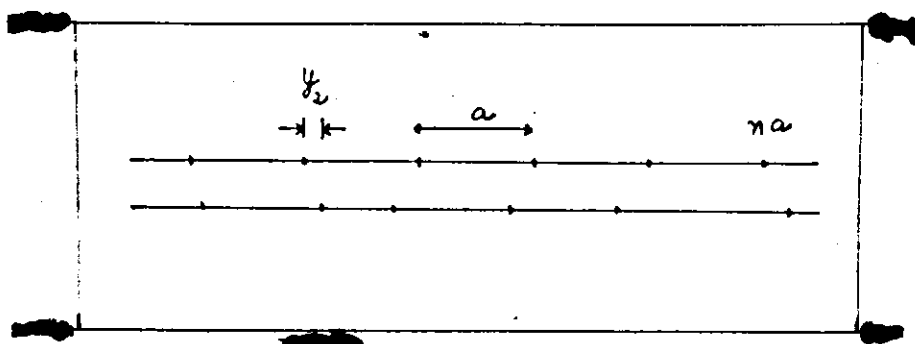
Khi chất rắn ở trạng thái vô định hình, tuy vẫn có thể dùng các phương pháp nói trên, nhưng sẽ gặp khó khăn hơn nhiều vì đã mất tính tuần hoàn (trật tự xa) của hệ.

## 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  $y_n = \eta_n a$ , trong đó để đảm bảo tính chuẩn tinh thể



Hình 3.2. Mạng một chiều nhiễu loạn vị trí

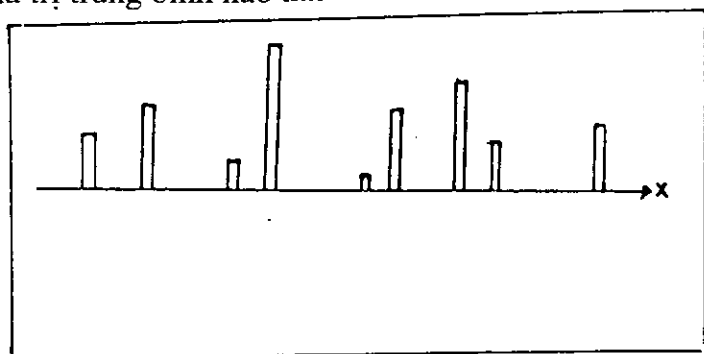
$\eta \ll 1$ , còn  $\eta_n$  là các **biến ngẫu nhiên**. Cũng giả thiết là mạng bị nhiễu loạn không giãn nở so với mạng tinh thể,

nghĩa là  $\bar{\gamma} = 0$ . Giả thiết biến ngẫu nhiên  $\gamma$  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  $\eta$  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.

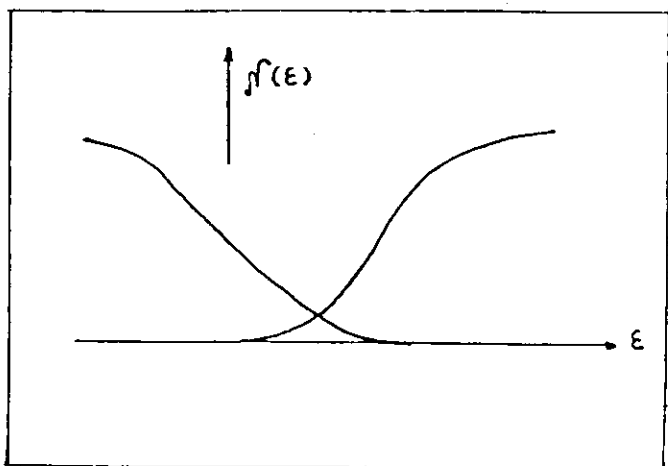


Hình 3.3. Nhiễu loạn về vị trí và về thể của mạng một chiều

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  $\delta$  - hàm, với nhiễu loạn vị trí mà các  $\delta$  - 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  $\xi^-$  là hệ toạ độ gắn với mạng tuần hoàn ban đầu còn  $\bar{x}$  là hệ toạ độ gắn với mạng (sau khi đã bị di dịch). Trường tinh thể  $V(\bar{x})$  và  $V_0(\xi^-)$  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:

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

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

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  $\omega$ ).

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  $\Delta\epsilon$  bằng

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

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

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

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  $\varepsilon_0$  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  $\varphi_n$  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

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

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  $\varphi$ , 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  $\varphi$  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

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

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

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

#### 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  $\varepsilon_0$  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  $\varepsilon_0$  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

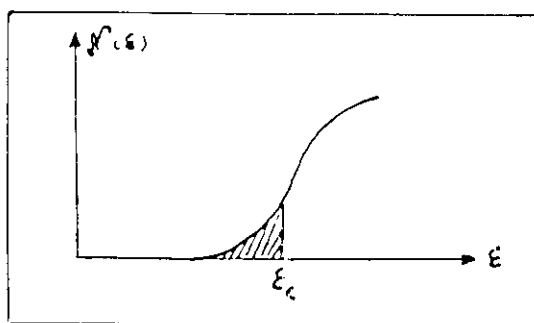
$$L \geq a \quad (3.33)$$

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

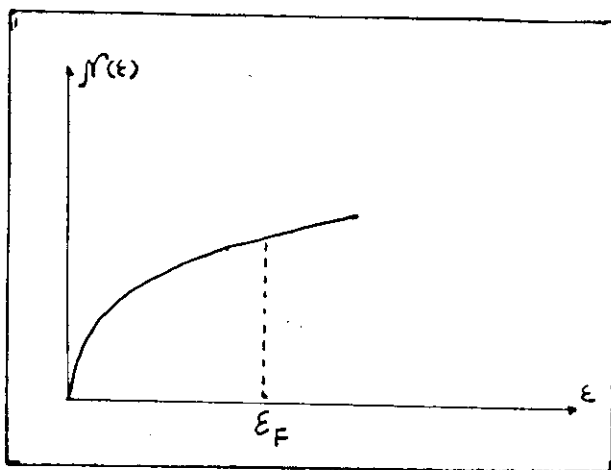
$$kL \gg 1 \quad (3.34)$$

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**.

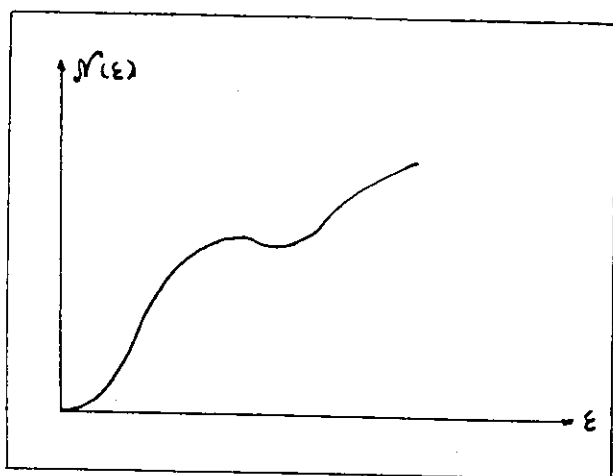
Như vậy cũng trong một dải năng lượng có thể có những mức năng lượng (ở giữa dải) ứng với các trạng thái trải rộng, nghĩa là các điện tử ở các trạng thái đó (đặc trưng bởi  $\epsilon(\mathbf{k})$ ) có thể tham gia quá trình dẫn; đồng thời cũng có thể có các trạng thái định xứ, nghĩa là các điện tử ở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



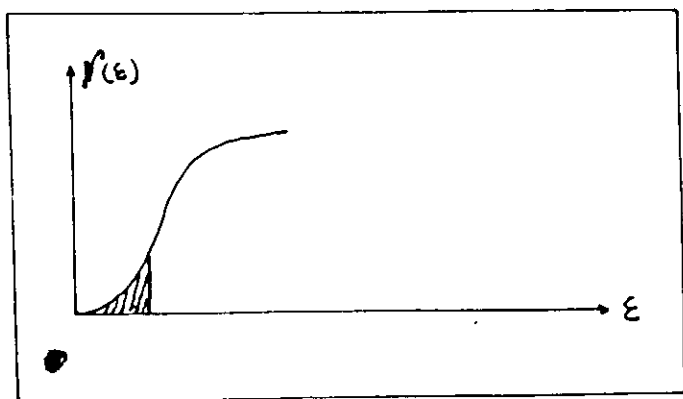
Hình 3.5. Sự liên tục giữa các mức ứng với các trạng thái điện tử "trải rộng" và "định xứ"; mức đặc trưng  $\epsilon_c$  phân cách giữa chúng



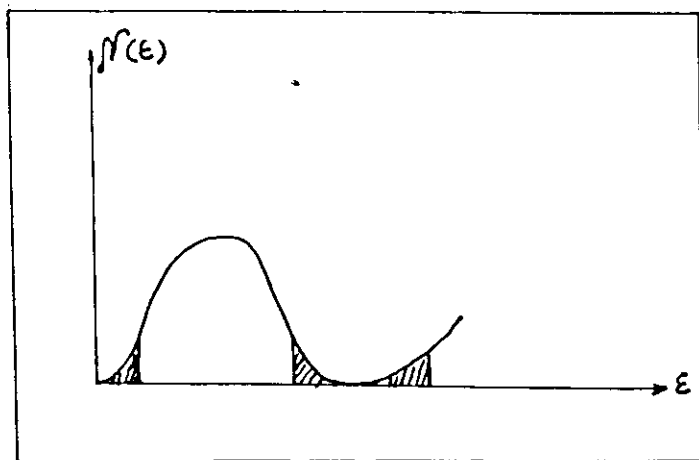
Hình 3.6a  $N(\epsilon)$  trường hợp điện tử tự do



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:

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

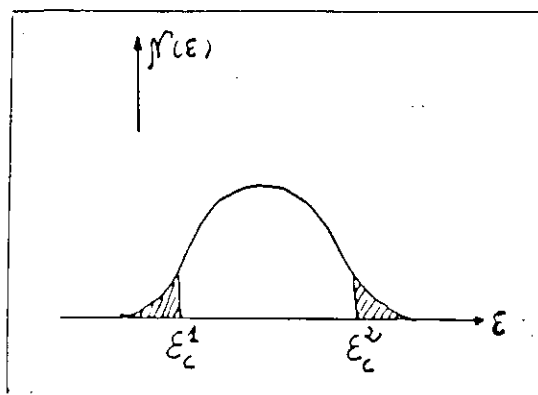
Dạng (3.35) thường ứng với các đáy dải năng lượng. Trong trường hợp xét đến gần đúng bậc hai của phương pháp nhiễu loạn, dạng  $\varepsilon(k)$ , trở thành phức tạp và mặt đẳng năng không còn dạng cầu, khi đó

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

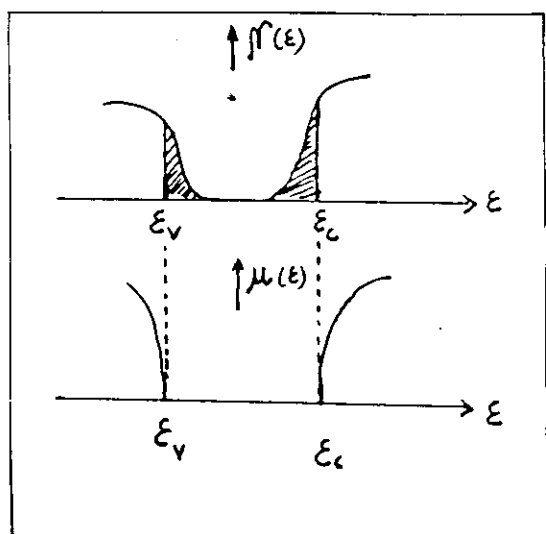
Trong (3.36)  $v(\vec{q})$  là thành phần Furiê của thế nhiễu loạn gây ra bởi tâm tán xạ, ứng với thành phần  $\vec{q}$ ;  $S(\vec{q})$  là



thành phần Furiê của hàm phân bố đôi  $g(\vec{r})$  của các nguyên tử ứng với thành phần  $\vec{q}$ . 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 "trái rộng" trong dải năng lượng

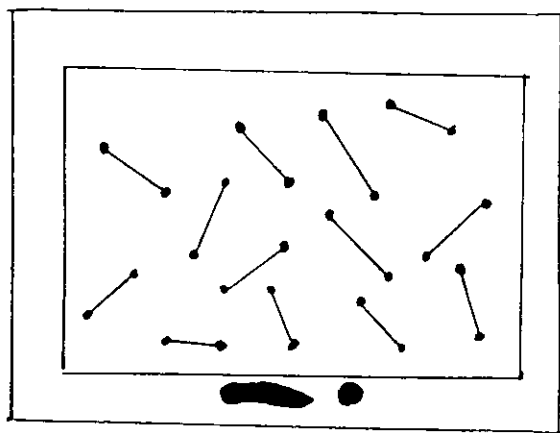


Hình 3.8. Bề rộng dải cấm xác định theo độ linh động

Sau khi xây dựng phương pháp xác định các dạng có thể có của  $N(\epsilon)$  trong các chất rắn VDH, 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 VDH 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.

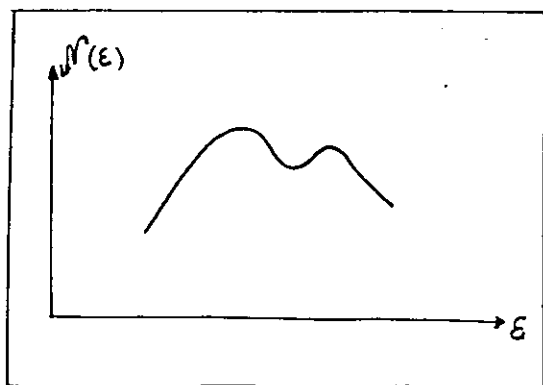
Mẫu dải năng lượng điện tử trong chất rắn bán dẫn VDH trên đây đã được Mott xây dựng, sau đó được Cohen, Fritzsche và Ovshinsky phát triển nên thường gọi là mẫu Mott - CFO.



Hình 3.9 Mẫu Lifshitz với các đôi nguyên tử

Một mẫu hỗn loạn khác của chất rắn VDH 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 VDH. 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

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

trong đó  $\alpha = 1, 2, 3$

$\ell$  chỉ vị trí nguyên tử ở  $\bar{R}_{\ell}$  có khối lượng  $M_{\ell}$ .

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

$\phi_{\alpha\alpha'}(\ell, \ell')$  chỉ thành phần của hằng số lực tương tác giữa 2 nguyên tử ở vị trí  $\ell$  và  $\ell'$ . Khi dao động của nguyên tử  $\ell$  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  $\omega$  bằng ma trận  $3N$  hàng, cột triệt tiêu như sau

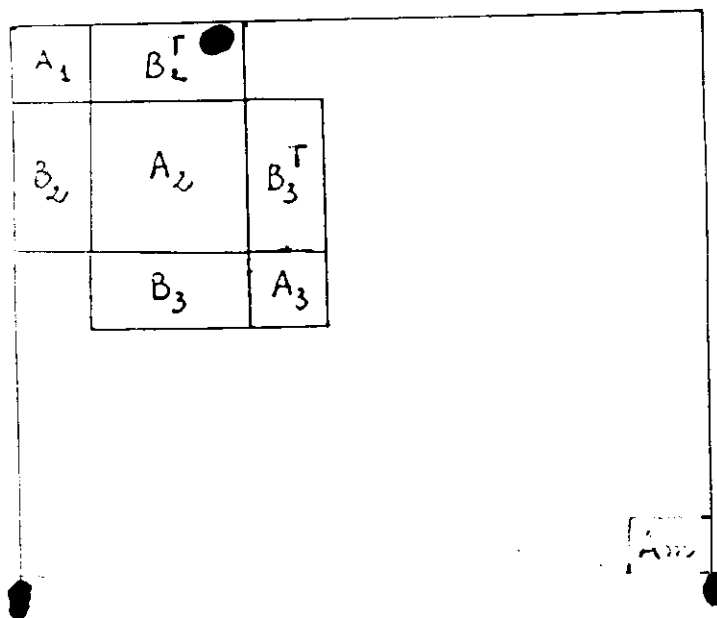
$$|\phi_{\alpha\ell, \alpha'\ell'} - M_{\ell} \omega^2 \delta_{\alpha\ell, \alpha'\ell'}| = 0 \quad (3.40)$$

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.

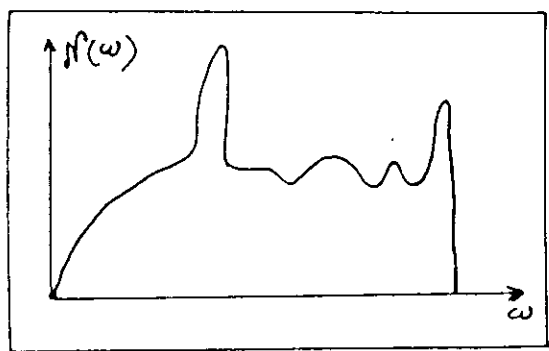
Kết quả cho thấy mức độ xuất hiện các trạng thái dao động định xứ tăng lên theo tần số dao động và mức độ hỗn loạn của chất rắn VDH. Ở tần số rất thấp, với mọi chất rắn VDH, hầu như mọi trạng thái dao động đều "trải rộng".



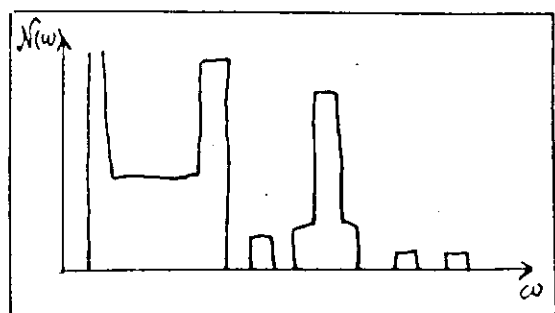
Hình 3.11. Ma trận  $M$  tương ứng với phương trình 3.40. Các ma trận  $A_m$  là các ma trận vuông theo đường chéo có  $l_m$  hàng  $l_m$  cột; ma trận  $B_n$  có  $l(n-1)$  hàng  $l_n$  cột, ma trận  $B_n^T$  là ma trận  $B_n$  chuyển vị

## 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  $\ell_1, \ell_2, \dots$ , từ đó xây dựng các **ma trận**



Hình 3.12. Dạng  $N(\omega)$  trong thủy tinh thạch anh ( $\text{SiO}_2$ )



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  $\ell_i$  (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  $\omega$ . Do đó tìm được mật độ các trạng thái dao động  $N(\omega)$  theo  $\omega$ . Sự phân chia các đoạn  $\ell_1, \ell_2, \ell_3, \dots$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\sigma$  là độ dẫn điện cho bởi công thức

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

trong đó  $\eta$  mật độ điện tử (hạt dẫn);  $\tau$  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  $\tau$  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 thể trong trường tinh thể và có giá trị tuyệt đối nhỏ, thì  $I(\theta)$  chỉ là hàm của góc tán xạ  $\theta$  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  $\epsilon$  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 VDH 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

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

trong đó  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \vec{q}$  xác định bởi góc tán xạ  $\theta$ ,  $\vec{R}$  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:

$$S(q) = \frac{1}{N} \int_0^\pi \left| 1 + \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) \right|^2 G(R) d^3 \vec{R}$$

Nếu gọi  $L = \tau U_F$  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).

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

$V$  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

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

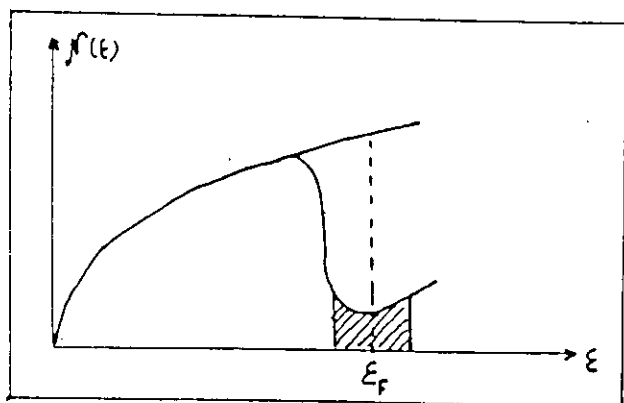
trong đó

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

Thường  $\eta$  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  $\epsilon_F$

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 VDH 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;  $\alpha$ ,  $r_s$ ,  $a$  là các thông số tương ứng với cấu hình của trạng thái rắn VDH:  $\alpha r_s$  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 VDH, cũng xảy ra quá trình tán xạ trên phonon. Tuy nhiên chưa có lý thuyết đầy đủ về vấn đề này.

Một số phép tính cho thấy có thể trong kim loại VDH thì ảnh hưởng của tán xạ phonon sẽ đáng kể hơn ở trong chất bán dẫn VDH 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 VDH

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 giải 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  $\text{NiO}$  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:

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

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

hiệt 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 silíc, lá thép, lá pécmaloi 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  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ . 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

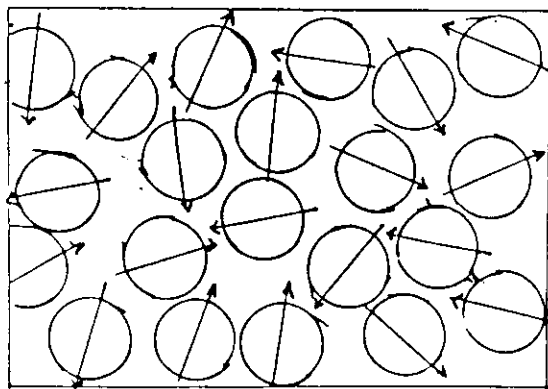
$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} S_{ij} S_{jz} \quad (3.57)$$

(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

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



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.

## Chương IV

# BÁN DẪN VÔ ĐỊNH HÌNH (VDH)

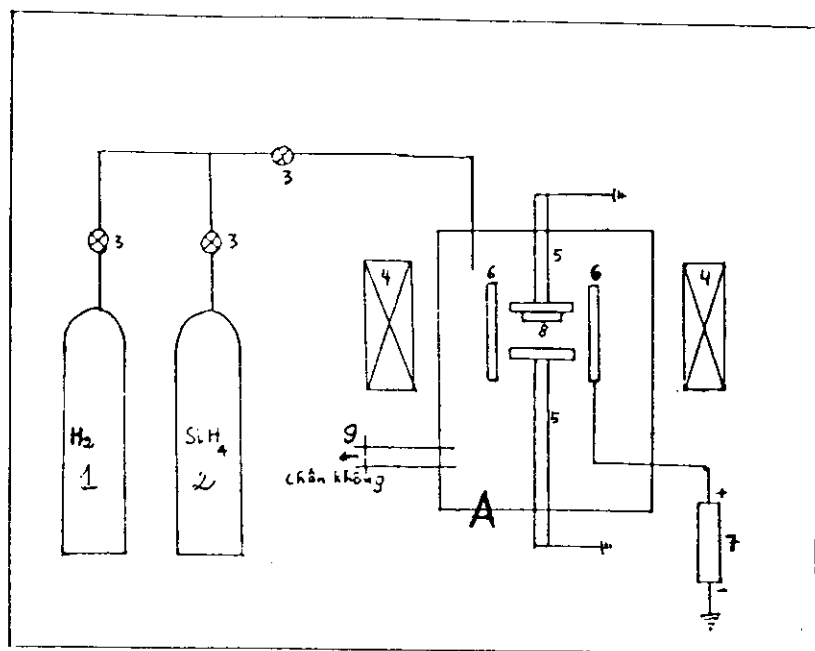
Trong chương này trình bày sơ lược về công nghệ chế tạo và phân loại các bán dẫn VDH; cấu trúc dải năng lượng điện tử và các đặc thù của dạng các mật độ trạng thái có liên quan đến tính dẫn điện, những cơ chế dẫn, đến hiện tượng "chuyển mạch", "nhớ" v.v...; đặc biệt trình bày các đặc điểm của độ quang dẫn, độ hấp thụ quang học liên quan đến cơ chế chuyển dời trong dải và giữa các dải; cũng xét cụ thể trường hợp bán dẫn Si VDH và các thủy tinh bán dẫn VDH và cuối cùng giới thiệu tóm tắt về vật liệu siêu mạng bán dẫn.

## I. BÁN DẪN VDH: CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, CẤU TRÚC VÀ PHÂN LOẠI

Cũng giống như các vật liệu VDH khác, có hai phương pháp thông dụng để nhận được các chất rắn bán dẫn VDH. Đó là: 1) Các phương pháp chế tạo dưới dạng các lớp mỏng (hoặc màng mỏng) như **bốc bay trong chân không, phóng điện qua khí kém (glow discharge), phún xạ ca-tốt, lắng đọng từ pha hơi, lắng đọng điện hóa** 2) chế tạo dưới dạng các vật khối bằng cách làm nguội từ thể nóng chảy **làm nguội nhanh** hoặc với các hệ chất có khả năng **thủy tinh hóa từ thể lỏng**.

Tùy theo mục đích ứng dụng người ta có thể dùng công nghệ chế tạo thích hợp. Cấu trúc và tính chất thu được của vật liệu chất rắn bán dẫn VDH rất phụ thuộc vào thông số của công nghệ và các khâu của quá trình xử lý (nhiệt,

điện - từ, cơ học v.v...). Hình 4.1 cho sơ đồ thiết bị phóng điện để nhận được các lớp silíc VDH (viết tắt a-Si) loại p và có độ dẫn cao.

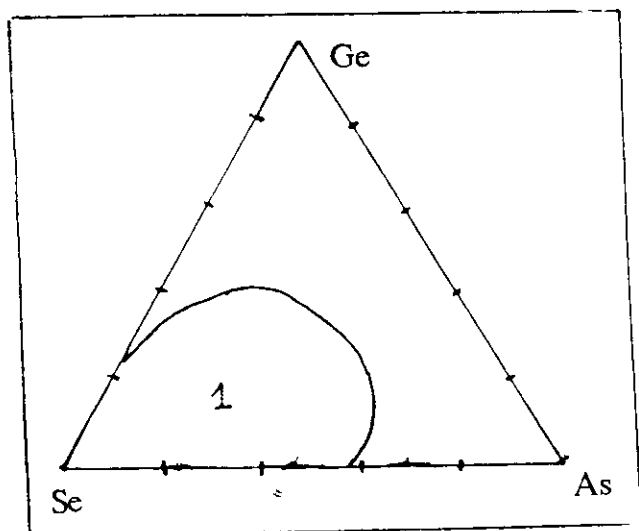


Hình 4.1. Thiết bị chế tạo bằng phương pháp phóng điện qua khí kém cho lớp a-Si loại p có độ dẫn cao

1. Bình khí Hidrô (H<sub>2</sub>); 2. Bình khí Silan (SiH<sub>4</sub>); 3. Lưu tốc kế;
4. Cuộn dây tạo từ trường; 5. Catốt; 6. Hình trụ kim loại anốt;
7. Nguồn cao áp; 8. Giá đỡ lớp a-Si; 9. Máy hút chân không

Bình phản ứng là một ống thạch anh A được hút chân không (9), các catốt (5) có giá ngưng đọng (8) ở phía trên, xung quanh catốt có một hình trụ anốt (6). Dòng hỗn hợp khí H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> (5% silane SiH<sub>4</sub>), được cung cấp vào bình phản

ứng, kiểm tra bằng lưu tốc kế (3), từ trường của các cuộn dây (4) tập trung dòng điện tử gây va chạm mạnh với các phân tử khí để tạo dòng plasma có nồng độ cao. Các ion Si sẽ ngưng đọng trên giá ngưng đọng (8). Nếu giữ nhiệt độ của giá ngưng đọng (8) < 200°C thì phép phân tích bằng tia X cho thấy sẽ đạt được lớp a-Si có chứa hiđrô (ký hiệu a-Si: H).



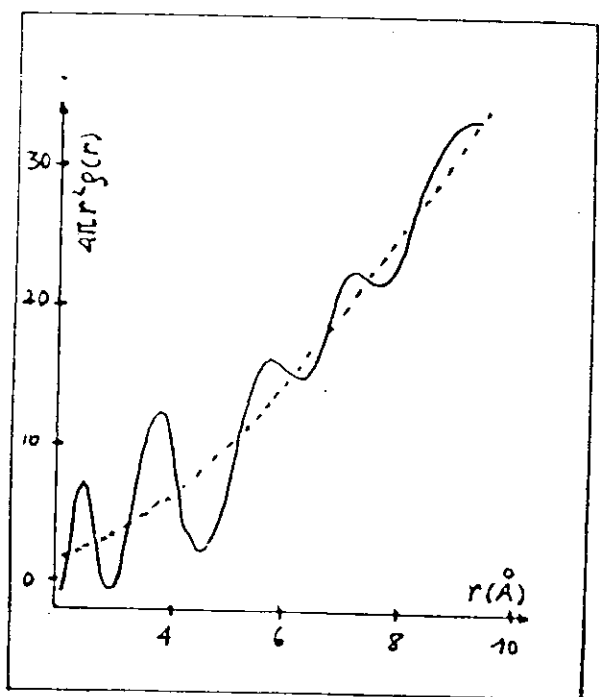
Hình 4.2. Biểu đồ cấu tử của hợp chất 3 cấu tử (Se, As, Ge)

#### 1. Vùng có thể hình thành thủy tinh bán dẫn

Thủy tinh bán dẫn thường nhận được bằng cách làm nguội nhanh các hợp chất 2, 3... cấu tử từ thể lỏng với các thành phần trong một vùng xác định của biểu đồ cấu tử. Nói chung các thủy tinh bán dẫn có cấu trúc ổn định bền vững hơn các bán dẫn VĐH chế tạo dạng lớp mỏng, vì khó xảy ra quá trình kết tinh. Các thủy tinh bán dẫn được nghiên cứu nhiều và dễ chế tạo là  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Te}_2\text{AsSi}$  Cd Ge  $\text{As}_2$  v.v... Trên hình vẽ 4.2 trình bày vùng thủy tinh bán

dẫn của hợp chất 3 cấu tử (Se, Ge, As).

Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc chất rắn VDH đã nói chi tiết trong các chương 1, 2 của cuốn sách này. Ở đây chỉ nhấn mạnh một số đặc điểm của chất rắn bán dẫn VDH. Vì sự hình thành các dạng cấu trúc rất ảnh hưởng đến tính bán dẫn, nên các vật liệu được chế tạo ra cần được kiểm tra kỹ về mặt cấu trúc. Chỉ khi không phát hiện được các hạt có kích thước vài chục Å thì mới có thể coi vật liệu là đồng nhất, không có tách pha hoặc các hạt **vi tinh thể**.



Hình 4.3. Dạng hàm  $4\pi r^2 \rho(r)$  của a-Ge

Cũng cần xác định trật tự gần trong mẫu, bằng cách xác định hàm phân bố xuyên tâm của các nguyên tử trong

bán dẫn VDH. Đo phân bố góc của bức xạ tán xạ (tia rơngơn hoặc chùm nơtrôn), dùng phép biến đổi Furiê có thể xác định được hàm phân bố xuyên tâm  $4\pi r^2\rho(r)$ . Vì  $\rho(r)$  là hàm phân bố đối, nên  $4\pi r^2\rho(r)$  chính là số nguyên tử trung bình ở xung quanh một nguyên tử đã chọn, trong phạm vi khoảng cách  $r$ . Trên hình 4.3 (trang trước) cho hàm  $4\pi r^2\rho(r)$  của a - Ge theo  $r$ .

Vị trí của cực đại thứ nhất cho ta khoảng cách trung bình đến các nguyên tử sát cạnh thứ nhất, còn diện tích (do lấy tích phân) ở dưới mũi nhọn của cực đại đó tỷ lệ với số trung bình các nguyên tử ở hình cầu phối vị thứ nhất. Đường (---) trên hình 4.3 có dạng parabol là đường lấy trung bình của đường liền (—), tương ứng với trường hợp giả định là vật liệu có cùng mật độ như a-Ge nhưng phân bố liên tục.

Dạng cấu trúc	Bán dẫn VDH	$n_1$ (VDH)	$n_1$ (tinh thể)	$r_1$ (VDH)Å	$r_1$ (tinh thể)Å
Tứ diện	Ge	4	4	2,47÷2,54	2,43
	Si	4	4	2,37÷2,41	2,35
	InSe	In:3,46Se Se:3,46In	In:3Se Se:3In	In-Se:2,6	In-Se:2,5
Xếp lớp	As	3	3	2,40	2,51
	Sb	3	3	2,87	2,87
Vòng và chuỗi	Se	2	2	2,31÷2,34	2,32
	Te	-	2	-	-

Bảng 4.1

$n_1$  là số phối vị thuộc hình cầu phối vị thứ nhất

$r_1$  là bán kính của hình cầu phối vị thứ nhất

Để phân loại các dạng cấu trúc của bán dẫn VDH có

thể căn cứ vào trật tự gần, có so sánh với các đặc điểm của hình cầu phối vị thứ nhất của dạng tinh thể tương ứng. Do đó cũng có thể chia thành các dạng: tứ diện, xếp lớp, vòng và chuỗi ... như trình bày trên bảng 4.1 ở trên.

Bảng 4.1 thể hiện một **quy tắc thực nghiệm của Joffe và Regel** phát biểu rằng: chất rắn bán dẫn VDH vẫn còn giữ tính bán dẫn mặc dầu là trật tự xa (tính tuần hoàn của tinh thể) đã bị mất, miễn là ở pha VDH trật tự gần vẫn còn giữ như cũ (tức là số phối vị và bán kính của hình cầu phối vị thứ nhất...). Ngoài các dạng cho trên bảng 4.1 còn phát hiện thấy Bo VDH (a-B) với  $n_1 = 6$  có cấu trúc với trật tự gần dạng đa diện 20 mặt đều (icosahedral).

Ngoài ra còn thấy các bán dẫn VDH có thể có cấu trúc với trật tự gần dạng hỗn hợp. Ví dụ như cacbon VDH (a-C) có thể có cấu trúc VDH với  $n_1 = 3$  và  $n_1 = 4$  cùng tồn tại trong mẫu đo. Cũng tương tự như vậy ở các bán dẫn VDH dạng  $A^{III}B^V$ ,  $A_2^VB_3^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  ... cũng có các dạng trật tự gần hỗn hợp.

## II. CẤU TRÚC DẢI NĂNG LƯỢNG VÀ ĐỘ DẪN CỦA BÁN DẪN VDH. HIỆU ỨNG ĐẢO MẠCH VÀ NHỎ

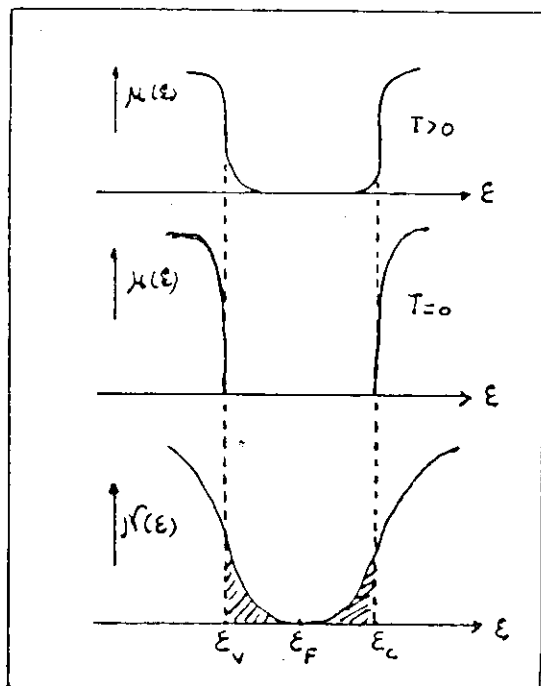
### 1. Các mẫu chất rắn VDH

Như đã trình bày trong chương 3, mặc dầu trong chất rắn VDH không còn tính tuần hoàn (trật tự xa) nhưng vẫn còn trật tự gần và vẫn tồn tại các dải năng lượng của điện tử trong chất rắn VDH. Tuy nhiên phép tính lý thuyết chứng tỏ rằng, phụ thuộc vào các nhiễu loạn của trường thế, do sự mất trật tự xa gây ra, ngay trong các **dải cho phép** cũng có thể xuất hiện các trạng thái định xứ, nghĩa là trong dải cho phép không phải mọi mức năng lượng đều ứng với các trạng thái trải rộng. Áp dụng kết quả trên đây vào các chất rắn bán dẫn VDH, có các mẫu chủ yếu sau đây:



### a. Mẫu Mott - CFO

Theo mẫu này dải hóa trị và dải dẫn cách nhau bởi một dải cấm, giống như với tinh thể. Tuy nhiên do cấu trúc VĐH, các trạng thái định xứ của các biên dải dẫn và dải hóa trị kéo dài vào trong, mức Fermi  $\epsilon_F$  lùì vào khoảng giữa dải cấm. Biên của dải cấm xác định không phải bằng biên của dải hóa trị và dải dẫn, mà bằng **biên của độ linh động** của các dải tương ứng, như trình bày trên hình 4.4.

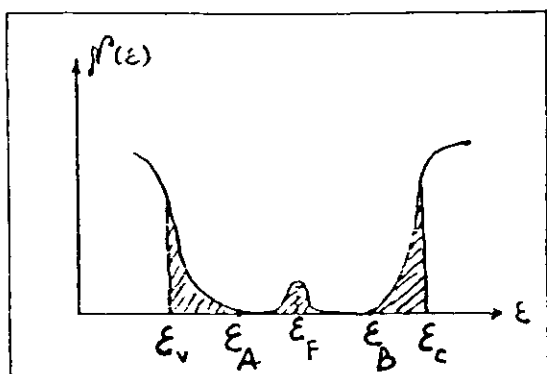


Hình 4.4. Mẫu Mott - CFO của chất rắn bán dẫn VĐH đồng hóa trị

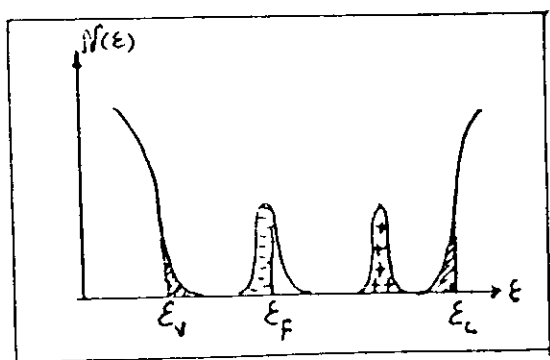
### b. Mẫu Davis - Mott

Theo mẫu này biên **độ linh động** ở chính  $\epsilon_c$  và  $\epsilon_v$ , nhưng các trạng thái định xứ do mất trật tự xa giới hạn





Hình 4.5. Mẫu Davis - Mott



Hình 4.6. Mẫu Marshall - Owen

đến các biên  $\epsilon_A$  và  $\epsilon_B$  (xem hình vẽ 4.5). Còn các trạng thái định xứ gây ra bởi các sai hỏng (tạp chất, chỗ trống v.v...) ở mức Fermi có các đuôi kéo dài về phía các dải dẫn và dải hóa trị nhưng với mật độ giảm nhanh. Dải con ở giữa dải cấm này có tác dụng định vị mức Fermi, do đó phù hợp với việc giải thích các tính chất của bán dẫn VDH loại này ở trong trường điện từ biến thiên. Dải con này cũng có thể tách đôi trong một trường hợp đặc biệt.

### c. Mẫu Marshall - Owen

Mẫu này đưa ra chủ yếu để giải thích các tính chất của các lớp bán dẫn VĐH kiểu  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Mức Fermi  $\varepsilon_F$  được xác định bởi các dải donô hoặc axepo trong dải cấm, như thấy trên hình vẽ 4.6 (trang trước).

Tùy theo các cấu hình của cấu trúc VĐH còn có thể đưa ra nhiều dạng dải năng lượng của điện tử trong bán dẫn VĐH, chúng có thể dẫn đến nhiều tính chất đặc thù như các **hiệu ứng đảo mạch** và **hiệu ứng nhớ**, như sẽ thấy sau này. Các phương pháp mô phỏng hiện nay, kết hợp với các phương tiện tính toán hiện đại, cho phép xác định các dạng dải năng lượng trong bán dẫn VĐH rất nhanh chóng.

## 2. Độ dẫn của các bán dẫn VĐH phụ thuộc vào các dạng mẫu dải năng lượng và loại hạt dẫn

a. Độ dẫn do các hạt dẫn được kích thích từ các trạng thái trải rộng tương tự như của tinh thể bán dẫn, nghĩa là

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_V)}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

trong đó thông số  $\sigma_0$  cho bởi biểu thức

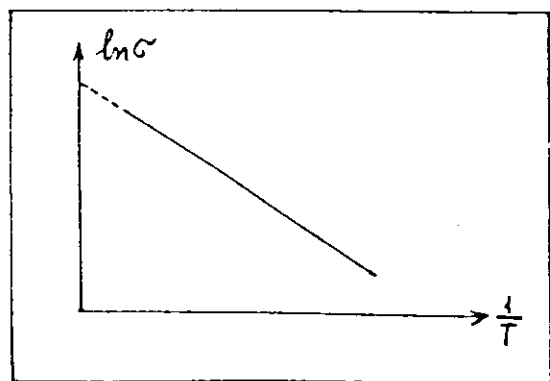
$$\sigma_0 \approx \frac{0,06 e^2}{\hbar r_e} \quad (4.2)$$

(cho các bán dẫn VĐH có số phối vị bằng 6,  $r_e$  là thông số thể hiện ảnh hưởng của thăng giáng thế năng trong chất rắn VĐH lên mật độ trạng thái). Nếu trong 4.2 chọn  $r_e \approx 4\text{\AA}$  thì  $\sigma \approx 350 \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Trong phần lớn các bán dẫn VĐH thì  $\sigma_0$  có giá trị từ 100 đến  $500 \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Biểu thức khác của  $\sigma_0$  là

$$\sigma_0 = eN(\varepsilon_V)k_B T\mu_0 \quad (4.3)$$

trong đó  $\mu_0$  là độ linh động ứng với mức cơ bản của hạt dẫn,

nó biến thiên nghịch đảo với nhiệt độ  $T$ , bởi vậy  $T_0$  không phụ thuộc nhiệt độ. Do đó từ (4.1) ta sẽ thấy đường biểu diễn  $\ln \sigma$  theo  $1/T$  sẽ là một đường thẳng như thấy trên hình vẽ (4.7).



Hình 4.7. Sự phụ thuộc tuyến tính của  $\ln \sigma$  theo  $1/T$

**b.** Độ dẫn điện liên quan đến các hạt dẫn kích thích từ các trạng thái định xứ ở gần biên dải năng lượng, ví dụ ở gần  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_B$  (xem hình vẽ 4.5). Cũng giả thiết rằng hạt dẫn cơ bản là các lỗ, độ dẫn cho **cơ chế nhảy cóc** cho bởi biểu thức

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_B + \Delta\varepsilon_1}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

trong đó  $\Delta\varepsilon_1$  là năng lượng kích hoạt các bước nhảy của hạt dẫn (định xứ),  $\varepsilon_B$  là năng lượng ở biên dải (xem hình vẽ 4.5). Giá trị của  $\sigma_1$  nhỏ hơn  $\sigma_0$  từ  $10^2 \div 10^4$  lần, là do vừa giảm mật độ trạng thái vừa giảm độ linh động tương ứng. Ta cũng có liên hệ tuyến tính giữa  $\ln \sigma$  và  $1/T$ , suy từ 4.4.

**c.** Độ dẫn điện liên quan đến quá trình nhảy cóc của các hạt dẫn kích thích từ các mức của trạng thái định xứ gần mức Fermi  $\varepsilon_F$ . Tương tự như trên có biểu thức

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_2}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

trong đó  $\sigma_2$  cùng cỡ với  $\sigma_1$  ( $\sigma_2 \approx \sigma_1$ ), còn năng lượng kích hoạt nhảy cóc của điện tử  $\Delta\epsilon_2$  xấp xỉ 1/2 bề rộng của dải năng lượng do sai hỏng, như thấy trên hình 4.5. Sự phụ thuộc của  $\ln\sigma$  vào  $1/T$ , theo như (4.5) cũng có dạng đường thẳng nếu  $\sigma_2$  và  $\Delta\epsilon_2$  không phụ thuộc nhiệt độ. Thực ra dạng đường thẳng chỉ đạt được khi độ dẫn chủ yếu là do dời mức (nhảy cóc) xảy ra giữa các mức định xứ cạnh nhau. Ở khu vực nhiệt độ thấp biểu thức

$$\ln\sigma = A - BT^{-1/4} \quad (4.6)$$

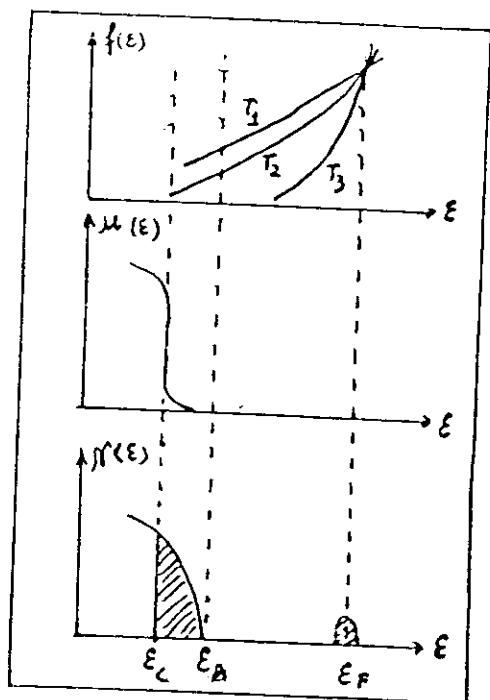
phù hợp hơn với thực nghiệm vì lúc đó vai trò của các nhảy cóc giữa các mức định xứ xa nhau trở nên quan trọng.

Tóm lại độ dẫn của bán dẫn VĐH sẽ bao gồm độ dẫn của cả ba quá trình dẫn trên đây. Một cách tổng quát có thể xác định độ dẫn tổng cộng theo công thức, qua mật độ trạng thái  $N(\epsilon)$  như sau:

$$\sigma = e \int N(\epsilon) \mu(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (4.7)$$

trong đó các hàm  $N(\epsilon)$ ,  $\mu(\epsilon)$ ,  $f(\epsilon)$  lần lượt là mật độ trạng thái, độ linh động và hàm phân bố Boltzmann ứng với năng lượng trạng thái  $\epsilon$ . Chú ý rằng hàm  $f(\epsilon)$  ở đây là mô tả phân bố các trạng thái ở trên mức  $\epsilon_F$ , mà không phải là mô tả phân bố điện tử (lúc đó phải là hàm Fermi - Dirac). Các hàm  $N(\epsilon)$ ,  $\mu(\epsilon)$ ,  $f(\epsilon)$  theo mẫu Davis - Mott có dạng như trình bày trên hình 4.8 (ứng với  $T_1 > T_2 > T_3$ ).

Trên hình 4.9 trình bày đồ thị biểu diễn sự biến đổi của  $\ln\sigma$  theo nhiệt độ ứng với các cơ chế và dạng chung



Hình 4.8. Dạng các hàm  $N(\epsilon)$ ,  $\mu(\epsilon)$ ,  $f(\epsilon)$ ,  $\sigma(\epsilon)$  theo mẫu Davis - Mott. ( $T_1 > T_2 > T_3$ )

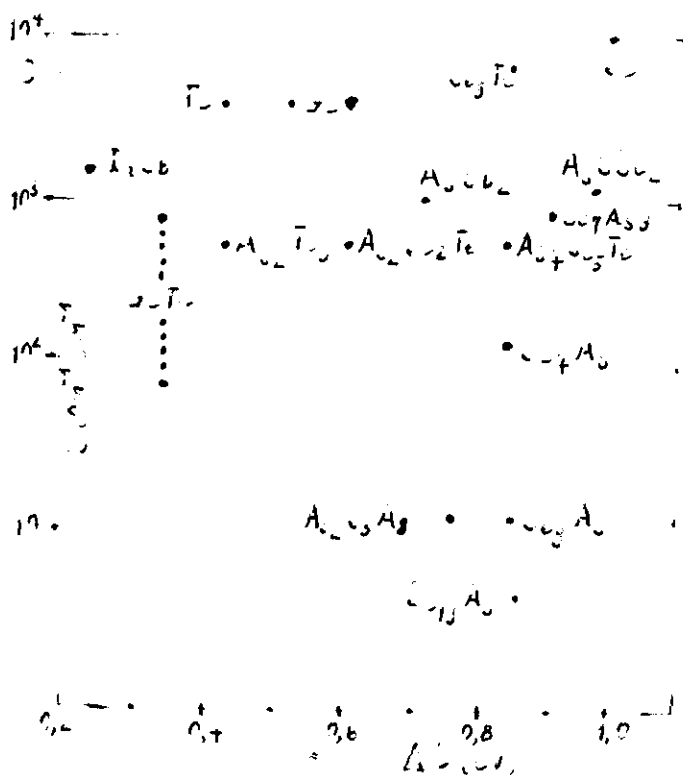
trong bán dẫn VDH.

Ở nhiệt độ phòng thí nghiệm ( $20^\circ\text{C}$ ) nói chung độ dẫn  $\sigma$  của các bán dẫn VDH có thể viết bằng biểu thức

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right) \quad (4.8)$$

trong đó  $C$  và  $\Delta\epsilon$  là hai thông số đặc trưng cho mỗi bán dẫn VDH. Hình 4.9 trình bày vị trí của các bán dẫn VDH trên bản đồ  $(C, \Delta\epsilon)$ . Trên bản đồ này không thấy có mối quan hệ rõ rệt nào giữa  $C$  và  $\Delta\epsilon$  (ở nhiệt độ phòng).

Với các bán dẫn VDH không phải là thủy tinh sẽ phát



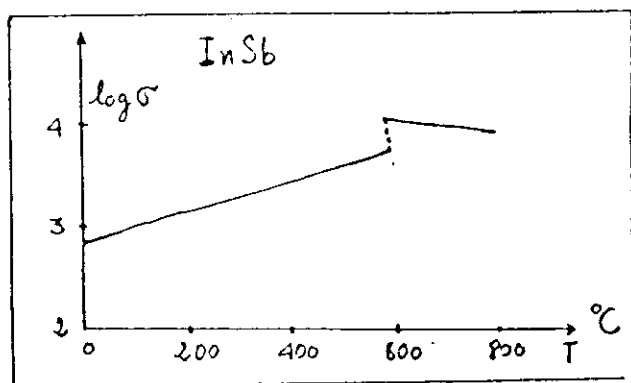
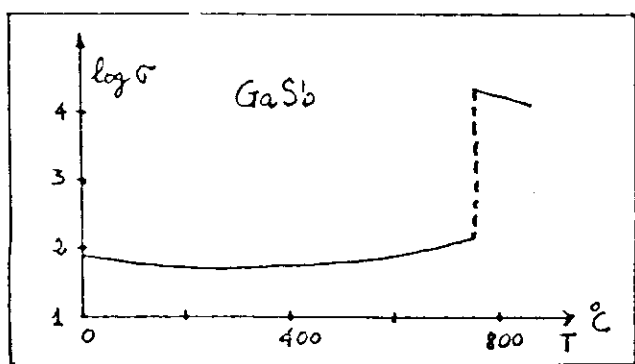
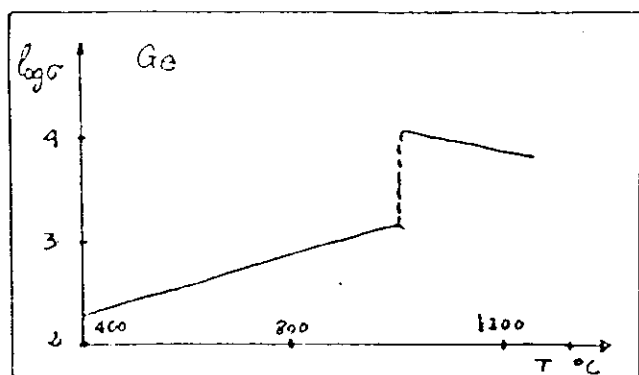
Hình 4.9. Phân bố  $C, \Delta\epsilon$  (trong công thức (4.8)) của bán dẫn VĐH ở nhiệt độ phòng

hiện thấy có đột biến về độ dẫn khi đi qua điểm nóng chảy, như trên hình 4.10

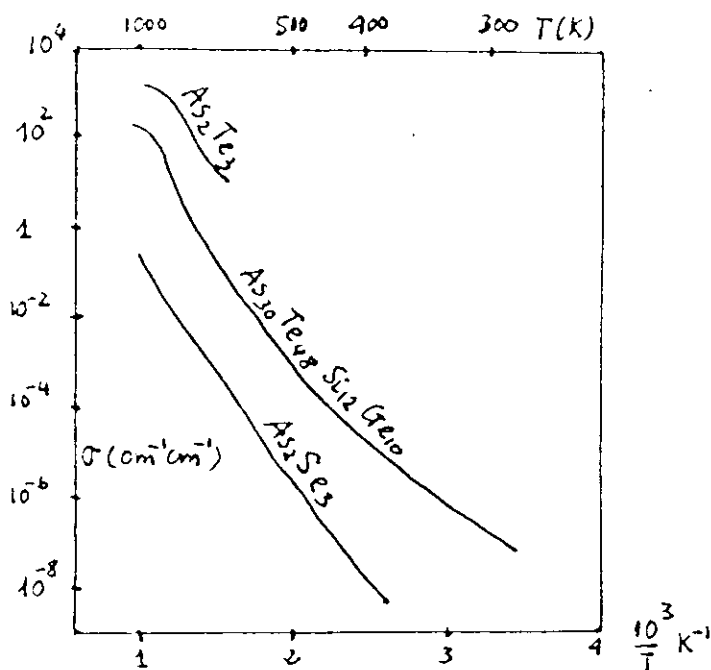
Còn đối với các thủy tinh bán dẫn thì dạng phụ thuộc vào  $1/T$  không thay đổi đột biến khi đi qua điểm nóng chảy thủy tinh, tuy nhiên ở thể lỏng có thể có độ dốc cao hơn như trên hình 4.11.

Khi hạt dẫn được phóng vào bán dẫn, đồng thời có trường ngoài  $\vec{E}$  tác động, thì các hạt dẫn đó sẽ dịch chuyển





Hình 4.10. Độ biến độ dẫn  $\sigma$  của bán dẫn VDH không phải là thủy tinh qua điểm nóng chảy



Hình 4.11. Sự phụ thuộc  $\sigma$  vào  $T$  của thủy tinh bán dẫn

theo chiều (lỗ) hoặc ngược chiều (điện tử) với vận tốc trung bình  $\bar{v}$ , độ linh động của chúng gọi là **độ linh động kéo** theo được xác định bằng biểu thức

$$\mu_D = \frac{\bar{v}}{|E|} \quad (4.9)$$

Trong bán dẫn tinh thể, giả sử ở độ sâu  $\epsilon_1$  cách đáy dải dẫn có các **tâm bắt**, mật độ trạng thái của các tâm bắt là  $N_t$  và mật độ trạng thái hiệu dụng của dải dẫn bên trên là  $N_c$ , độ linh động kéo theo khi đó cho bởi biểu thức

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

trong đó  $\mu_0$  là độ linh động thông thường ở trạng thái cân bằng.

Trong các bán dẫn VDH, nếu các mức định xứ cũng tăng tuyến tính với khoảng cách đến biên của dải, thì độ linh động kéo theo cũng có thể chứng minh có dạng tương tự

$$\mu_D = \mu_0 \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

trong đó  $\Delta\varepsilon$  là khoảng cách đến biên của dải của các trạng thái định xứ. Theo (4.11) cũng sẽ có quan hệ tuyến tính giữa  $\ln \mu_D$  và  $1/T$ . Kết quả này đã được thực nghiệm xác nhận ở nhiều bán dẫn VDH, tuy nhiên vì tính đa dạng của cấu trúc các dải nên sự phụ thuộc của  $\ln \mu_D$  vào nhiệt độ cũng rất đa dạng và phụ thuộc cả vào khoảng nhiệt độ. Thí dụ ở các màng a - Si thấy dạng tuyến tính, nhưng đến khoảng  $T = 200\text{K}$  thì lại có sự thay đổi độ dốc.

### 3. Độ dẫn trong trường biến thiên của bán dẫn VDH

Cũng giống như khi xét độ dẫn tĩnh, sẽ xem xét ba trường hợp ứng với ba loại hạt dẫn.

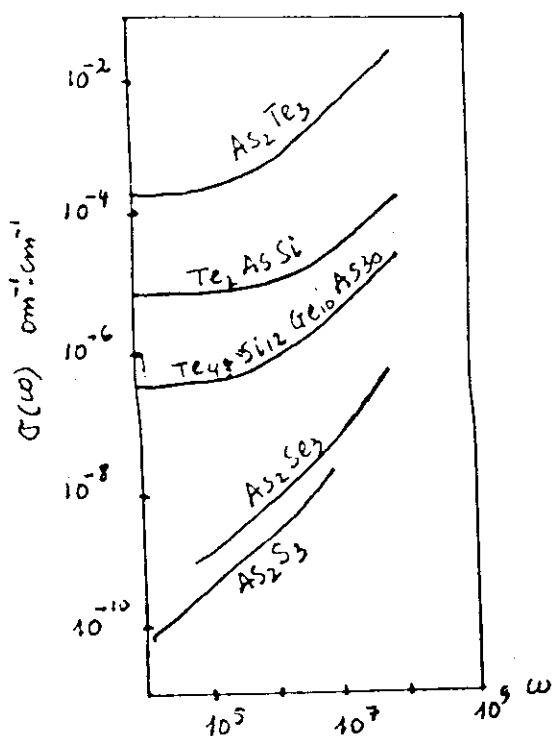
**a.** Với các hạt dẫn (tự do) ứng với các trạng thái không định xứ (trải rộng) ở gần  $\varepsilon_v$  hoặc  $\varepsilon_c$ , sẽ có biểu thức giống như ở trong tinh thể

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.12)$$

trong đó  $\sigma(0)$  là độ dẫn ứng với trường tĩnh,  $\tau$  là thời gian

hồi phục. Vì hạt dẫn "tự do" có thời gian hồi phục rất ngắn ( $\tau \approx 10^{-15}$  sec) nên chỉ với tần số cao ( $\nu \approx 10^{15}$  sec $^{-1}$ ) thì mới thấy rõ sự phụ thuộc của  $\tau$  theo  $\omega$ . Còn với các tần số thấp như tần số thuộc dải sóng vô tuyến ( $\nu \approx 10^7$  sec $^{-1}$ ) thì sẽ không thấy rõ sự phụ thuộc của  $\tau$  vào  $\omega$ .

b. Với các hạt dẫn kích thích từ các trạng thái định xứ ở gần biên các dải hóa trị hoặc dải dẫn và dẫn bằng cơ chế nhảy cóc, thì độ dẫn sẽ phụ thuộc vào  $\omega$  theo dạng  $\omega(\ln[\nu_{ph}/\omega])^4$ , nghĩa là xấp xỉ  $\omega^{0.8}$  khi  $\omega \ll \nu_{ph}$ ;  $\nu_{ph}$  là tần số của dao động phonon đặc trưng trong bán dẫn VDH.



Hình 4.11'  $\sigma(\omega)$  của một số thủy tinh bán dẫn Chalcogenide

c. Với các hạt dẫn kích thích từ các trạng thái định xứ ở lân cận  $\varepsilon_F$  và dẫn bằng cơ chế nhảy cóc thì Davis và Mott tìm được biểu thức.

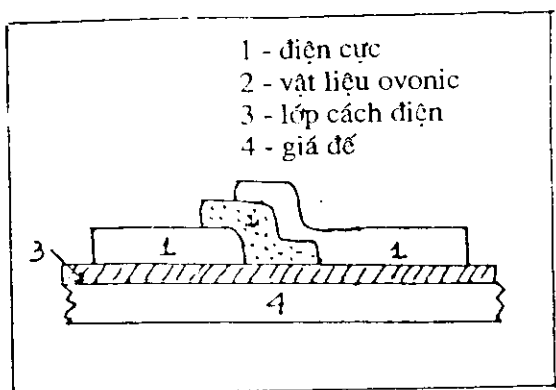
$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \pi e^2 k_B T [N(\varepsilon_F)]^2 \beta \omega \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \quad (4.13)$$

trong đó  $\beta$  là một thông số phụ thuộc vào cấu hình trật tự gần của chất bán dẫn VDH mà không phụ thuộc vào tần số  $\omega$ . Trong (4.13) ta thấy sự phụ thuộc  $\omega$  của độ dẫn trong trường hợp này cũng giống như trường hợp các hạt dẫn kích thích từ các mức định xứ của trường hợp b) trên đây.

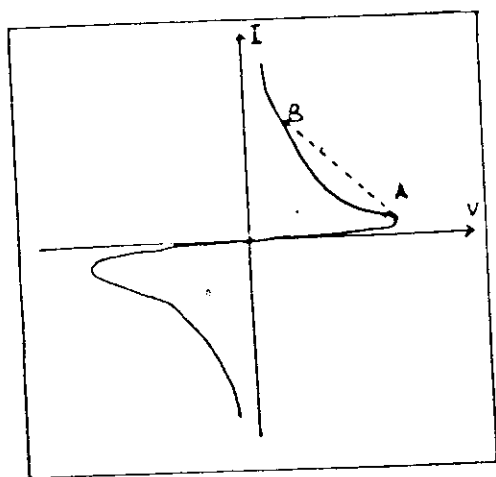
Hình 4.11' trình bày đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tần số của độ dẫn một số thủy tinh bán dẫn loại Chalcogenide, từ đồ thị trên hình 4.11' chúng ta thấy khi tần số lớn hơn MHz thì độ dẫn  $\sim \omega^{0.8}$ . Vì quan sát thấy độ dẫn dạng này ít phụ thuộc nhiệt độ, nên có thể đó là trường hợp thuộc vào cơ chế xét ở trường hợp c) trên đây.

#### 4. Hiệu ứng đảo và nhớ trong màng mỏng bán dẫn VDH

Đầu tiên Ovshinsky và sau đó nhiều người khác nghiên cứu phát hiện thấy trong các màng mỏng bán dẫn VDH, mà điển hình là các màng mỏng thủy tinh Chalcogenide ( $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ ,  $As_2S_3$  ...), có hiện tượng **đảo** và **nhớ**, tồn tại và lặp lại nhiều lần ổn định (có khi lặp lại đến  $10^{10}$  lần mà vật liệu không bị phá hủy). Để làm thí nghiệm thường chế tạo mẫu đo có cấu hình gồm lớp màng mỏng thủy tinh bán dẫn (gọi là **vật liệu Ovonic**) kẹp giữa 2 điện cực như trên hình vẽ 4.12, tất cả trên một giá đế. Khi tác dụng điện thế V giữa 2 điện cực **đặc tuyến I-V** có thể có dạng như trên hình vẽ 4.13a, 4.13b.



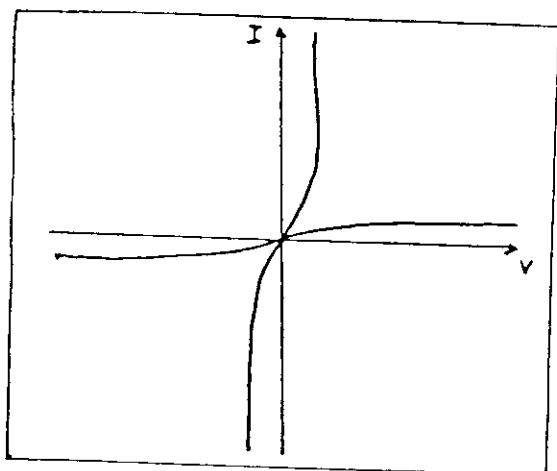
Hình 4.12. Cấu trúc của linh kiện Ovonic



Hình 4.13a. Hiệu ứng đảo của Ovonic

Trên hình 4.13a ta thấy khi  $V$  tăng lên quá một giá trị tới hạn  $V_t$  (trong khoảng  $10^5$  vôn/cm thì phân tử ovonic chuyển từ trạng thái điện trở cao (điểm A) sang trạng thái điện trở thấp (điểm B) tức là từ dòng điện thấp đột biến sang dòng điện lớn mà lại giảm hiệu điện thế, nghĩa là ứng với đoạn AB có điện trở vì phân có giá trị âm. Sự biến đổi

đột ngột trên đây gọi là **hiệu ứng đảo**, nghĩa là đảo từ trạng thái **ngắt** (OFF) sang trạng thái **thông điện** (ON). Khi đã tới B phải giữ điện thế để cho dòng điện được duy trì ở trạng thái thông điện (thường giữ  $V$  cỡ 1 vôn và  $I$  cỡ  $0,1 \div 0,5$  mA). Nếu giảm điện thế hoặc dòng điện xuống dưới điện thế hoặc dòng điện duy trì đó thì trạng thái thông điện sẽ mất đi và trở về trạng thái ngắt.



Hình 4.13b. Hiệu ứng nhớ của Ovonic

Trên hình 4.13b thì khác với đặc tuyến V-I của hiệu ứng đảo (4.13a), ngay cả khi ta giảm điện thế xuống gần số 0 trạng thái thông điện vẫn duy trì, và ta gọi hiệu ứng xảy ra đó là **hiệu ứng nhớ**. Muốn cho nó trở về trạng thái ngắt thì phải "xoá" bằng một xung có điện thế phân cực ngược lại. Các linh kiện này thường có điện trở ở trạng thái ngắt khoảng  $10^5 \div 10^7$  ohm ở 300K. Thời gian đảo thường rất nhanh cỡ  $\leq 10^{-10}$  sec.

Những quá trình điện tử xảy ra trong bán dẫn VĐH dẫn đến các hiệu ứng đảo và nhớ đã được nhiều công trình nghiên cứu đề cập đến. Đã đưa ra nhiều cơ chế để giải

thích, nhưng chưa có cơ chế nào có thể bao quát được các hiện tượng đảo và nhớ rất đa dạng đã phát hiện ra.

Dưới đây giới thiệu cơ chế do Mott giải thích như sau. Khi trường đủ lớn, các điện tử được gia tốc có đủ năng lượng để bù vào sự tổn hao do phát xạ phonon, khi đó nó sẽ kích hoạt các điện tử khác tham gia quá trình dẫn và hình thành một plasma dẫn điện được duy trì gần các điện cực. Do đó có sự đảo sang trạng thái thông điện. Để đánh giá điện thế tới hạn ta có biểu thức

$$e\mu E_i^2 = \hbar\omega_{ph}^2 \quad (4.14)$$

trong đó  $\hbar\omega_{ph}$  là năng lượng của phonon khoảng  $3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , độ linh động của điện tử  $\mu \approx 3 \text{ cm}^2/\text{vôn} \cdot \text{sec}$ , ta tìm thấy  $E_i \sim 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . Ở đây không xảy ra quá trình đánh thủng như với chất điện môi do hiệu ứng nhiệt nảy sinh. Bởi vậy tính lặp lại được duy trì và vật liệu không bị phá hủy.

Tuy nhiên hiện nay các linh kiện Ovonic không thể thay được các linh kiện bán dẫn tinh thể dùng hiệu ứng lớp chuyển tiếp p - n, vì độ ổn định về chất lượng và công nghệ chế tạo chưa đạt tới ý nghĩa thương mại có thể cạnh tranh.

### III. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA BÁN DẪN VDH

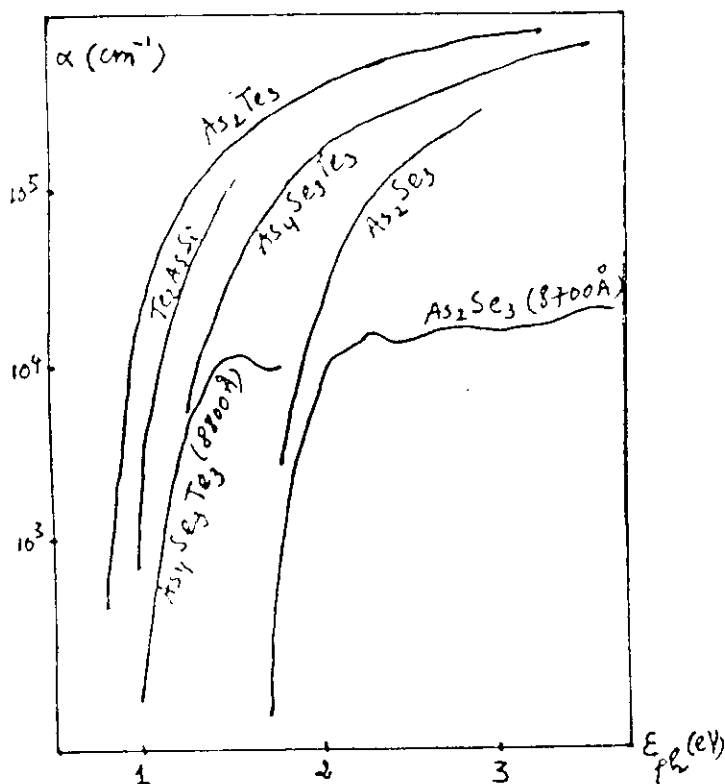
Tính chất quang học của bán dẫn VDH có những đặc điểm khác với bán dẫn tinh thể là do cấu trúc dải năng lượng trong bán dẫn VDH xuất hiện các trạng thái định xứ ở biên các dải dẫn và dải hóa trị và có thể ở cả gần mức Fermi (theo mẫu Davis - Mott). Dưới đây sẽ xét đến một số đặc điểm của tính chất quang học của chúng.

#### 1. Độ quang dẫn và hiệu suất lượng tử

Các bán dẫn VDH thường có tính chất quang điện trở rõ rệt, điện trở thay đổi đáng kể khi dọi ánh sáng có tần số thích hợp.



Độ nhạy đạt giá trị cực đại khi năng lượng photon của ánh sáng chiếu ứng với ngưỡng chuyển dời điện tử giữa các dải, tuy nhiên trong bán dẫn VDH thì tính phụ thuộc vào phổ (tần số) không rõ nét như trong tinh thể bán dẫn. Độ quang dẫn tăng dần trong khu vực biên của dải hấp thụ quang học và tiến dần đến bão hòa khi tăng năng lượng photon. Khác với tinh thể, ở bán dẫn VDH khi tiếp tục tăng năng lượng photon độ quang dẫn không tụt xuống. Điều đó chứng tỏ rằng trong bán dẫn VDH **quá trình tái hợp** trong khối áp đảo quá trình tái hợp trên lớp bề mặt.



Hình 4.14.  $\alpha$  và  $\Delta\sigma$  phụ thuộc  $\epsilon$  photon của một số bán dẫn VDH

Độ quang dẫn tính bởi biểu thức

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{sáng}} - \sigma_{\text{tối}} = \mu e \Delta n \quad (4.15)$$

trong đó  $\Delta n$  là mật độ cân bằng của các hạt dẫn dư (phát sinh) với độ linh động  $\mu$ . Có thể viết biểu thức của  $\Delta n$  như sau:

$$\Delta n = \frac{\tau \eta I_0 (1 - R) [1 - \exp(-\alpha d)]}{d} \quad (4.16)$$

trong đó  $d$  là bề dày của mẫu thí nghiệm,  $I_0$  là cường độ của dòng bức xạ tới,  $R$  là hệ số phản xạ,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ và  $\eta$  là **hiệu suất lượng tử** của quá trình tạo ra hạt dẫn bởi photon (tức là số hạt dẫn trung bình sinh ra khi một photon bị hấp thụ). Trên hình vẽ 4.14 trình bày đồ thị biểu diễn phổ quang dẫn của một số bán dẫn VDH cùng với hệ số hấp thụ  $\alpha$ .

## 2. Biên hấp thụ của bán dẫn VDH

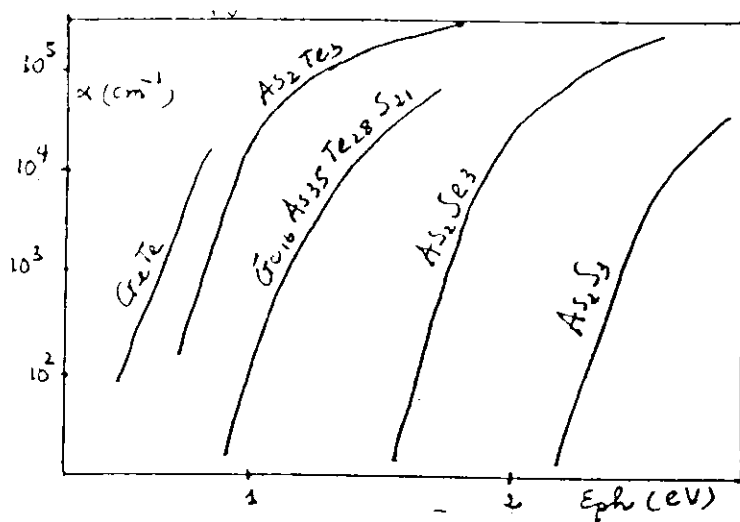
Quá trình hấp thụ bức xạ điện từ cũng giống như trong tinh thể, nghĩa là khi năng lượng photon còn nhỏ thì chủ yếu là gây ra sự dời mức điện tử giữa các mức trong dải cạnh nhau hoặc với các mức tạp ở gần dải v.v... và khi đó hệ số hấp thụ nhỏ. Khi tăng năng lượng photon thì hệ số hấp thụ  $\alpha$  cũng tăng lên. Đến giá trị năng lượng photon tương ứng với bề rộng dải cấm thì  $\alpha$  đột ngột tăng mạnh. Như ở phần biên hấp thụ có thể chia ra phần  $\alpha$  nhỏ và kéo dài về phía  $\epsilon$  photon nhỏ (đuôi dải hấp thụ) và phần  $\alpha$  có giá trị cao.

Ở phần  $\alpha$  có giá trị nhỏ cỡ  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  trở lại trong nhiều bán dẫn VDH phát hiện thấy hệ số hấp thụ có dạng hàm mũ.

$$\alpha \sim \exp(\gamma \epsilon_{\text{photon}}) \quad (4.17)$$

trong đó  $\gamma$  là một hệ số có thứ nguyên  $(\text{eV})^{-1}$ . Hình vẽ 4.15 và bảng 4.2 cho ta một số kết quả thực nghiệm ở biên hấp thụ một số bán dẫn VDH.

Có nhiều giả thiết nhằm giải thích dạng (4.17) bằng cơ chế tương tác giữa điện tử và lỗ (cơ chế êxitôn).



Hình 4.15. Biên hấp thụ dạng hàm mũ

Vật liệu	$\gamma, (\text{eV})^{-1}$
GeTe	15
Te	18
As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	19
CdGeAs <sub>2</sub>	19
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	20
Se	17
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	19

Bảng 4.2

Ở phần đuôi của biên hấp thụ, tức là về phía  $\epsilon_{\text{photon}}$  nhỏ, cũng giống như trong tinh thể, có dạng đuôi gọi là **đuôi Urbach**, mà ở đó  $\alpha$  cho bởi biểu thức

$$\alpha(\epsilon_{\text{photon}}) \sim \exp \left[ \frac{\gamma'(\epsilon_{\text{photon}} - E_g(T))}{k_B T^*} \right] \quad (4.18)$$

trong đó  $\gamma'$  là hệ số cỡ đơn vị,  $E_g(T)$  là sự phụ thuộc của bề rộng dải cấm vào nhiệt độ  $T$ ,  $T^*$  là nhiệt độ hiệu dụng (nó không đổi ở khu vực nhiệt độ thấp và tỷ lệ với  $T$  ở khu vực nhiệt độ cao).

Ở vùng hệ số hấp thụ cao ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) phép tính cho thấy sự phụ thuộc của  $\alpha$  vào năng lượng photon có dạng hàm mũ, cho bởi biểu thức

$$(\epsilon_{\text{photon}}) \sim \frac{(\epsilon_{\text{photon}} - \epsilon_0)^r}{\epsilon_{\text{photon}}} \quad (4.19)$$

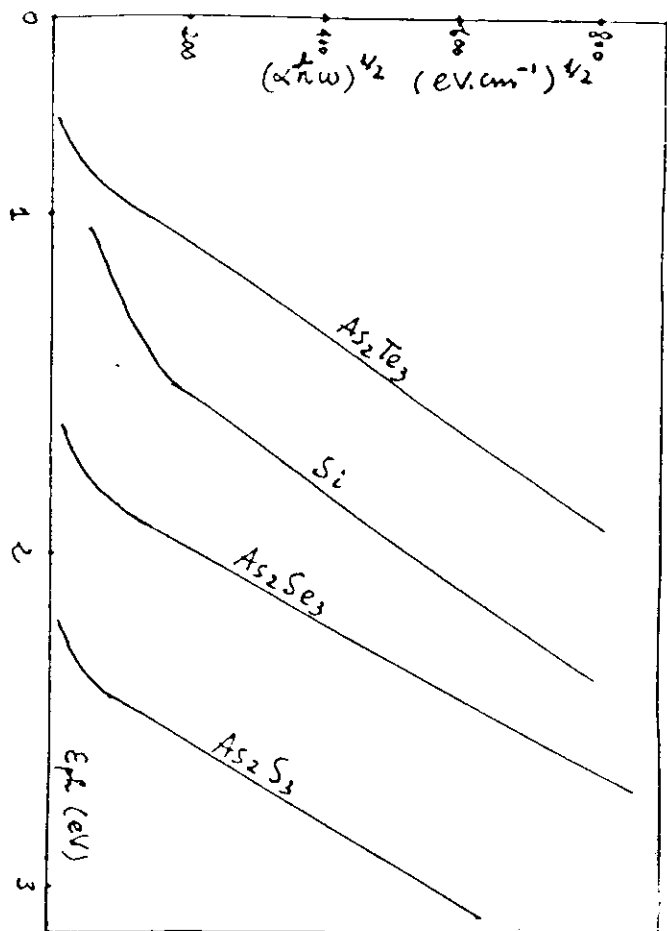
trong đó  $\epsilon_0$  gọi là **dải cấm quang học**, số lũy thừa  $r$  có giá trị xấp xỉ  $2 \div 3$ . Ở đây quá trình hấp thụ chủ yếu là chuyển dời hạt dẫn giữa các dải, bao gồm **chuyển dời trực tiếp** và **không trực tiếp** có sự tham gia của phonon.

Hình vẽ 4.16 cho đồ thị phụ thuộc của  $\alpha$  (khu vực có giá trị lớn ở biên hấp thụ) vào năng lượng photon của một số bán dẫn VDH.

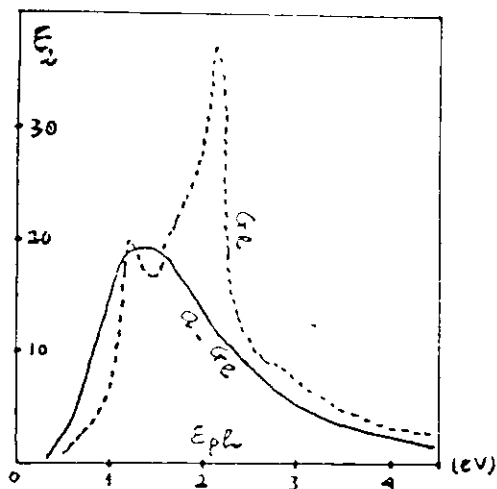
Với  $\epsilon_{\text{photon}}$  lớn hơn, có thể tới 20eV với các photon dải cực tím ta có thể xem xét phổ của bán dẫn VDH, cũng giống như với tinh thể, bằng cách đo phân phức của hằng số điện môi  $\epsilon_2$  qua việc đo hệ số phản xạ. Ta có biểu thức của  $\epsilon_2$ :

$$\epsilon_2 = \frac{n c \alpha}{\omega} \quad (4.20)$$

trong đó  $n$  là chiết xuất,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ. Hình vẽ 4.17 cho sự phụ thuộc của  $\epsilon_2$  vào năng lượng photon của Ge tinh thể và a - Ge.



Hình 4.16. Dạng phụ thuộc của  $(\alpha\epsilon_{\text{photon}})^{1/2}$  vào năng lượng photon  $\epsilon_{\text{photon}}$  của một số bán dẫn VDH



Hình 4.17. Phổ  $\epsilon_2$  của Ge tinh thể (---) và của a - Ge (-) theo  $\epsilon_{photon}$

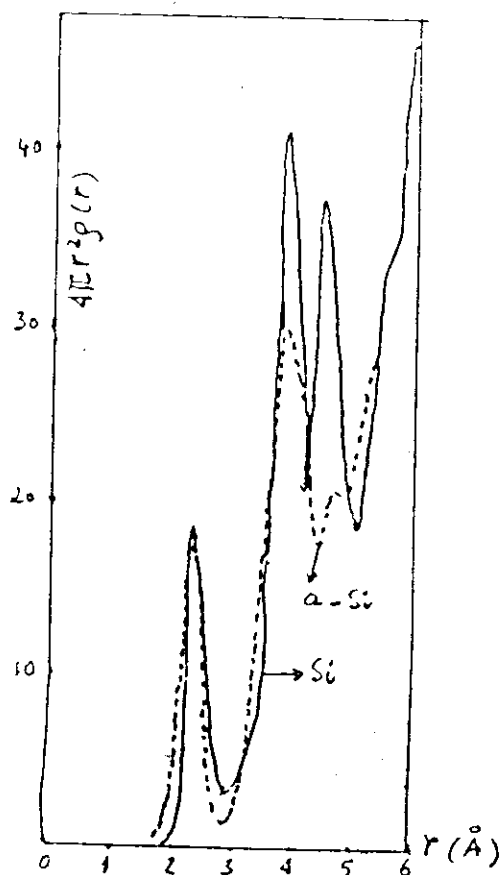
Đối với các bán dẫn VDH cũng giống như a - Ge trên hình 4.17, chúng ta thấy phổ của chúng "đơn giản" hơn phổ của tinh thể tương ứng. Có thể giải thích điều này về tính đẳng hướng của cấu trúc VDH, đồng thời cấu trúc dải năng lượng trong chất rắn VDH cũng có sự "nhòe ra" ở các biên dải v.v...

#### IV. SILIC VÔ ĐỊNH HÌNH VÀ THỦY TINH CHALCOGENIDE

Silic vô định hình (a - S : H) có tạp hydro được dùng trong nhiều kỹ thuật hiện nay như pin mặt trời (pin ánh sáng), thiết bị ghi hình và hiển thị v.v... Các thủy tinh chalcogenide là những vật liệu rất có triển vọng trong công nghệ **quang tích hợp** (integrated optoelectronics) vì chúng có hiện tượng đảo và nhớ (4.2.4). Dưới đây trình bày những tính chất chính của chúng và một số ứng dụng.

## 1. Silic vô định hình

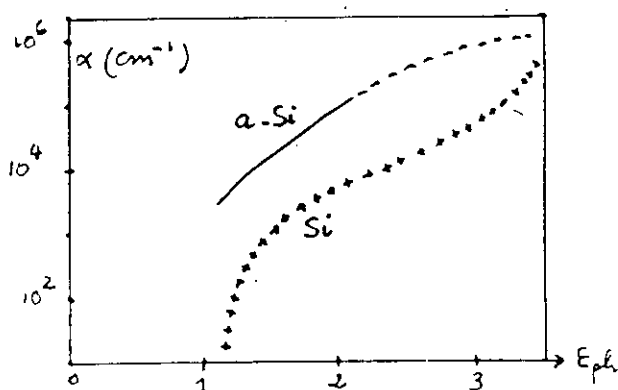
Các lớp silic vô định hình (a - Si) thường được chế tạo bằng phóng điện qua khí kém (glow discharge) trong bình phản ứng có hỗn hợp khí  $H_2$  + Silane ( $SiH_4$ ), như trình bày trên hình vẽ 4.1. Tính chất của a - Si thu được, như đã nói ở trên, phụ thuộc nhạy cảm vào các thông số công nghệ của quá trình phóng điện. Tuy nhiên tính chất của chúng khá ổn



Hình 4.17'. Hàm phân bố xuyên tâm  $4\pi r^2 \rho(r)$  của a-Si

định và quá trình kết tinh chỉ xảy ra khi ủ chúng lên nhiệt độ trên  $500^{\circ}\text{C}$ .

Trên hình 4.17' cho dạng của hàm phân bố xuyên tâm của màng a - Si và đối chứng với màng tinh thể Si cũng từ màng đó sau khi ủ trên  $500^{\circ}\text{C}$  mà thành.



Hình 4.18. Biên hấp thụ của a - Si so sánh với Si tinh thể

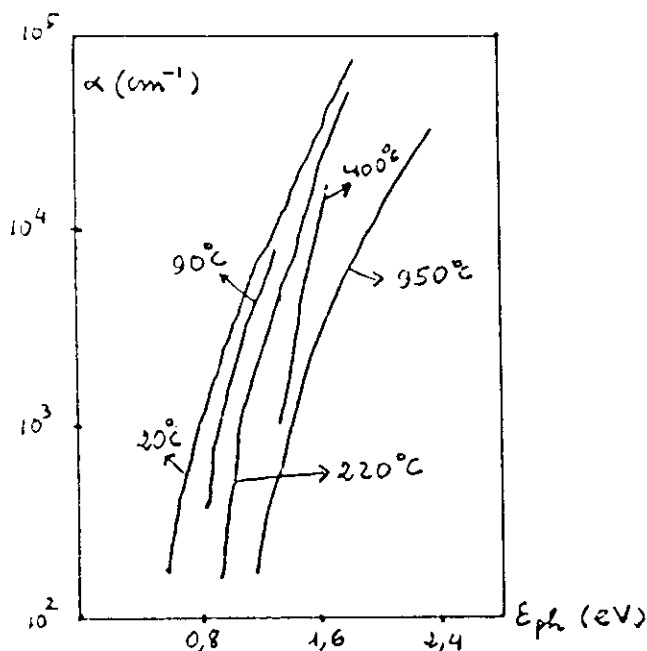
Theo cực đại thứ nhất có thể xác định khoảng cách nguyên tử và số phối vị của hình cầu phối vị thứ nhất là  $2,35\text{\AA}$  và  $4,0 \pm 0,1$ , nghĩa là không khác biệt mấy với màng Si tinh thể tương ứng.

Theo cực đại thứ 2 cũng tính ra khoảng cách nguyên tử và số phối vị của hình cầu phối vị thứ hai là  $3,86\text{\AA}$  và  $11,6 \pm 0,5$ , cũng không khác mấy với màng Si tinh thể tương ứng.

Nhưng cực đại thứ 3 có ở màng Si tinh thể thì hầu như biến mất ở trong màng a - Si.

Những màng a - Si có độ dẫn điện phụ thuộc rất phức tạp vào quá trình xử lý nhiệt (ủ nhiệt). Nói chung có thể biểu diễn sự phụ thuộc của điện trở suất vào nhiệt độ bằng công thức





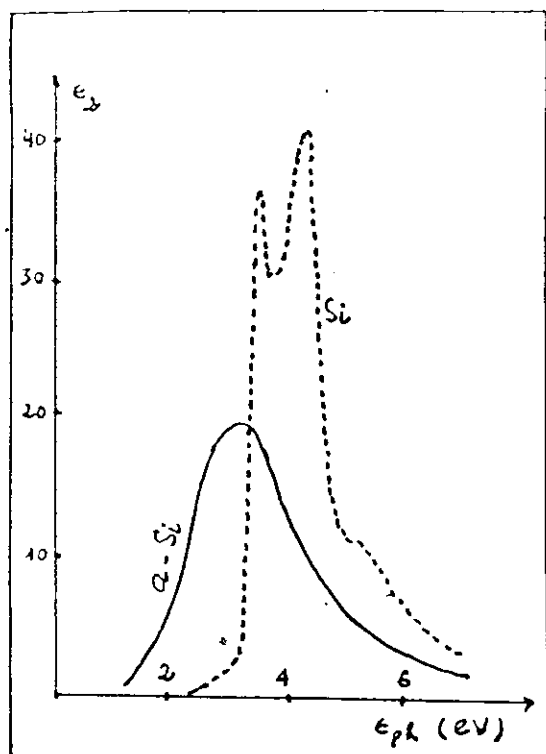
Hình 4.19. Biên hấp thụ của a - Si sau ủ nhiệt

$$\rho = \rho_o \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right) \quad (4.8)'$$

Với các màng a - Si chế tạo bằng phương pháp phóng điện qua chất khí làm phân huỷ Silane ( $\text{SiH}_4$ ) với điện thế có tần số ở dải sóng vô tuyến, nhiệt độ giá để ngưng tụ màng a - Si là 400K, thì  $\rho_o \approx 10^4 \text{ ohm.cm}$  và  $\Delta\epsilon \approx 0,84 \text{ eV}$ . Như vậy màng có điện trở suất rất cao ở nhiệt độ phòng  $\rho \approx 10^{10} \text{ ohm.cm}$ .

Cũng tương tự như độ dẫn điện, tính chất quang học của a - Si cũng rất phụ thuộc vào qui trình chế tạo và xử lý nhiệt. Hình vẽ 4.18 cho thấy sự so sánh biên hấp thụ của

a - Si và tinh thể Si. Hình 4.19 cho đồ thị biến hấp thụ của a - Si sau khi đã ủ ở khoảng  $100^{\circ}\text{C}$  trong 2 giờ (vẫn còn là a - Si) và sau khi đã ủ ở  $949^{\circ}\text{C}$  trong 2 giờ (đã kết tinh).



Hình 4.20. Dải hấp thụ cơ bản của a - Si so sánh với Si tinh thể

Sự so sánh dải hấp thụ cơ bản của a - Si và tinh thể Si cho trên hình 4.20. Cũng như với Ge chúng ta thấy dải hấp thụ của a - Si chứng tỏ quá trình hấp thụ bắt đầu ở năng lượng photon thấp hơn so với của Si tinh thể và cấu trúc dải cũng đơn giản hơn (không có cực đại thứ hai).

Sự giải thích các tính chất điện và quang của a - Si có

thể dựa vào các giải thích chung về các bán dẫn VDH ở các mục II và III kết hợp với các tính chất phụ thuộc vào quá trình chế tạo các lớp a - Si và quá trình xử lý nhiệt các lớp đó.

Các lớp a - Si có ngậm hydro, chế tạo bằng phương pháp như trình bày trên hình 4.1, (Hydrogenated a-Si - a-Si:H) có thể chứa hydro từ 5% đến 10%.

Trong lớp mỏng a - Si : H các nguyên tử hydro có thể có liên kết hóa học với các nguyên tử Si theo kiểu  $\equiv \text{Si} : \text{H}$ , nghĩa là ngoài ba liên kết Si - Si trong mạng tứ diện của Si còn có liên kết thứ tư giữa Si và H bằng cặp điện tử (ký hiệu bằng hai chấm :). Những nguyên tử hydro còn lại không có liên kết hóa học với các nguyên tử Si, có thể xếp vào mặt trong các vi lỗ hổng luôn luôn có trong các lớp mỏng a - Si, mỗi vi lỗ hổng có thể chứa từ 5 - 9 nguyên tử hydro.

Sự có mặt hydro trong màng mỏng a - Si : H làm cho chúng có nhiều tính chất điện và quang đặc biệt, do đó dẫn đến nhiều ứng dụng quan trọng, mà dưới đây nói đến một số ứng dụng quan trọng nhất.

Trước hết các lớp mỏng a - Si : H được dùng rất có kết quả để làm pin mặt trời (PMT). Trên mặt lớp a - Si : H, giả dụ có độ dẫn loại n, tạo ra lớp có độ dẫn loại p ở sát mặt ngoài. Sự thay đổi loại dẫn của lớp ngoài cùng này có thể thực hiện bằng cách thêm vào dòng khí (xem hình 4.1) đi vào bình phản ứng một lượng nhỏ khí pha tạp diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Các ion B sẽ tạo ra các hạt dẫn là lỗ, tức là tính dẫn p. Do đó sát bề mặt có một lớp chuyển p - n. Khi chiếu ánh sáng mặt trời vào lớp chuyển p - n, các photon sẽ kích thích điện tử lên dải dẫn và xuất hiện lỗ trong dải hóa trị. Các điện tử dẫn do trường xuất hiện tại lớp p - n sẽ đi sâu vào phía trong, còn các lỗ đi ra phía ngoài. Chúng ta sẽ thu được dòng điện khi nối điện cực (trong suốt) trên mặt với

điện cực đế của lớp a - Si : H. PMT dùng lớp a - Si : H có hiệu suất biến đổi năng lượng mặt trời sang điện năng khá cao thông thường 8÷9%, đặc biệt có thể đạt 13÷15% PMT dùng a - Si : H có giá rẻ hơn PMT dùng Si tinh thể, hiện được dùng rộng rãi trên các vệ tinh nhân tạo, trạm vũ trụ, máy tính bỏ túi, đồng hồ v.v... và cung cấp điện ở các nơi xa xôi hẻo lánh.

Đã có dự án xây dựng nhà máy điện dùng PMT đến 50 MW và đang được thực hiện ở Ấn Độ.

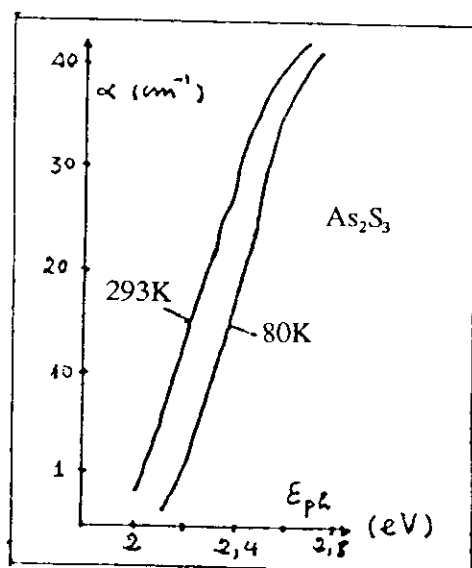
a - Si : H còn được dùng làm lớp phủ cho kính nổi (floating glass - kính nổi: chế tạo bằng cách kéo ngang tấm thủy tinh trên bề kim loại nóng chảy, do đó rất phẳng và không có ứng suất nội nên rất bền, là loại vật liệu xây dựng được ưa chuộng hiện nay). Theo dạng phổ ở biên hấp thụ của a - Si : H, ta thấy nó sẽ phản xạ mạnh ánh sáng vùng khả kiến và hồng ngoại, do đó giữ cho buồng được mát khi ngoài trời nắng to và giữ cho buồng được ấm khi ngoài trời lạnh. Lớp phủ này có bề dày vài trăm Å nghĩa là rất mỏng.

Do độ quang dẫn cao, các lớp a - Si : H có thể được dùng để in điện (xerography). Đã sản xuất và bán hàng triệu máy photocopy dùng a - Si : H (hãng Canon)

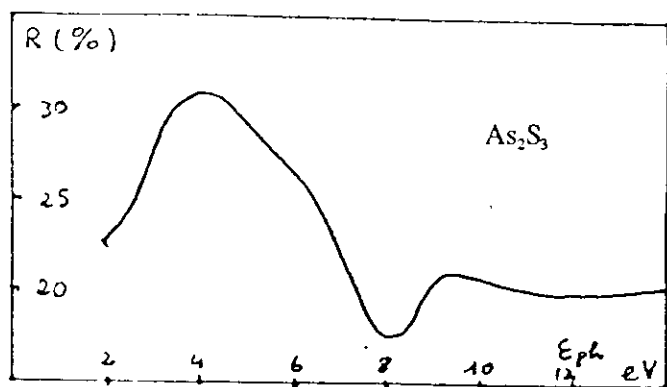
Ngoài ra các lớp a - Si với điện trở suất cao ( $10^{10} \Omega.cm$ ), độ quang dẫn lớn, có thể ứng dụng vào kỹ thuật **hiển thị, ghi hình** trong các camera (loại như vidicon), các máy ảnh ghi hình số hóa v.v...

## 2. Thủy tinh chalcogenide

Nhiều tính chất điện, quang của các thủy tinh chalcogenide đã được trình bày tổng quát ở mục trên, dưới đây chỉ nói chi tiết thêm về một số đã được nghiên cứu nhiều hơn ví dụ như  $As_2S_3$ . Nó có cấu trúc với trật tự gần tương tự như ở trạng thái tinh thể về số nguyên tử thuộc



Hình 4.21. Biên hấp thụ của  $\text{As}_2\text{S}_3$  VDH

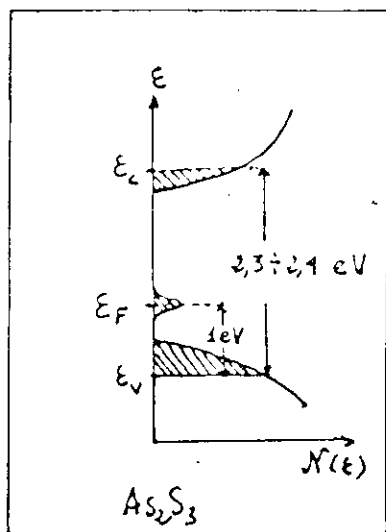


Hình 4.22. Phổ phản xạ  $R$  của  $\text{As}_2\text{S}_3$  VDH

hình cấu phối vị thứ nhất và thứ 2.

Biên hấp thụ thay đổi theo nhiệt độ và năng lượng photon cho trên hình 4.21, phổ phản xạ  $R$  trình bày trên

hình 4.22. Các tính chất trên đây có thể giải thích bằng mô hình Davis - Mott về mật độ trạng thái của  $As_2S_3$  VDH trên hình 4.23.



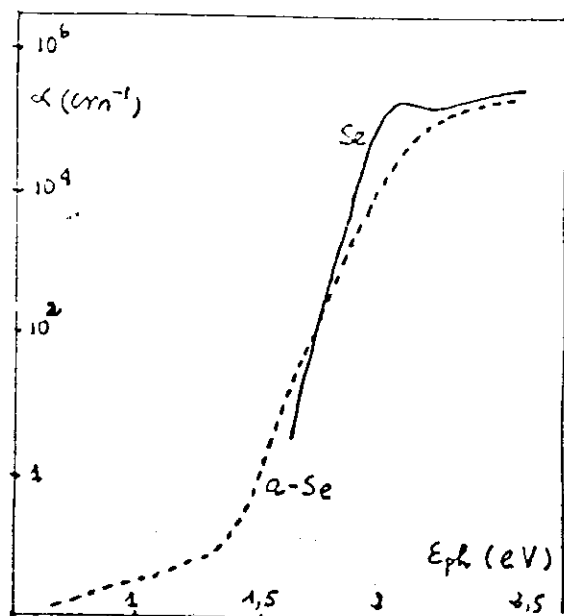
Hình 4.23. Mô hình dải mật độ trạng thái của  $As_2S_3$

Loại thủy tinh Chalcogenide thứ hai được nghiên cứu nhiều là  $As_2Se_3$  và  $As_2Te_3$  và hợp chất giữa chúng  $As_2Se_3-As_2Te_3$ . Một số thủy tinh Chalcogenide 3 cấu tử khác cũng được nghiên cứu như  $As_2SeTe$ ,  $Te_8$ ,  $Ge_{15}Sb_4$  v.v... Chúng có những tính chất đặc biệt của **vật liệu ovonic**, nghĩa là có hiệu ứng đảo và hiệu ứng nhớ, như đã trình bày ở điểm 4.2.4.

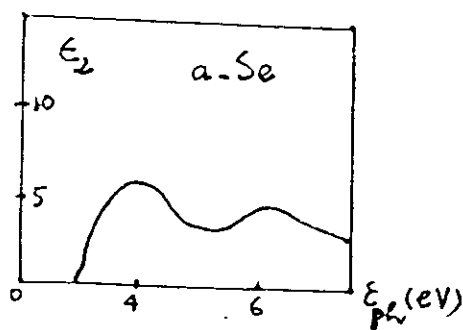
### 3. Selen VDH: Vật liệu in điện xerography

Selen vô định hình có thể thu được bằng cách cho selen tinh thể bốc bay trong chân không trên một giá đỡ (thủy tinh hoặc tấm Al đánh bóng) giữ ở nhiệt độ khoảng  $100^\circ C$ . Khi đó thu được lớp Se VDH. Biên hệ số hấp thụ

của  $\alpha$  - Se cho trên hình vẽ 4.24 còn dải hấp thụ cơ bản của  $\alpha$  - Se trình bày trên hình 4. 25.



Hình 4.24. Biên hấp thụ của  $\alpha$  - Se



Hình 4.25. Dải hấp thụ cơ bản của  $\alpha$ -Se

a - Se đã được phát hiện từ sớm là có thể ứng dụng để **làm vật liệu in điện**. Quá trình in điện (kcerography) trình bày trên hình vẽ 4.26. Kỹ thuật in hiện đại và đặc biệt là các máy nhân bản (photocopy) sử dụng rất rộng rãi các bản a - Se, các trống a - Se...

## V. SIÊU MẠNG BÁN DẪN

Siêu mạng là các cấu trúc mạng tinh thể có hai loại trật tự xa trùng lên nhau, một loại có chu kỳ như trong tinh thể thông thường, loại thứ hai thường là theo một chiều có chu kỳ lớn hơn chu kỳ của loại thứ nhất rất nhiều. Siêu mạng, như đã biết, đã được phát hiện thấy ở nhiều hợp kim.

Nếu hai chu kỳ nói trên có tính chất là chu kỳ dài bằng số nguyên lần của chu kỳ ngắn ta gọi là chúng **thông ước** với nhau (commensurable), ngược lại là **không thông ước** với nhau (incommensurable). Dưới đây chỉ nói về một loại siêu mạng bán dẫn gồm nhiều lớp tinh thể hai chiều xếp lên nhau theo chiều z, mà theo chiều này có một chu kỳ tuần hoàn rất lớn hơn chu kỳ mạng.

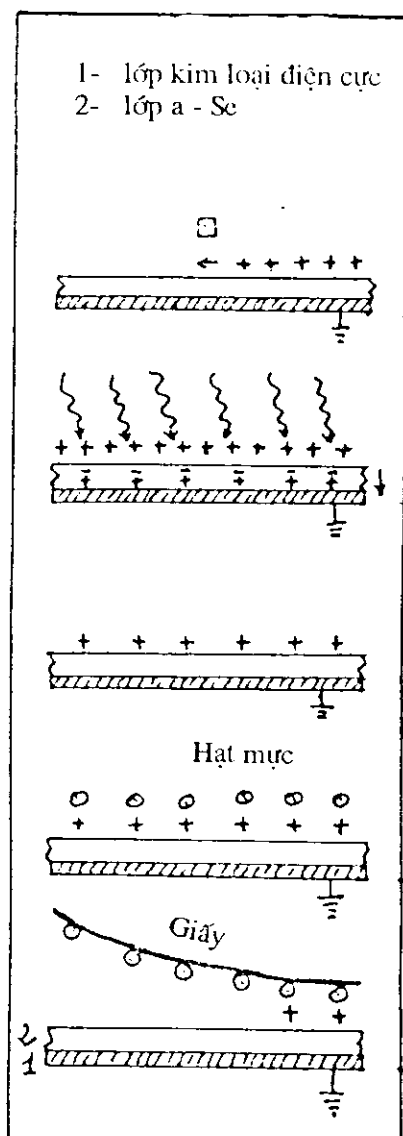
Như sẽ thấy dưới đây loại siêu mạng bán dẫn (SMBS) này có cấu trúc dải năng lượng có thể thay đổi được theo ý muốn, nghĩa là có thể tạo ra **công nghệ dải năng lượng** (zone ingeenering).

Nhờ tiến bộ vượt bậc của công nghệ chế tạo các màng mỏng nuôi cấy (epitaxy), đặc biệt là công nghệ nuôi cấy bằng chùm phân tử (Molecular Bean Epitaxy - MBE) có thể chế tạo được các SMBD theo ý muốn.

### 1. Công nghệ MBE

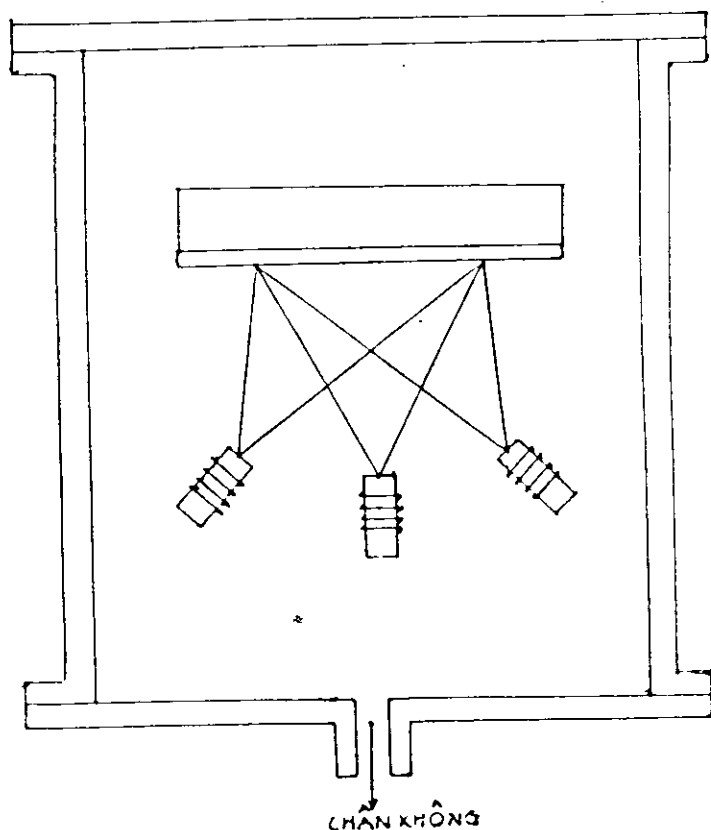
Khi chế tạo các màng mỏng kim loại hoặc bán dẫn, thường dùng phương pháp bốc bay trong chân không. Các vật liệu cần bốc bay được đặt trong các lò nhỏ bằng kim





Hình 4.26. Quá trình in điện dùng bản a - Se

loại hoặc gốm, hoặc thạch anh... có tính chịu nhiệt cao, xung quanh chúng là các nguồn nhiệt (sợi đốt, thanh đốt v.v...) trên chúng là các giá đỡ để hứng các chùm nguyên tử bốc hơi ngưng tụ lên thành màng mỏng.



Hình 4.27. Sơ đồ máy nuôi cấy bằng chùm phân tử MBE

Tất cả đặt trong bình hút chân không có áp suất rất thấp. Độ dày của màng mỏng được khống chế bằng thiết bị chuẩn (tự động hóa đóng mở màn chắn theo chu kỳ của các lớp).

Tuy nhiên phương pháp trên đây không dùng được để

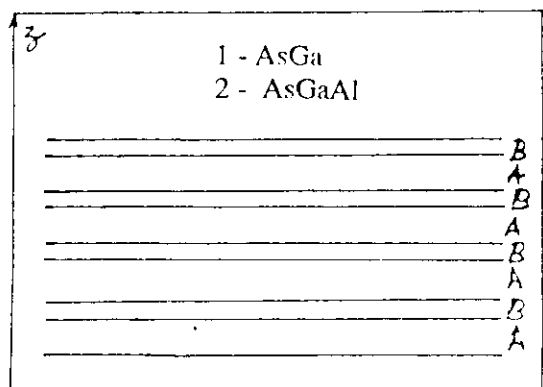
chế tạo SMBD, vì ở đây phải khống chế từng lớp nguyên tử và cấu trúc từng lớp là **tinh thể hai chiều**, ngoài ra độ sạch của siêu mạng phải là "độ sạch bán dẫn". Đáp ứng các yêu cầu đó thiết bị MBE đã ra đời; nguyên tắc hoạt động của MBE trình bày sơ bộ trên hình vẽ 4.27.

Các kỹ thuật chân không cao nhất được sử dụng để bảo đảm cấp chân không siêu cao trong buồng chân không (áp suất  $< 10^{-11}$  mmHg). Các tế bào Knudsen nung chảy các vật liệu siêu tinh khiết và chùm hơi nguyên tử các vật liệu đó phóng qua một lỗ nhỏ của tế bào về hướng **tinh thể giá đế** mà tại đó quá trình nuôi cấy (epitaxy) xảy ra. Chùm nguyên tử mật độ thấp và độ chân không cao sao cho **quãng đường tự do trung bình** của các nguyên tử vào cỡ kích thước của buồng chân không. Như vậy không có hiện tượng va chạm trong chất khí các nguyên tử và chúng bay thẳng từ nguồn đến giá đế theo "trạng thái chùm phân tử". Như vậy mới có điều kiện để kiểm soát quá trình nuôi cấy từng lớp nguyên tử một.

Đây là loại thiết bị rất phức tạp, đắt tiền và đòi hỏi kinh nghiệm sử dụng phải thật thành thạo mới đạt kết quả.

## **2. Siêu mạng bán dẫn tổ hợp và pha tạp**

Các SMBD chế tạo bằng phương pháp MBE là các siêu mạng phẳng, gồm các lớp bán dẫn ở dạng màng mỏng với các hệ hạt dẫn (điện tử, lỗ) hai chiều (song song với giá đế epitaxy). Theo trục z vuông góc với mặt phẳng của SMBD có sự sắp xếp tuần hoàn các màng mỏng, tức là tạo ra một chu kỳ thứ hai (d) chồng lên chu kỳ mạng (a). Nếu hai màng mỏng liên tiếp là thuộc hai loại vật liệu khác nhau: một thuộc vật A và một thuộc vật B. Như vậy ta có các màng mỏng A, B có bề dày d xếp lần lượt lên nhau, d là một số nguyên lần của a. SMBD như vậy gọi là **siêu mạng**



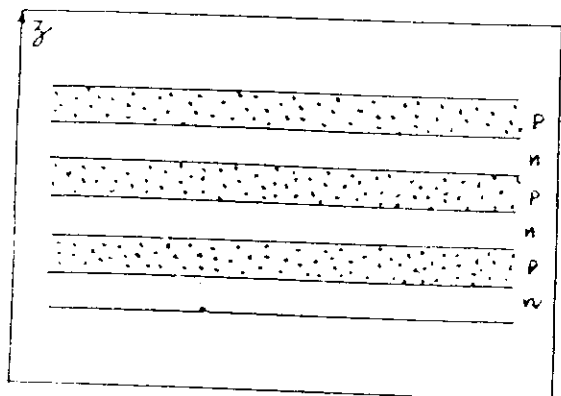
Hình 4.28. SMBD tổ hợp

**tổ hợp**, xem hình 4.28. Bề dày và chu kỳ của lớp A và B có thể khác nhau, miễn là ta có sự sắp xếp tuần hoàn ABABAB...

Loại SMBD thứ hai có thể chế tạo bằng phương pháp pha tạp lần lượt tạp chất A, tạp chất B vào cùng một vật liệu bán dẫn. Tạp chất A và B tạo ra các màng mỏng bán dẫn có tính chất khác nhau. Như vậy ta cũng có các lớp có cùng bề dày d chồng xếp lên nhau theo trật tự tuần hoàn ABAB.. và có SMBD gọi là **SMBD pha tạp** (hình vẽ 4.29).

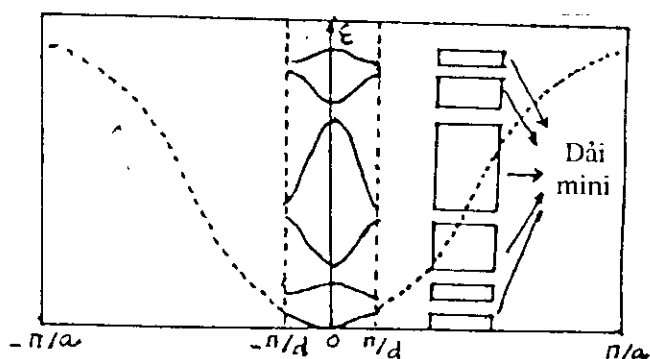
Theo chiều z vuông góc với mặt phẳng của SMBD có thể dùng mẫu một chiều để xem xét cấu trúc của dải năng lượng. Chu kỳ a của các lớp tinh thể tương ứng với dải năng lượng rộng với biên là  $\pm\pi/a$ , tương tự như với mẫu Kronig - Penney. Còn với chu kỳ d của siêu mạng thì lại tương ứng với các dải năng lượng có bề rộng nhỏ hơn và với biên là  $\pm\pi/d$ , như trên hình vẽ 4.30. Các dải năng lượng nhỏ ở trong dải chính còn gọi là dải mini.

Để cụ thể xét trường hợp SMBD tổ hợp gồm các lớp màng mỏng GaAs (lớp A) và lớp màng mỏng  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

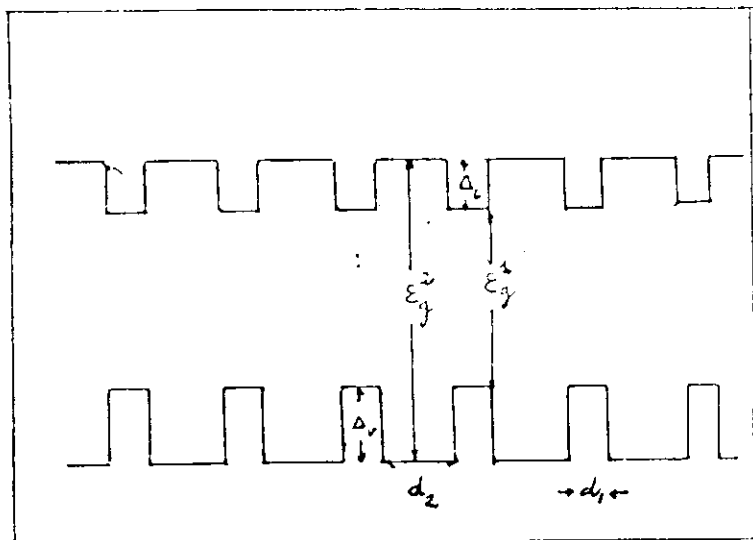


Hình 4.29. SMDB pha tạp

(lớp B) như trên hình vẽ 4.31. Bề dày của lớp A là  $d_1$ , của lớp B là  $d_2$ . Lớp A có độ sâu của hố thế dải dẫn là  $\Delta c = 138 \text{ meV}$ , còn độ sâu của hố thế dải hóa trị của lớp B là  $\Delta v = 162 \text{ meV}$  ( $\Delta = \Delta v + \Delta c = 300 \text{ meV} = \varepsilon_g^2 - \varepsilon_g^1$  trong đó  $\varepsilon_g^1$  và  $\varepsilon_g^2$  là bề rộng dải cấm của bán dẫn GaAs và  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  với  $x = 0,3$ ).



Hình 4.30. Sự hình thành các dải mini trong SM phẳng có chu kỳ  $d$  và chu kỳ tinh thể  $a$  ( $d \gg a$ )



Hình 4.31. Cấu trúc năng lượng của SMD GaAs -  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$

Phép tính thông thường cho ta mức năng lượng  $\varepsilon_{cj} = (d_1)$  của điện tử trong dải dẫn mini thứ  $j$  trong lớp màng mỏng A (GaAs) có độ dày  $d_1$ , như sau:

$$\varepsilon_{cj}(d_1) \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_c^* d_1^2} (j+1)^2 \quad (4.21)$$

$$(j = 1, 2, 3...)$$

trong đó  $m_c^*$  là khối lượng hiệu dụng trong dải dẫn của lớp A (GaAs). Từ (4.21) thực nghiệm cho thấy  $\varepsilon_{co} \approx 50 meV$  với  $d_1 = 100 \text{ \AA}$ . Công thức (4.21) chỉ gần đúng và có giá trị khi  $\varepsilon_{cj}$  rất nhỏ hơn hiệu cực tiểu của các dải dẫn của lớp A và lớp B, nghĩa là  $\varepsilon_{cj} \ll \varepsilon_c^2 - \varepsilon_c^1 = \Delta c$  trong đó  $\varepsilon_c^2$  và  $\varepsilon_c^1$  là cực tiểu của dải dẫn của lớp B và lớp A. Vì các điện tử trong các lớp màng mỏng là khí điện tử 2 chiều và chiều  $z$  (rất nhỏ so với kích thước theo chiều  $x$  và  $y$ ) là chiều lượng tử hóa của chuyển động của điện tử; bởi vậy, thực ra phải xác định các

ức năng lượng trong dải mini ứng với chuyển động lượng tử hóa (chiều z), nghĩa là tính  $\varepsilon_{cj}(kz)$ . Nếu bỏ qua sự khác nhau không lớn của các khối lượng hiệu dụng của điện tử trong lớp A và lớp B ( $m_c^1 \approx m_c^2$ ) ta có biểu thức:

$$\varepsilon_{cj}(d_1, k_z) = \varepsilon_{cj}(d_1) - \Delta_{cj}(d_2) \cos k_z d \quad (4.22)$$

trong đó, như đã nói ở trên,  $\varepsilon_{cj}(d_1, k_z)$  là năng lượng của điện tử dải dẫn thuộc lớp A với vectơ sóng có thành phần theo chiều z là  $kz$ ;  $\Delta_{cj}(d_2)$  là bề rộng của dải mini phụ thuộc mạnh vào  $d_2$  và  $d = d_1 + d_2$ .

Như vậy từ (4.21) và (4.22) chúng ta thấy rằng thay đổi  $d_1$  và  $d_2$  ta có thể lựa chọn vị trí của các dải mini  $\varepsilon_{cj}$  và bề rộng của dải  $|\Delta_{cj}|$ . Chính vì vậy bằng kỹ thuật MBE đã tạo ra khả năng "thiết kế" các dải năng lượng theo ý muốn. Người ta gọi kỹ thuật đó là "thiết kế dải năng lượng" (zone ingeenering), mà trước đây thường chỉ nghiên cứu các dải năng lượng sẵn định ra bởi các vật liệu.

Các SMBD rất đa dạng, trên đây chỉ nêu lên một ví dụ đơn giản. Còn có thể tạo ra các SMBD với nhiều tính năng rất độc đáo.

Nhờ hiệu ứng lượng tử hóa theo chiều z, độ dẫn trong SMBD tăng cao làm giảm đáng kể thời gian đảo mạch, do đó chúng được ứng dụng để chế tạo các vi mạch tốc độ cao.

SMBD còn được dùng đặc biệt để chế tạo lade trong thông tin liên lạc vì kích thước nhỏ và hiệu suất cao, ví dụ dòng ngưỡng tối thiểu để phát lade của SMBD GaAs -  $\text{Ga}_{1-x}\text{AsAl}_x$  giảm xuống chỉ còn khoảng  $160\text{A}/\text{cm}^2$ .

Ngoài ra còn phát hiện các hiệu ứng như: **điện trở vi phân âm, quang hồi khổng lồ** v.v... làm cho SMBD trở thành vật liệu mới quan trọng.

### ***Tài liệu tham khảo***

[1] N. F. Mott, E. A. Davis. Electronic processes in non crystalline materials, Clarendon Press, (1971).

[2] Vũ Đình Cự. Vật lý chất rắn, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1997.

[3] Jerzy Zarzycki. Glasses and Amorphous materials. Material science and Technology, vol 9, 1991, p743-747.

[5] A. P. Silin. Poluprovodnikovyy sverkreschotki, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, T. 147, N.3, (1985).



## Chương V

# CHẤT RẮN DÙNG LÀM MÁY PHÁT LƯỢNG TỬ (MPLT)

Máy phát lượng tử là các thiết bị ngày nay được ứng dụng rất rộng rãi, không thể thay thế được trong nhiều lĩnh vực. MPLT dùng các hoạt chất ở nhiều thể (rắn, lỏng, khí); các chất rắn được sử dụng làm hoạt chất trong MPLT ngày càng nhiều, đặc biệt trong lĩnh vực thông tin sợi quang. Dưới đây xét các nguyên lý của MPLT dùng hoạt chất là chất rắn và một số ứng dụng quan trọng.

Vì các nguyên tử, ion gây ra hoạt tính của chất rắn thường phân bố không có trật tự trên một nền có thể là tinh thể hoặc chất rắn VDH (thủy tinh), nên có thể ứng dụng kết quả các chương trên.

Máy phát lượng tử ở dải tần siêu cao thường gọi là made (chữ viết tắt tiếng Anh: MASER - Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Máy phát lượng tử ở dải tần ánh sáng và cao hơn thường gọi là lade (chữ viết tắt tiếng Anh: LASER - Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

### I. LÝ THUYẾT EINSTEIN (ANHXTANH) VỀ PHÁT XẠ VÀ HẤP THỤ CỦA HỆ NGUYÊN TỬ

Xét một chất rắn gồm nhiều nguyên tử, gọi  $\Psi_n$  là trạng thái của điện tử thuộc nguyên tử ứng với mức năng lượng  $\epsilon_n$ . Khi không có tác dụng từ bên ngoài, nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Điện tử của nguyên tử sẽ dời lên mức

kích thích khi có tác động từ bên ngoài (thí dụ bức xạ điện từ). Điện tử không tồn tại mãi ở trạng thái kích thích đó, mà chỉ sau thời gian đặc trưng  $\tau$  (gọi là **thời gian sống** ở mức kích thích) sẽ dời trở về trạng thái cơ bản một cách tự phát. Trong khi dời tự phát về trạng thái cơ bản, năng lượng được phát trả lại môi trường bằng các lượng tử bức xạ, bức xạ đó gọi là **bức xạ tự phát**. Bức xạ tự phát (BXTP) không có **tính đồng bộ** vì quá trình phát xạ tự phát mang tính ngẫu nhiên. Bức xạ phát ra từ các nguồn tự nhiên hoặc các nguồn thông thường (ánh sáng mặt trời, ánh sáng bóng đèn thông thường, bức xạ của các ăng ten phát sóng thông thường v.v...) đều là BXTP.

Khi nguyên tử ở trạng thái kích thích có thể làm cho trở về trạng thái cơ bản bằng cách tác dụng điện từ trường có tần số thích hợp. Khi đó nguyên tử phát ra bức xạ gọi là **bức xạ cảm ứng** (BXCƯ). BXCƯ có cùng tần số, phương truyền, phương phân cực của bức xạ gây ra cảm ứng. Pha của BXCƯ có liên kết chặt chẽ với pha của bức xạ gây cảm ứng. Do tính chất trên BXCƯ luôn có tính đồng bộ. Tính đồng bộ là một tính chất đặc thù của BXCƯ làm cho các MPLT phát ra BXCƯ có ý nghĩa quan trọng trong ứng dụng kỹ thuật và công nghệ.

Để nghiên cứu nguyên lý MPLT, xét tương tác của hệ nguyên tử trong chất rắn với bức xạ điện từ. Giả thiết có thể bỏ qua tương tác của các nguyên tử và mỗi nguyên tử có 2 trạng thái điện tử ứng với hai mức  $\varepsilon_1$  và  $\varepsilon_2$  ( $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ ).

Hệ nguyên tử và bức xạ điện từ tồn tại ở trạng thái cân bằng nhiệt động. Bức xạ điện từ có tần số  $\nu_0 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{h}$  và mật độ phổ  $\rho_0$  tương ứng với tần số  $\nu_0$  cho bởi công thức

$$\rho_o = \frac{8\pi h\nu_o^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_o}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.1)$$

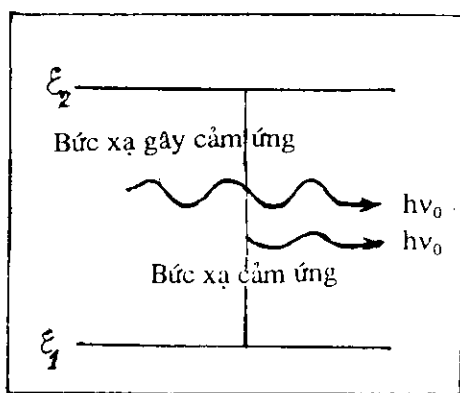
Gọi  $A_{21}$  và  $B_{21}$  là xác suất dời mức tự phát và dời mức cảm ứng từ mức 2 xuống mức 1, xem hình vẽ 5.1. Trong khoảng thời gian từ  $t$  đến  $t + dt$  số nguyên tử có trạng thái dời từ mức 2 xuống mức 1 sẽ bằng  $dz_{21}$ , cho bởi biểu thức:

$$dz_{21} = (A_{21} + B_{21}\rho_o)N_2 dt \quad (5.2)$$

trong đó  $N_2$  là mật độ nguyên tử ở trạng thái kích thích (mức 2) lúc  $t$ . Cũng trong khoảng thời gian trên số nguyên tử dời từ trạng thái 1 lên trạng thái 2 bằng  $dz_{12}$  cho bởi biểu thức:

$$dz_{12} = B_{12}\rho_o N_1 dt \quad (5.3)$$

trong đó  $B_{12}$  là xác suất dời mức từ mức 1 lên mức 2,  $N_1$  là mật độ nguyên tử ở trạng thái 1 lúc  $t$ .



Hình 5.1. Dời mức cảm ứng và phát xạ cảm ứng

Khi cân bằng nhiệt động được thiết lập ổn định thì  $dz_{21} = dz_{12}$ , do đó

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \rho_o}{A_{21} + B_{21} \rho_o} \quad (5.4)$$

Trong điều kiện có cân bằng nhiệt động các nguyên tử phân bố trên các mức theo **phân bố Boltzmann** nghĩa là

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

trong đó  $g_1, g_2$  là trọng số thống kê của mức 1 và mức 2. So sánh (5.4) và (5.5) ta được

$$\rho_o = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{h\nu_o}{k_B T}\right) - B_{21}} \quad (5.6)$$

Từ (5.6) có thể xác định quan hệ giữa  $B_{21}$  và  $B_{12}$  bằng điều kiện giới hạn, tức là khi nhiệt độ tăng lên rất cao thì mật độ năng lượng của phổ bức xạ cũng tăng lên rất cao. Như vậy từ (5.6) suy ra

$$g_2 B_{21} = g_1 B_{12} \quad (5.7)$$

Thay (5.7) vào (5.6) ta được

$$\rho_o = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} B_{12} \exp\left(\frac{h\nu_o}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.8)$$

So sánh (5.8) với (5.1) ta thu được các biểu thức:

$$B_{21} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_o^3} A_{21} \quad (5.9)$$

$$B_{12} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_o^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21} \quad (5.9)'$$

Các hệ số  $B_{21}, B_{12}$  gọi là các **hệ số Einstein**. Trong trường hợp điện từ trường ngoài tác động lên hệ không phải

là bức xạ đơn sắc thì ngoài thành phần có tần số  $\nu_0$ , các thành phần có tần số khác cũng có thể gây dời mức từ mức 1 lên mức 2. Gọi  $W_{12}$  là **xác suất hấp thụ toàn phần**, xác định bởi biểu thức

$$W_{12} = \int_0^{\infty} \sigma_{12}(\nu) J(\nu) d(\nu) \quad (5.10)$$

trong đó  $\sigma_{12}(\nu)$  là tiết diện hấp thụ photon có năng lượng  $h\nu$  của nguyên tử để dời từ mức 1 lên mức 2;  $J(\nu)$  là thông lượng photon có năng lượng  $h\nu$  (tính cho 1 đơn vị diện tích vuông góc với phương truyền của chùm bức xạ).

$$J(\nu) = \frac{c\rho(\nu)}{h\nu}$$

trong đó  $\rho(\nu)$  là mật độ phổ năng lượng của bức xạ ứng với tần số  $\nu$ . Xác suất hấp thụ toàn phần  $W_{12}$  và hệ số Einstein  $B_{12}$  có quan hệ

$$W_{12} = B_{12}\rho_0 \quad (5.11)$$

Việc xác định cụ thể các hệ số Einstein theo các thông số của hệ, phải xác định bằng lý thuyết vi mô của cơ chế dời mức, mà chúng ta không thực hiện ở đây quá sâu về lý thuyết, có thể tìm thấy ở các sách chuyên khảo về cơ học lượng tử hoặc thống kê lượng tử.

## II. LÝ THUYẾT VỀ HẤP THỤ VÀ BỨC XẠ CẢM ỨNG

Muốn xây dựng lý thuyết về hấp thụ và bức xạ cảm ứng một cách chính xác phải dùng **lý thuyết trường lượng tử**. Để cho đơn giản và cũng đủ cho việc ứng dụng, ở đây dùng các kết quả của cơ học lượng tử cho hệ nguyên tử và trường điện từ được diễn tả bằng hệ phương trình cổ điển tức là các phương trình Maxwell. Cũng giả thiết rằng có thể bỏ qua tương tác giữa các nguyên tử trong chất rắn.

Các trạng thái của nguyên tử khi chưa có điện từ trường ngoài tác động được diễn tả bằng các hàm sóng  $\Psi_i'$ , khi có điện từ trường tác động là  $\Psi_i$ .

Điện từ trường ngoài tác động được mô tả bằng thế vectơ  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  như sau:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] + A_0^* \exp[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (5.12)$$

Vì tính chất của thế vectơ,  $\text{div}\vec{A} = 0$ , phần nhiễu loạn trong hàm năng lượng Hamiltonian của hệ sẽ là

$$H' = -\frac{e}{m} \vec{A}\vec{P} \quad (5.13)$$

trong đó  $\vec{P}$  là toán tử xung của điện tử. Ở đây cũng giả thiết rằng chỉ có một điện tử lớp vỏ ngoài của nguyên tử chịu tác động của bức xạ.

Áp dụng phương pháp nhiễu loạn phụ thuộc tuần hoàn vào thời gian ta được:

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{mn}|^2 \delta(|\omega_{mn}| - \omega) \quad (5.14)$$

trong đó  $W_{mn}$  là xác suất toàn phần chuyển dời giữa mức  $m$  và  $n$ ;  $H'_{mn}$  là **phần tử ma trận** của  $H'$  trong **biểu diễn**  $\Psi_i'$ .

$$|H'_{mn}|^2 = \left(\frac{e}{m}\right)^2 A_0^2 \left| \left[ \exp(\pm i\vec{k}\vec{r}) \vec{P}(\vec{A}_0) \right]_{mn} \right|^2 \quad (5.15)$$

với  $\vec{P}(\vec{A}_0)$  là hình chiếu của toán tử xung  $\vec{P}$  lên trên vectơ  $\vec{A}_0$ , còn  $\omega_{mn} = \frac{(\epsilon_m - \epsilon_n)}{\hbar}$

Khi dùng vectơ thông lượng năng lượng Umov - Pointing  $\vec{S}$  có thể thay  $A_0^2$  như sau:

$$A_0^2 = \frac{\mu_0 c}{2\omega} |\vec{S}| \quad (5.16)$$

Thay (5.16), (5.15) vào (5.14) ta được:

$$W_{mn} = \left( \frac{e}{\hbar m} \right)^2 \frac{\pi c \mu_o}{\omega^2} |\vec{S}| \left| \left[ \exp(\pm i k \vec{r}) \cdot \vec{P}(\vec{A}_o) \right]_{mn} \right|^2 \delta(|\omega_{mn}| - \omega) \quad (5.17)$$

$$= \sigma_{mn}(\omega) J(\omega)$$

Từ (5.17) và (5.10) có thể xác định tiết diện hấp thụ

$$\sigma_{mn} = \frac{W_{mn}}{J} = \left( \frac{e}{\hbar m} \right)^2 \frac{|\vec{S}|}{J} \left| \left[ \exp(\pm i k \vec{r}) \cdot \vec{P}(\vec{A}_o) \right]_{mn} \right|^2 \delta(|\omega_{mn}| - \omega) \quad (5.18)$$

Nếu bức xạ điện từ không tuyệt đối đơn sắc mà có một bề rộng phổ nhất định, xác suất chuyển dời toàn phần trở thành

$$W_{mn} = \left( \frac{e}{\hbar m} \right)^2 \left| \exp(\pm i k \vec{r}) \cdot \vec{P}(\vec{A}_o) \right|^2 \frac{\pi c \mu_o}{\omega_{mn}^2} |\vec{S}(\omega_{mn})| \quad (5.19)$$

Trong phạm vi nguyên tử  $k\vec{r} \ll 1$  cho nên  $\exp(\pm i k \vec{r}) \approx 1$ . Mặt khác gọi  $\theta$  là góc giữa  $\vec{P}$  và  $\vec{A}_o$ , sẽ tìm được  $(\vec{P}(\vec{A}_o))_{mn}$  dưới dạng

$$\begin{aligned} (\vec{P}(\vec{A}_o))_{mn} &= (\vec{P})_{mn} \cos\theta = m(\vec{v})_{mn} \cos\theta \\ &= m(\vec{r})_{mn} \cos\theta = m(i\omega_{mn})(\vec{r})_{mn} \cos\theta \end{aligned}$$

Sau khi lấy trung bình của bình phương môđun cho mọi phương ta có

$$\left| (\vec{P}(\vec{A}_o))_{mn} \right|^2 = \frac{1}{3} m^2 \omega_{mn}^2 |\vec{r})_{mn}|^2 \quad (5.20)$$

Khi thay (5.20) vào (5.19) biểu thức của  $W_{mn}$  trở thành

$$W_{mn} = \left( \frac{e}{m\hbar} \right)^2 \frac{1}{3} \pi c \mu_o |\vec{S}(\omega_{mn})| |\vec{r})_{mn}|^2 \quad (5.21)$$

Vì  $|\vec{S}(\omega_{mn})| = c\rho_o / 2\pi$  nên (5.21) có dạng

$$W_{mn} = \left( \frac{e}{m\hbar} \right)^2 \frac{1}{6} c^2 \mu_o \rho_o \left| (\vec{r})_{mn} \right|^2 \quad (5.22)$$

So sánh (5.22) với (5.11) thu được biểu thức của  $B_{mn}$

$$B_{mn} = \frac{1}{6} \left( \frac{e}{\hbar m} \right)^2 c^2 \mu_o \left| (\vec{r})_{mn} \right|^2 \quad (5.23)$$

Để tìm biểu thức của  $A_{mn}$  ta coi quá trình phát xạ tự phát như là quá trình bức xạ của những cực điện. Áp dụng lý thuyết phát xạ của lưỡng cực Hertz, năng lượng toàn phần phát ra trong một đơn vị thời gian I tính bằng.

$$I = \frac{e^2}{12\pi \epsilon_0 c^3} \omega^4 \left| (\vec{r})_{mn} \right|^2$$

Nhưng vì  $A_{mn} \hbar \omega_{mn} = I$ , nên ta có biểu thức

$$A_{mn} = \frac{e^2 \omega_{mn}^3}{12\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left| (\vec{r})_{mn} \right|^2 \quad (5.25)$$

Thời gian sống  $\tau$  ở mức trên (mức m) chính là nghiệm đảo của xác suất  $A_{mn}$

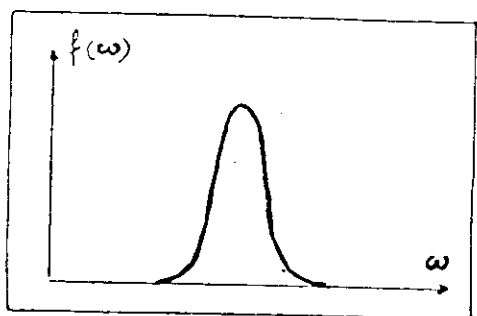
$$\tau = \frac{1}{A_{mn}} = \frac{12\pi \epsilon_0 \hbar c^3}{e^2 \omega_{mn}^3 \left| (\vec{r})_{mn} \right|^2}$$

Cho tới đây vẫn coi vạch phổ của bức xạ phát ra do chuyển dời  $m \rightarrow n$  là tuyệt đối đơn sắc, nghĩa là cho rằng các mức m và n là không có bề rộng. Thực ra theo nguyên lý bất động Heiseberg, các mức đó đều có bề rộng nào đó. Ngoài ra có thể do hiệu ứng Doppler gây ra bởi dao động nhiệt của các nguyên tử nên tần số của bức xạ phát ra do dời mức có giá trị phân bố trong một dải hẹp. Trong trường hợp thông thường vạch của bức xạ phát ra có dạng vạch phổ Lorentz.



$$f(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_o)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (5.26)$$

trong đó  $\omega_o$  là tần số trung tâm vạch,  $\Gamma$  là bề rộng của vạch (hình 5.2). Phân bố  $f(\omega)$  thỏa mãn điều kiện chuẩn  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = 1$ . Vì vạch phổ ứng với chuyển dời  $m \rightarrow n$  có bề rộng xác định, nên các đại lượng liên quan đến xác suất chuyển dời  $m \rightarrow n$  cũng phụ thuộc vào bề rộng đó.



Hình 5.2. Phân bố của vạch phổ Lorentz

Tiết diện hấp thụ  $\sigma$  ứng với tần số  $\omega$  của bức xạ điện từ tác động trở thành

$$\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{mn} f(\omega_{mn}) d\omega_{mn} \quad (5.27)$$

Thay (5.26), (5.17) vào (5.27) và chú ý rằng  $|\vec{S}| = \hbar\omega$  sẽ thu được biểu thức sau:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 c \mu_o}{3\hbar} \omega \frac{(\Gamma/2\pi)}{(\omega - \omega_o)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} |\langle \vec{r} \rangle_{mn}|^2 \quad (5.28)$$

Thay  $\omega = 2\pi\nu$  và đặt  $\Delta\nu = \Gamma/4\pi$ , biểu thức (5.28) trở thành:

$$(\omega) = \frac{c^2}{4\pi \nu^2 \tau} \frac{1}{2\pi} \frac{4\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\Delta\nu^2}{4}} = \frac{c^2}{4\pi \nu^2 \tau} f(\nu) \quad (5.28)'$$

Nếu bề rộng của phổ điện từ trường tác động nhỏ hơn bề rộng của vạch phổ tương ứng với chuyển dời của nguyên tử thì (5.10) vẫn được áp dụng, trong đó  $\sigma(\nu)$  cho bởi (5.28)'.

### III. NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG CỦA MÁY PHÁT LƯỢNG TỬ

Điều kiện cơ bản để một hệ hoạt chất có thể trở thành MPLT là hệ phải có khả năng khuếch đại được bức xạ điện từ nhờ các chuyển dời lượng tử xảy ra trong mỗi nguyên tử của hoạt chất.

Dưới đây xem xét điều kiện này. Để đơn giản cũng giả thiết rằng hệ làm việc dựa trên các chuyển dời giữa mức 1 và 2 ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ) ứng với tần số  $\omega$  của các nguyên tử. Giả sử mật độ nguyên tử ở mức 1 và mức 2 là  $N_1$  và  $N_2$ . Số chuyển dời cảm ứng gây ra bức xạ cảm ứng tính trong một đơn vị thể tích và trong một đơn vị thời gian sẽ bằng

$$W_{21}N_2 = \sigma_{21}JN_2$$

Số chuyển dời hấp thụ đưa nguyên tử từ mức 1 lên mức 2 trong một đơn vị thể tích và một đơn vị thời gian bằng

$$W_{12}N_1 = \sigma_{12}JN_1$$

Vậy biến thiên cường độ của dòng photon khi đi qua 1 khoảng cách  $dx$  trong hoạt chất sẽ là:

$$dJ = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)Jdx = \sigma_{21}J \left( N_2 - N_1 \frac{g_2}{g_1} \right) dx \quad (5.29)$$

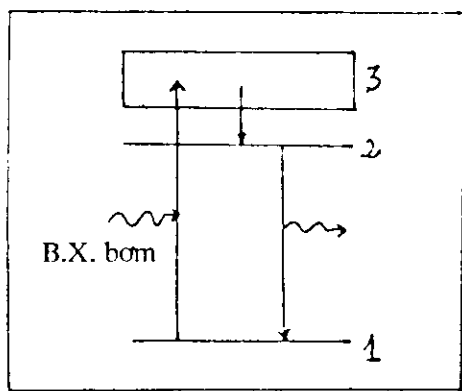
$$\text{Đại lượng} \quad \Delta = N_2 - N_1 \frac{g_2}{g_1} \quad (5.30)$$

có một ý nghĩa đặc biệt. Thực vậy, với một hệ thông thường thì N tuân theo phân bố Boltzmarin nghĩa là  $\Delta < 0$ , do đó không thể có tính khuếch đại. Muốn hệ có tính khuếch đại thì  $\Delta > 0$ , tức là  $N_2 g_1 > N_1 g_2$  và ta nói rằng hệ có **ngịch đảo mật độ**, và do đó gọi  $\Delta$  ( $\Delta > 0$ ) là nghịch đảo mật độ. Hệ số khuếch đại  $\alpha = \frac{1}{J} \frac{dJ}{dx}$  liên hệ với nghịch đảo mật độ như sau:

$$= \frac{1}{J} \frac{dJ}{dx} = \sigma_{21} \Delta = \Delta \frac{c^2}{4\pi \nu^2 \tau} f(\nu) \quad (5.31)$$

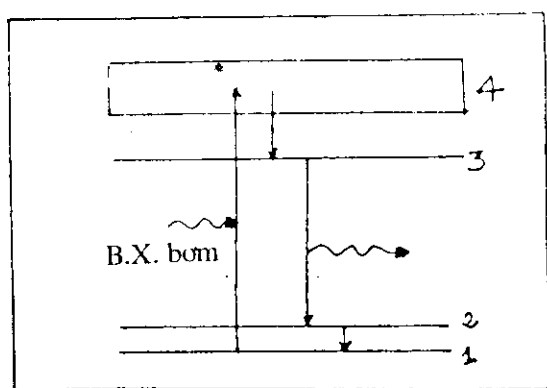
Những hệ có nghịch đảo mật độ (NĐMD) là những hệ nhiệt động không cân bằng đặc biệt. Người ta thấy nếu vẫn dùng phân bố Boltzmann thì ở các hệ đó nhiệt độ tuyệt đối T phải có giá trị âm.

Như vậy điều kiện cơ bản đầu tiên của hệ hoạt chất có thể dùng làm MPLT là hệ có thể có NĐMD khi bị kích thích.



Hình 5.3. Sơ đồ bơm quang học ba mức

Trong các MPLT ánh sáng (lade), để tạo NĐMĐ thường dùng phương pháp **bơm quang học** với sơ đồ 3 mức như ở hình vẽ 5.3. Nhờ một nguồn bức xạ có phổ đủ rộng kích thích các nguyên tử hoạt chất từ mức cơ bản 1 lên dải liên tục 3 (tạo thành dải này trong chất rắn). Sau đó xảy ra quá trình chuyển dời tự phát 3 xuống mức 2. Mức 2 thường là mức siêu bền (thời gian sống ở mức này đủ lớn, tức là  $\tau_{21}$  đủ lớn), do đó tạo được nghịch đảo mật độ giữa mức 2 và mức 1 ( $\Delta > 0$ ). Sơ đồ hoạt động 3 mức trên đây có nhược điểm là các nguyên tử sau khi đã phát xạ cảm ứng đều động lại ở mức 1. Bởi vậy để tạo được  $\Delta > 0$  giữa mức 1 và 2 thì phải dùng nguồn bơm quang học đủ mạnh và hiệu suất thấp. Do đó dẫn đến sơ đồ làm việc 4 mức (hình 5.4). Ở đây mức cơ bản 0 thấp hơn mức 1 và chuyển dời cảm ứng xảy ra giữa mức 2 và 1. Các nguyên tử sau khi đã phát xạ cảm ứng không động lại ở mức 1 mà dời về mức cơ bản 0, nên để thực hiện nghịch đảo mật độ giữa mức 2 và 1 hơn, hiệu quả cao hơn.



Hình 5.4. Sơ đồ hoạt động 4 mức

Khi hoạt chất đã có tính khuếch đại bức xạ điện từ, vẫn chưa đủ điều kiện để thực hiện MPLT. Còn phải tạo

điều kiện sao cho chế độ phát xạ được duy trì, nghĩa là các bức xạ cảm ứng có thể bù lại mọi loại tổn hao của hệ và còn dư để phát ra chùm tia BXCU.

Điều kiện cơ bản thứ hai để thực hiện MPLT là phải có một buồng cộng hưởng có **hệ số phẩm chất** cao trong đó đặt hoạt chất. Các MPLT vi ba (MASER - Made) dùng các buồng cộng hưởng viba. Các MPLT ánh sáng (LASER - Lade) dùng các hệ thống gương, có thể là hệ gương ngoài và cũng có thể là hệ thống gương tạo ra ngay trên mặt hoạt chất.

#### IV. MPLT MADE

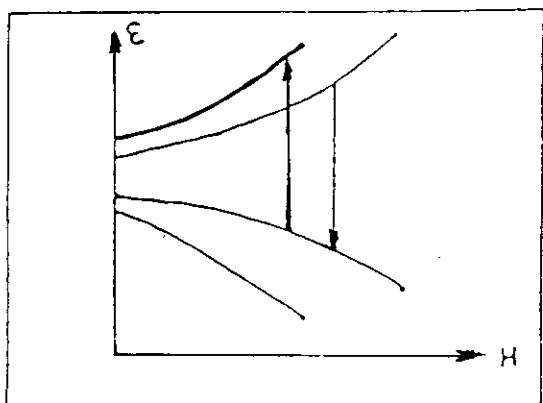
Đó là những máy khuếch đại lượng tử sóng vi ba có tần số từ vài GHz đến vài chục GHz Made đầu tiên được chế tạo bởi Basov, Prokhorov (Nga) và Townes (Mỹ) - giải Nobel - dùng khí  $\text{NH}_3$  làm hoạt chất. Về sau các made chất rắn được nghiên cứu chế tạo và sử dụng rộng rãi.

Trong tinh thể điện môi (nghịch từ) pha các tạp chất là các ion có momen từ như  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ... thì những tinh thể pha tạp này trở thành thuận từ. Vì các tạp chất đóng vai trò chính của hoạt chất, lại phân bố hỗn loạn nên vai trò của tinh thể (tính tuần hoàn) không có ý nghĩa quan trọng nào. Hàm lượng tạp chất thường rất nhỏ nên có thể bỏ qua sự tương tác giữa các nguyên tử tạp chất cũng như giữa spin của chúng.

Các mômen từ của các nguyên tử tạp chất ở trạng thái tự do sẽ có mức suy biến  $2J + 1$ , với  $J$  là số lượng tử của momen từ tổng cộng của các ion tạp chất (ion thuận từ). Có thể trường tinh thể làm cho độ suy biến ( $2J + 1$ ) trên đây bị giảm đi. Nếu lại đặt tinh thể pha tạp nói trên vào trong một từ trường đủ mạnh thì phân suy biến còn lại cũng bị phân giải và thể hiện bằng cách tách một mức năng lượng ban

đầu thành một số mức xác định (tùy theo độ suy biến của mức khi chưa tác dụng từ trường). Sự tách mức càng lớn khi từ trường tác dụng càng lớn.

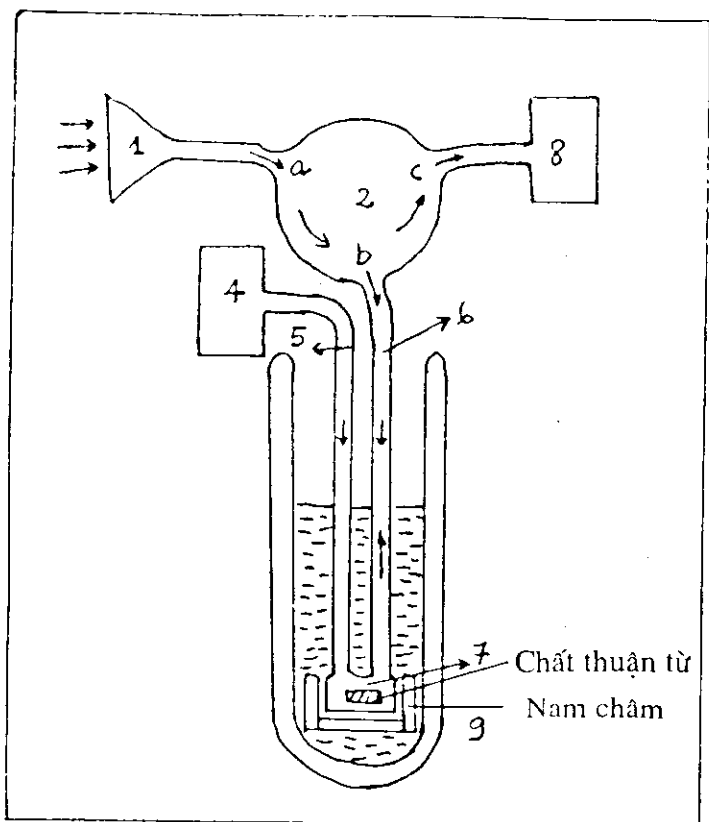
Thí dụ trong tinh thể hồng ngọc ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  pha tạp ion  $\text{Cr}^{3+}$ ), khi đặt trong từ trường có sự tách mức trình bày trên hình 5.5.



Hình 5.5. Sự tách mức trong từ trường

Tần số làm việc phụ thuộc vào khoảng cách giữa các mức năng lượng. Ở đây khoảng cách này lại phụ thuộc cường độ từ trường tác động, nên có thể thay đổi liên tục tần số làm việc của Mede bằng cách thay đổi liên tục cường độ từ trường tác động. Đó là một ưu điểm quan trọng của made dùng hoạt chất là tinh thể pha tạp ion thuận từ gọi là **made thuận từ**.

Trong Made quá trình bơm cũng thực hiện bằng trường điện từ viba. Do đó các buồng cộng hưởng của made vừa phải thích ứng với tần số của vi ba dùng để bơm vừa phải thích ứng với tần số của vi ba hoạt động. Sơ đồ của một buồng cộng hưởng như vậy trình bày trên hình 5.6.



*Hình 5.6. Sơ đồ mắđe dùng một buồng cộng hưởng*

Bức xạ bơm được phát từ nguồn (4) qua ống dẫn sóng (5) vào buồng cộng hưởng (7), trong đó có đặt **tinh thể thuận từ**. Từ trường tác động do nam châm vĩnh cửu (9) gây ra. Tín hiệu thu từ ăng - ten (1) cần khuếch đại đi qua xiculator (2), theo ống dẫn sóng (6) vào buồng cộng hưởng, rồi vào máy thu (8) sau khi được khuếch đại. Xiculator là một dụng cụ có đặc tính là chỉ cho sóng điện từ trong nó đi theo một trật tự nhất định, ví dụ như trên hình vẽ 5.6: bức

xạ vào từ cửa a sẽ đi ra cửa b; đi vào từ cửa b sẽ đi ra cửa c v.v...

Trong tinh thể thuận từ dùng làm hoạt chất có thể xảy ra dời mức tự phát do tương tác của iôn thuận từ với các phonon. Quá trình này làm giảm hiệu suất của quá trình bơm, cho nên made thường phải đặt trong môi trường nhiệt độ rất thấp để giảm mật độ phonon. Nhiệt độ làm việc của tinh thể thuận từ thường có giá trị vài độ K, nghĩa là buồng cộng hưởng phải nhúng trong heli lỏng. Đây cũng là một nhược điểm của made. Tuy nhiên kỹ thuật hiện đại về nhiệt độ thấp hiện nay cho phép thực hiện một hệ làm lạnh liên hoàn đủ cung cấp heli lỏng cho made mà không đòi hỏi các điều kiện quá phức tạp.

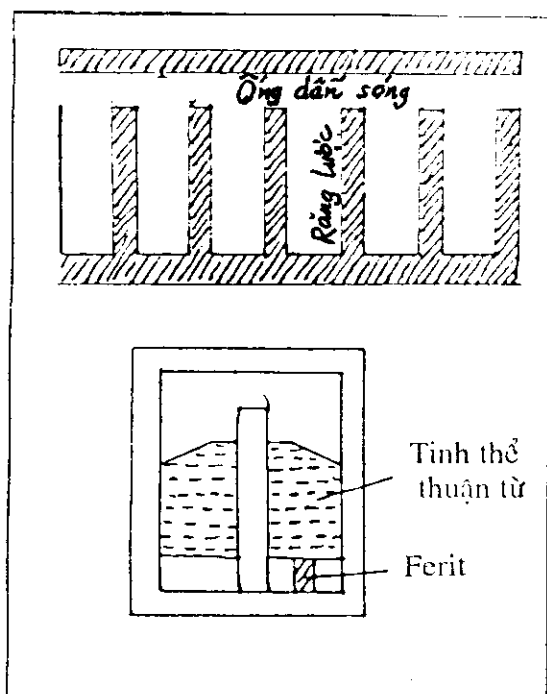
Made một buồng cộng hưởng có nhược điểm là dải tần làm việc rất hẹp. Thực vậy, với một buồng cộng hưởng, tín hiệu cần khuếch đại phải ở lại lâu trong đó mới được khuếch đại đáng kể. Nhưng như vậy dải tần cho phép lại thu hẹp lại. Thực vậy

$$K_o \Delta \nu \approx 2 \frac{\alpha}{\pi} c \quad (5.32)$$

trong đó  $K_o$  là hệ số khuếch đại của made,  $\alpha$  là hệ số khuếch đại của hoạt chất và  $\Delta \nu$  là dải tần cho phép. Thí dụ  $\alpha \approx 1/100\lambda$ , để có  $K_o = 10$  thì  $\Delta \nu / \nu_o \approx 0,2\%$ .

Để mở rộng dải tần cho phép mà nhiều ứng dụng thực tế đòi hỏi, người ta thay đổi buồng như sau: trong buồng cộng hưởng đặt một dây thanh kim loại hình răng lược (xem hình vẽ 5.7) ở trong thanh hoạt chất thuận từ. Bức xạ bơm truyền qua ống dẫn sóng có tiết diện hình chữ nhật có kích thước ứng với điều kiện cộng hưởng và chứa răng lược kim loại. Tín hiệu cần khuếch đại có tần số thấp hơn cũng có thể truyền qua ống dẫn sóng này nhờ hệ răng lược. Như





Hình 5.7. Buồng cộng hưởng sóng chạy

vậy trong buồng cộng hưởng này có thể truyền qua được cả hai loại bức xạ điện từ có tần số khác nhau, dải tần cho qua của bức xạ cần khuếch đại được mở rộng. Hoạt động của made ở đây dùng **sóng chạy**, tránh sự hình thành **sóng đứng**, gây ra bởi sự phản xạ theo chiều ngược lại. Muốn vậy dùng các viên pherit ytri đặt dưới tinh thể thuận từ, gần chân các răng lược mà ở đó tập trung từ trường của tín hiệu cần khuếch đại. Các viên tinh thể pherit ytri, do hiệu ứng Faraday chỉ có sóng điện từ phân cực đi theo một chiều (chiều ngược lại sóng bị hấp thụ mạnh). Với buồng cộng hưởng như vậy có thể đạt được  $K_0 \approx 100$  với tinh thể thuận từ dài cỡ 10 cm.

Ưu việt quan trọng nhất của made là mức ồn bản thân rất thấp. Trước hết bức xạ được khuếch đại nhờ **chuyển dời lượng tử** giữa các mức năng lượng của iôn thuận từ với số iôn từ tính ở trong tinh thể và tham gia vào quá trình là không thay đổi ngẫu nhiên. Trong khi đó ở các máy khuếch đại thông thường thì số hạt dẫn tham gia vào quá trình lại thăng giáng ngẫu nhiên và ngay năng lượng của các hạt dẫn cũng thay đổi. Ngoài ra mức **ồn nhiệt** của made cũng rất thấp vì làm việc ở nhiệt độ rất thấp.

Có thể thấy mức ồn trong một khuếch đại hoàn hảo cho bởi biểu thức

$$P_n = K_o \Delta \nu \left[ \left( \frac{h\nu_o}{e^{h\nu_o/k_B T} - 1} \right) + h\nu_o \right] \quad (5.33)$$

trong đó  $P_n$  là công suất của tiếng ồn. Số hạng thứ nhất trong ngoặc vuông của (5.33) là do ồn nhiệt, còn số hạng thứ hai là do nguyên lý bất định của hệ lượng tử. Với made thường dùng nhiệt độ đặc trưng  $T_m$  để chỉ mức ồn, nghĩa là mức ồn tổng cộng sẽ tương đương với mức ồn nhiệt ở nhiệt độ  $T_m$ . Ví dụ made hồng ngọc làm việc ở tần số 4170 MHz, dải tần 25 MHz và  $K_o = 630$  (28db) thì  $T_m \approx$  vài độ K. Ở các máy khuếch đại thông thường  $T_m$  thường có giá trị vài trăm K.

Các made chỉ có  $K_o$  lớn với các tín hiệu nhỏ. Khi tín hiệu cần khuếch đại có biên độ lớn thì  $K_o$  sẽ giảm xuống, vì khi đó  $\Delta$  giảm xuống, thậm chí có thể triệt tiêu do hiệu ứng bão hòa làm san bằng mật độ của hai mức làm việc cơ bản.

Những made, chế tạo đầu tiên, làm việc bằng hoạt chất là khí  $H_3N$  có tần số rất xác định, nghĩa là bức xạ rất đơn sắc. Bởi vậy chúng thường được dùng làm chuẩn thời gian, gọi là **đồng hồ phân tử** (độ ổn định  $\pm 1$  sec trong khoảng vài nghìn năm).

Các made dùng chất rắn thuận từ, vì những đặc tính đã nêu ở trên, thường được sử dụng chủ yếu trong các lĩnh vực **vô tuyến thiên văn**, vô tuyến định vị các vật thể vũ trụ v.v... Dải sóng làm việc ở đây thường từ cm đến m, tránh được nhiễu do bức xạ điện từ của mặt đất, khí quyển và vũ trụ. Nhờ made có thể nghiên cứu thuận lợi các nguồn phát sóng điện từ của các vật thể từ vũ trụ. Nhờ đó đã phát minh được những sự kiện khoa học có ý nghĩa lớn lao của thế kỷ này như cáo **sao xung (punxa)** hoặc **bức xạ tàn dư của vụ nổ lớn (big bang)**.

Made cũng rất quan trọng để xây dựng các trạm mặt đất trong **viễn thông vệ tinh** và trong **viễn thám**.

Điều rất lạ kỳ là trong vũ trụ cũng phát hiện thấy trong một số điều kiện nhất định có thể hình thành các hệ hạt có hoạt động made, đó là các **made tự nhiên** với vạch phổ ứng với vạch phổ đặc trưng của các phân tử  $H_2O$  và gốc OH.

## V. MPLT LADE

Lade ngày nay đã được chế tạo hàng loạt, sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kinh tế - xã hội. Các hoạt chất có khả năng phát chùm tia lade rất đa dạng: chất khí (heli - neon,  $CO_2$ ...), chất lỏng (dung dịch hóa chất) và chất rắn (tinh thể điện môi, bán dẫn, thủy tinh). Trong cuốn sách này chỉ nói đến các lade mà hoạt chất là chất rắn (tinh thể, vô định hình).

### 1. Tinh thể hoạt chất lade (điện môi)

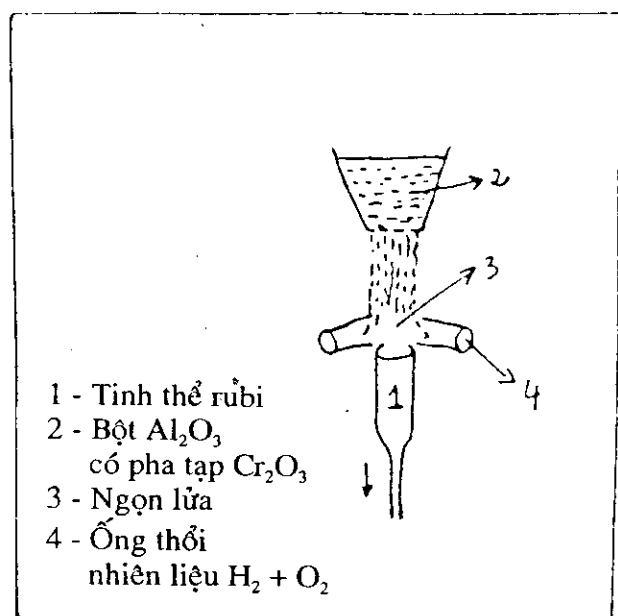
Nghiên cứu phổ hấp thụ của các tinh thể hoặc thủy tinh cách điện có khả năng dùng làm hoạt chất lade, người ta thấy chúng phải có một số yêu cầu sau đây:

- a) Trong phổ phải có **mức siêu bền** (đủ thanh - bền

rộng vạch phổ hẹp), có hiệu suất lượng tử cao, nghĩa là khi nguyên tử có trạng thái dờ từ mức siêu bền này xuống các mức ở thấp hơn phải là các chuyển dờ có phát bức xạ (phát ra photon).

*b)* Có các dải phổ liên tục đủ rộng ở phía trên gần mức siêu bền, để có thể đạt hiệu quả **bơm quang học** cao và không phải dùng bức xạ bơm là đơn sắc.

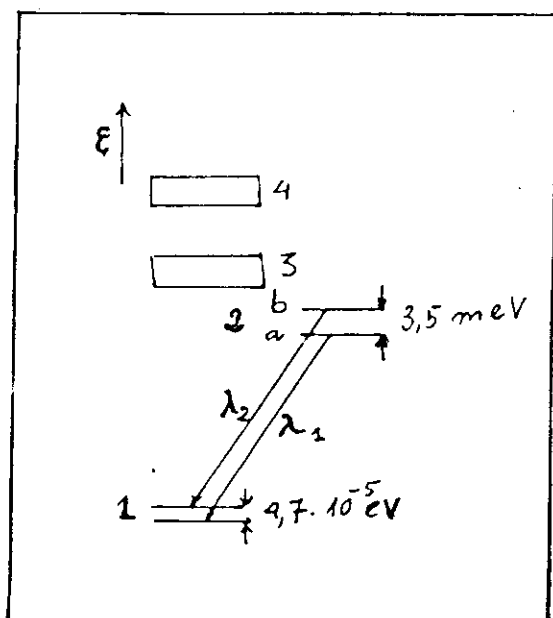
*c)* Tinh thể có phẩm chất quang học đủ cao để tổn hao do tán xạ trên các bất hoàn hảo hay bất thuận nhất là thấp nhất.



Hình 5.8. Sơ đồ phương pháp vecnơ chế tạo rubi nhân tạo

Tinh thể rubi (hồng ngọc) được sớm phát hiện thỏa mãn các điều kiện nói trên. Đó là tinh thể điện môi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  có pha khoảng 0,05% ion  $\text{Cr}^{3+}$  (khoảng  $1,6 \cdot 10^{19}$  ion  $\text{Cr}^{3+}$  trong  $1 \text{ cm}^3$ ), nó có màu hồng, thường dùng rubi nhân tạo

(vì rubi tự nhiên quá đắt, và không có chiều dài cần thiết), cách chế tạo chúng tương đối đơn giản bằng phương pháp gọi là phương pháp vecnoi (verneuil), trình bày sơ đồ trên hình vẽ 5.8. Phổ của các mức do các ion hoạt chất  $Cr^{3+}$  tạo ra trong tinh thể rubi trình bày trên hình vẽ 5.9.



Hình 5.9. Phổ năng lượng của ion  $Cr^{3+}$  trong rubi nhân tạo

Các mức 1 và 2 ở sâu nên ít bị ảnh hưởng của trường tinh thể; các mức 3 và 4 khi ở trong tinh thể, chịu ảnh hưởng của trường tinh thể trở thành các dải liên tục có bề rộng xác định.

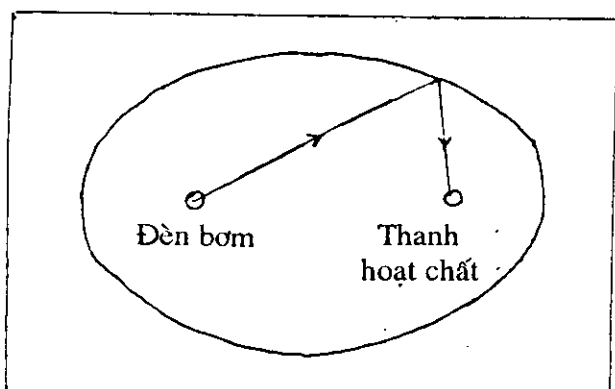
Mức 1 thực ra gồm 2 mức cách nhau khoảng  $4,7 \cdot 10^{-5} eV$  (ứng với bước sóng  $\lambda = 2,5 \text{ cm}$ ). Mức 2 cũng gồm 2 mức (2a và 2b) cách nhau một khoảng bằng  $3,5 \cdot 10^{-3} eV$ .

Những dời mức, khi dọi ánh sáng trắng vào tinh thể, từ mức 1 lên các dải 3 và 4 ứng với ánh sáng xanh lá cây và xanh da trời. Các dải màu này bị hấp thụ, phần còn lại chỉ là phần màu hồng là chủ yếu. Vậy ta nhìn thấy rubi màu hồng và do đó có tên là hồng ngọc.

Chuyển dời từ 2a, 2b xuống mức 1 cho 2 vạch phổ phát xạ là  $R_1$  và  $R_2$  ứng với bước sóng  $\lambda_1 = 6943\text{\AA}$  và  $\lambda_2 = 6929\text{\AA}$ . Thời gian sống ở các mức 2 khoảng  $3,5 \cdot 10^{-3}\text{sec}$  (ở nhiệt độ phòng) Lade dùng hoạt chất rubi thường làm việc ở bước sóng  $\lambda_1$  vì xác suất chuyển dời ứng với bước sóng này lớn hơn. Ngoài rubi đã tìm thấy một loạt tinh thể và thủy tinh có thể dùng làm hoạt động phát tia lade, một số cho trên bảng 5.1.

## 2. Nguồn bơm quang học

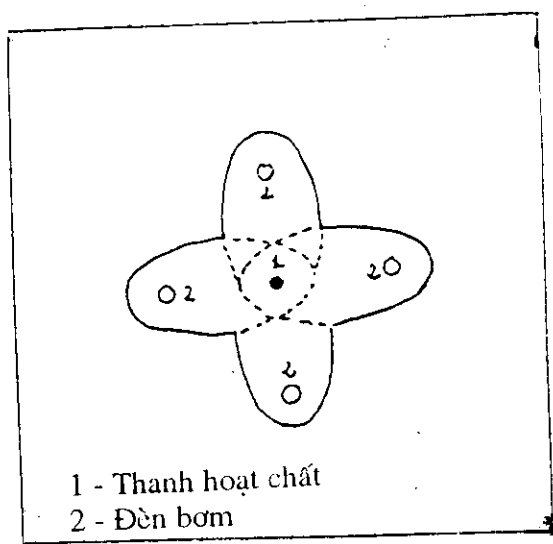
Như đã trình bày ở trên về nguyên tắc hoạt động của MPLT lade, hoạt chất được chiếu bức xạ mạnh gọi là **bơm quang học** để tạo ra nghịch đảo mật độ. Tuy nhiên trong quá trình bơm quang học chỉ một phần năng lượng bức xạ được hấp thụ và có tác dụng bơm. Vì bức xạ bơm phải có tần số cao hơn tần số của bức xạ phát (của chùm lade), nên thường dùng nguồn không đơn sắc mà cực đại của phổ trùng với vùng hấp thụ của tinh thể hoạt chất. Như vậy hiệu suất bơm sẽ cao. Người ta thường dùng nguồn bơm là các **đèn phóng điện có khí**, hiệu suất phát sáng của các đèn này phụ thuộc vào thành phần của hỗn hợp khí ở trong đèn, áp suất và hiệu điện thế tác dụng lên các điện cực của đèn. Đèn phóng điện có khí này phải có công suất hoạt động cao hơn công suất tối thiểu cần có để tạo ra nghịch đảo mật độ, nhưng cũng không vượt quá mức có thể làm suy giảm tính chất quang học của thanh hoạt chất. Để làm tăng hiệu quả của đèn chiếu gây tác dụng bơm quang, tùy theo hình dạng



Hình 5.10. Hệ chiếu sáng để bơm quang thanh hoạt chất

của thanh hoạt chất, thường dùng các mặt phản chiếu gương có cấu hình thích hợp; thí dụ nếu thanh hoạt chất và **đèn bơm quang** đều có dạng hình trụ thì có thể dùng mặt phản chiếu là một hình trụ, có tiết diện elíp mà một tiêu điểm trùng với vị trí thanh hoạt chất còn tiêu điểm kia trùng với đèn bơm quang (hình 5.10). Như vậy hầu như toàn bộ ánh sáng của đèn bơm quang phát ra sẽ tập trung vào thanh hoạt chất. Nếu muốn nâng cao công suất bơm hơn nữa có thể bố trí như trên hình 5.11.

Công suất bơm quang thường khá lớn, thí dụ với hồng ngọc để bơm ion  $\text{Cr}^{3+}$  từ mức 1 lên dải 3 phải cần  $4 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ . Vậy cứ  $1 \text{ cm}^3$  của thanh hoạt chất cần  $4 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \cdot 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} = 3,2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  (trong hồng ngọc có  $1,6 \cdot 10^{19}$  ion  $\text{Cr}^{3+}$  trong  $1 \text{ cm}^3$ , để tạo được nghịch đảo mật độ, tối thiểu phải bơm lên thêm được một nửa số đó, tức là  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , nhưng số ion  $\text{Cr}^{3+}$  đã được bơm lên mức 1 chỉ tồn tại ở đó trung bình  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ . Tóm lại công suất cần cho bơm quang của  $1 \text{ cm}^3$  hoạt chất hồng ngọc là khoảng 1 kw. Nếu hiệu suất phát sóng của đèn phóng điện có khí là



Hình 5.11. Hệ chiếu sáng để bơm quang với công suất lớn khoảng 10% thì phải dùng đèn 100 kw cho thanh hoạt chất  $10 \text{ cm}^3$ . Các đèn này có thể hoạt động bình thường ở chế độ xung với công suất lớn như vậy.

Một vấn đề kỹ thuật khác không kém phần khó giải quyết của hệ bơm quang là vấn đề phân bố đều công suất bơm quang trong thanh hoạt chất. Thông thường ở lõi thanh hoạt chất được tập trung nhiều bức xạ bơm hơn hẳn xung quanh. Để giảm bớt sự chênh lệch đó, người ta thường đúc bọc xung quanh thanh hoạt chất một lớp đủ dày bằng chính vật liệu nền (thí dụ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  của thanh rubi) của thanh hoạt chất. Lớp vỏ bọc này thường còn có vai trò tản nhiệt ra ngoài để làm nguội thanh hoạt chất.

### 3. Hệ gương cộng hưởng

Buồng cộng hưởng, cần thiết cho các MPLT, sẽ là hệ gương cộng hưởng đối với các lade.



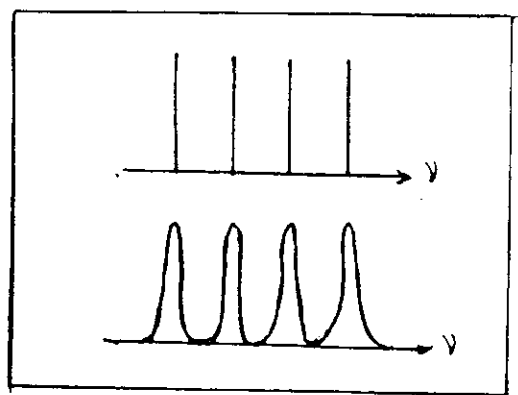
Hệ gương cộng hưởng có thể là hệ hở gồm hai gương mặt song song, còn gọi là **hệ gương Fabry - Perot** trong thực tế các gương đều có kích thước bề mặt phản xạ xác định, mặc dầu trong tính toán lý thuyết thường coi các diện tích mặt gương là  $\infty$  lớn. Nếu hệ số phản xạ của mặt gương là 100% thì điều kiện cộng hưởng sẽ là

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (5.34)$$

trong đó  $n$  là một số nguyên (1, 2, 3...) và  $L$  là khoảng cách giữa 2 gương,  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ lade. Từ (5.34) có

$$\Delta\lambda = 2L\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1}\right) = \lambda_n - \lambda_{n+1} = \frac{2L}{(n+1)n} \quad (5.35)$$

Vì  $L \approx 50\text{cm}$ ,  $\lambda \approx 10^{-4}\text{cm}$  nên  $n \approx 10^5 \div 10^6$  do đó  $\Delta\lambda \approx 10^{-8} \div 10^{-10}\text{cm}$  nghĩa là khoảng cách giữa 2 bước quang sóng thỏa mãn điều kiện cộng hưởng rất nhỏ.



Hình 5.12. Vạch phổ các bức xạ cộng hưởng của hệ gương Fabry - Perot

Trong thực tế, các điều kiện lý tưởng của hệ cộng hưởng Fabry - Perot khó có thể được thực hiện, nên hệ sẽ

cộng hưởng không phải chỉ với ánh sáng đơn sắc mà là ánh sáng có một bề rộng vạch phổ xác định như minh họa trên hình vẽ 5.12.

Hệ số phẩm chất  $Q$  của hệ 2 mặt gương tuyệt đối song song, lớn vô tận có hệ số phản xạ  $r < 1$  được xác định như sau: gọi  $I$  là thông lượng năng lượng của chùm tia, sau một lần phản xạ bị giảm đi một lượng bằng  $I(1-r)$ . Trong thời gian  $dt$  có  $\frac{vdt}{L}$  lần phản xạ như vậy. Thông lượng năng lượng sau thời gian  $dt$  sẽ giảm đi lượng  $dI$  bằng

$$dI = -I(1-r) \frac{v}{L} dt \quad (5.35)$$

Từ (5.35) suy ra

$$\frac{dI}{dt} = -I(1-r) \frac{1}{L} \frac{c}{n} \quad (5.35)'$$

trong đó  $c$ : vận tốc ánh sáng,  $n$  là chiết suất thanh hoạt chất. Theo định nghĩa về hệ số phẩm chất  $Q$  của hệ cộng hưởng.

$$Q = \frac{I\omega}{-\left(\frac{dI}{dt}\right)} \quad (5.36)$$

thay (5.35)' vào (5.36) thu được:

$$Q = \frac{2\pi L}{\lambda(\lambda - 1)} \quad (5.36)'$$

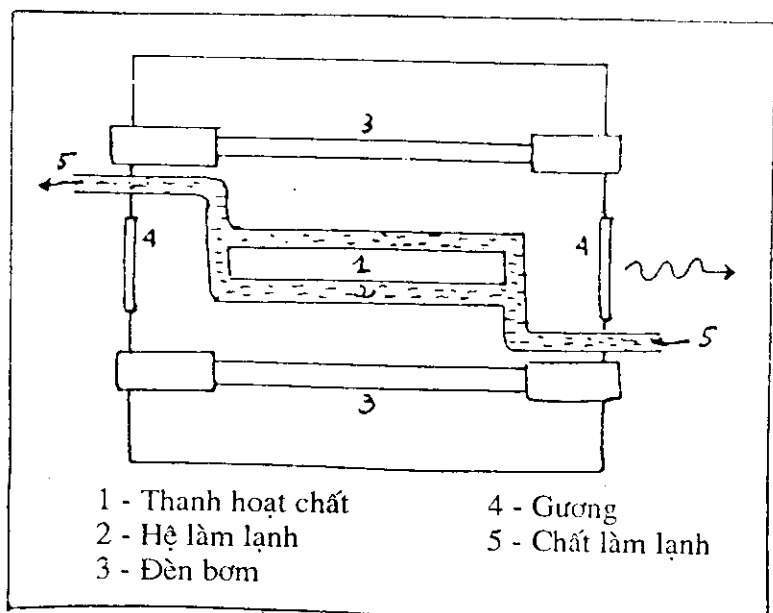
thí dụ  $r = 50\%$ ,  $\lambda \approx 1\mu\text{m}$ ,  $L = 10\text{ cm}$  ta sẽ đạt  $Q \approx 10^6$ . Trong thực tế gương có diện tích xác định, giả sử có dạng hình tròn với đường kính  $D$ , các tán xạ trên cạnh gương sẽ làm  $Q$  giảm. Khi đó công thức của  $Q$  trở thành

$$Q = \frac{2\pi L}{\lambda(1-r) + \frac{\lambda L}{2D^2}} \quad (5.37)$$

Nếu hai gương không tuyệt đối song song, mà giữa chúng tạo ra một góc nghiêng  $\beta$  thỏa mãn điều kiện

$$\beta < \frac{2D(1-r)^2}{L} \quad (5.38)$$

thì vẫn áp dụng được các công thức (5.36)' hoặc (5.37). Trong các công thức trên giả định các gương đều có hệ số phản xạ  $r$ . Trong MPLT lade chỉ có một gương có hệ số phản xạ cao ( $> 90\%$ ) còn gương thứ hai có hệ số phản xạ thấp (mạ lớp phản xạ mỏng) để một phần bức xạ lade phát ra ngoài cho việc sử dụng.



Hình 5.13. Dạng tổng thể sơ đồ các bộ phận của lade rubi

Trong một số lade làm việc theo chế độ **xung khổng lồ** thì giữa các gương còn đặt các **hệ đóng mở quang** (các phân tử Kerr, các tinh thể KPD...), như vậy có thể thay đổi

đốt ngọt hệ số phẩm chất  $Q$ .

Lade rubi có thể có hệ gương chính là hai mặt của thanh rubi được mài bóng và mạ lớp phản quang thích hợp.

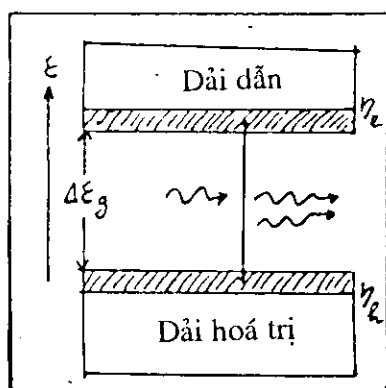
Thông thường các hệ gương được điều chỉnh thật song song rồi cố định lại. Tuy nhiên cũng có thể dùng các hệ gương được liên tục điều chỉnh cho song song nhờ hệ điều chỉnh tự động.

Dạng tổng thể (vẽ sơ lược) của lade hồng ngọc phát liên tục công suất cao cho trên hình vẽ 5.13.

#### 4. Lade bán dẫn

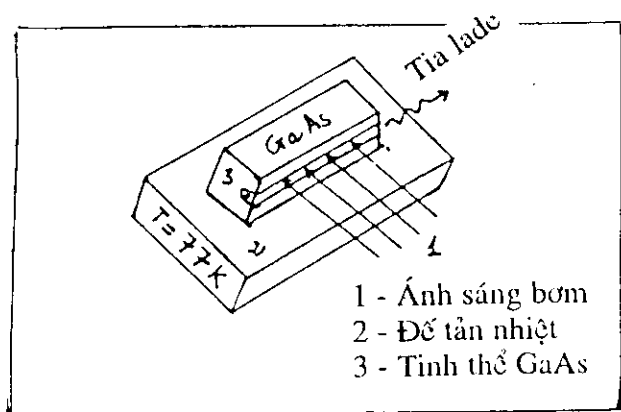
Lade bán dẫn, đặc biệt nhờ tính gọn nhỏ, hiệu suất cao, chế tạo thuận lợi, được dùng rất rộng rãi hiện nay trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong thông tin liên lạc.

Trong lade bán dẫn, nghịch đảo mật độ được thực hiện như sau: dùng tác động của bức xạ điện từ hoặc chùm tia điện tử làm cho nồng độ hạt dẫn lệch khỏi rất lớn giá trị ứng với khi có cân bằng nhiệt động. Khi đó các mức năng lượng sát với đáy dải dẫn đều được điền đầy điện tử, còn các mức sát với đỉnh dải hóa trị thì đều là lỗ (xem hình 5.14). Khí điện tử và lỗ đều ở trạng thái suy biến đặc trưng



Hình 5.14. Nghịch đảo mật độ trong chất bán dẫn

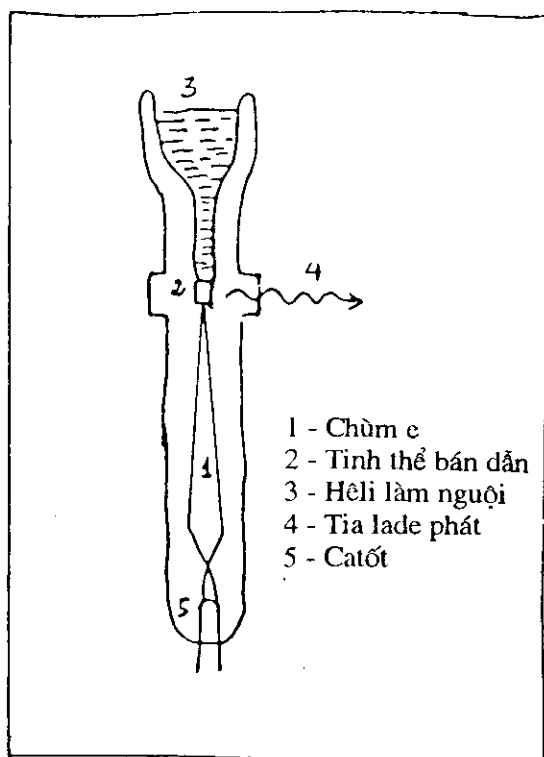
bằng các mức Fermi  $\eta_e$  và  $\eta_h$ , và ta có  $\eta_e - \eta_h > \Delta\epsilon_g$  ( $\Delta\epsilon_g$  là bề rộng dải cấm). Trạng thái nghịch đảo mật độ của bán dẫn ở đây thể hiện: số điện tử ở mức cao (đáy dải dẫn) nhiều hơn ở mức thấp (đỉnh dải hóa trị). Ở trạng thái nghịch đảo mật độ bán dẫn cũng có khả năng khuếch đại ánh sáng. Thực vậy, khi dội vào một tia sáng có tần số thích hợp gây cảm ứng thì sẽ xảy ra quá trình tái hợp trực tiếp, phát ra photon làm khuếch đại cường độ tia gây cảm ứng.



Hình 5.15. Lade bán dẫn AsGa dùng bơm quang

Trên hình 5.15 trình bày sơ đồ lade bán dẫn AsGa dùng bơm quang bởi ánh sáng của một lade hồng ngọc. Lade bán dẫn AsGa này có thể đạt tới công suất xung 200 kw và hiệu suất 50% lade bán dẫn dùng chùm điện tử mạnh (mật độ đến  $1\text{A}/\text{cm}^2$  và năng lượng điện tử đến 0,5 Mev) có các bộ phận như trình bày trên hình 5.16. Hiệu suất có thể đạt tới 20%. Với các chùm tia điện tử mạnh, lade làm việc ở chế độ xung để tránh sự phá hủy tinh thể bán dẫn.

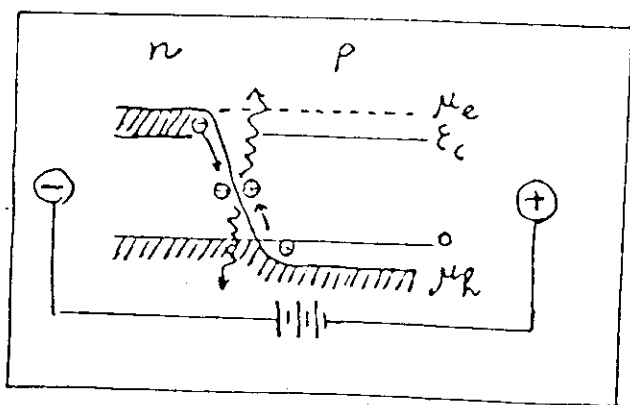
Lade bán dẫn có hiệu suất cao là lade dùng lớp chuyển p - n của các bán dẫn suy biến (tức là có nồng độ hạt dẫn cao). Để thực hiện điều kiện nghịch đảo mật độ, tác



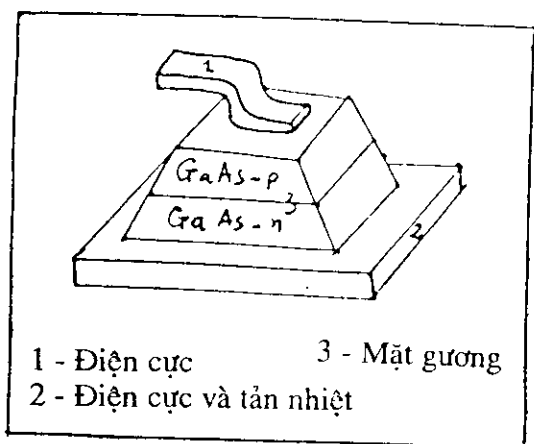
Hình 5.16. Lade bán dẫn bơm bằng chùm điện tử

dụng một hiệu điện thế đủ lớn theo chiều thuận vào lớp chuyển. Sơ đồ năng lượng sẽ như trên hình 5.17 (trang sau), sẽ có dòng các lỗ đi qua lớp chuyển và xảy ra quá trình tái hợp. Nhờ có dòng các hạt dẫn trái dấu và chuyển động ngược chiều về lớp chuyển, nên điều kiện nghịch đảo mật độ vẫn được duy trì.

Vì dòng điện liên tục, lade bán dẫn lớp chuyển p - n cũng làm việc ở chế độ liên tục, thường được làm nguội bằng tản nhiệt hoặc nhúng vào azốt lỏng. Dạng lade lớp



Hình 5.17. Sơ đồ năng lượng trong lade bán dẫn dùng lớp



Hình 5.18. Kết cấu của lade bán dẫn AsGa dùng lớp

chuyển AsGa cho trên hình 5.18. Nó có kích thước rất nhỏ (bề ngang và chiều dài cỡ  $0,2 \div 0,5\text{mm}$ , lớp chuyển khoảng  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ ), hiệu suất có thể đạt tới 50%. Các mặt bên đồng thời được mài thành các mặt gương. Chúng có thể sản xuất hàng loạt trên các tấm AsGa, tạo lớp chuyển bằng phương pháp epitaxy, sau đó cưa và mài bóng thành các phần tử lade.

## VI. TÍNH CHẤT CỦA CHÙM TIA LADE

Lade là những nguồn sáng phát ra chùm tia có nhiều tính chất độc đáo. Sau đây nêu lên những nét chủ yếu của các tính chất độc đáo đó.

### 1. Tính đơn sắc

Vì bức xạ cảm ứng là do các **chuyển dời lượng tử** giữa các mức lượng tử của các nguyên tử (ion) hoạt chất, nên chúng có độ đơn sắc rất cao. Phổ của bức xạ lade thường gồm một số vạch rất thanh liên quan tới phẩm chất của hệ cộng hưởng của lade. Khoảng cách tần số giữa các vạch đó khi dùng hệ cộng hưởng Fabry - Perot cho bởi công thức (5.34), (5.35). Ví dụ với lade có thanh hoạt tính dài 10 cm mà hai đầu thanh dùng làm gương cộng hưởng, thì các công thức trên đây cho khoảng cách tần số giữa 2 vạch cạnh nhau là khoảng  $10^9$  Hz. Mỗi vạch cũng có một bề rộng tần số xác định, với lade hồng ngọc thì bề rộng đó vào khoảng  $10^6$  Hz, nghĩa là rất nhỏ hơn ( $10^{-3}$ ) so với khoảng cách giữa các vạch. Ở các lade bán dẫn sự chuyển mức lượng tử xảy ra giữa 2 dải hẹp, mà không phải là giữa 2 mức xác định, nên tính đơn sắc của bức xạ lade bán dẫn kém hơn.

### 2. Tính đồng bộ

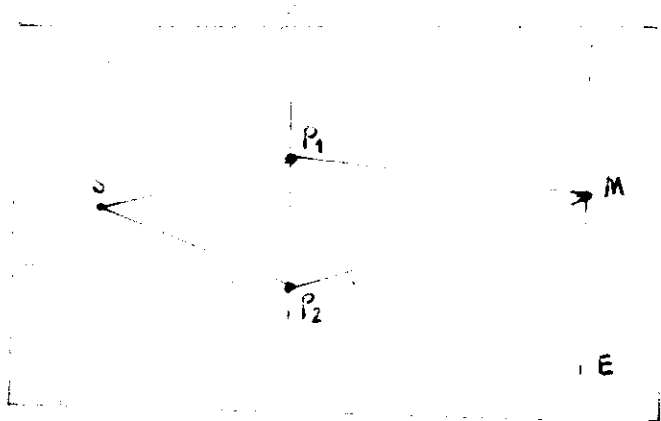
Nguồn bức xạ lade có ưu việt cao hơn hẳn các nguồn thông thường khác là **tính đồng bộ** của bức xạ phát ra. Tính đồng bộ của hai tia sóng bức xạ đặc trưng bởi sự tương quan của các thông số của hai tia sóng bức xạ đó (ví dụ pha) khi chúng xuất phát từ 2 điểm khác nhau, hoặc từ 1 điểm được xem xét ở những thời điểm khác nhau.

Hai sóng chỉ có thể giao thoa với nhau khi chúng là đồng bộ, bởi vậy tính giao thoa được dùng để đánh giá tính đồng bộ. Trường hợp đơn giản của hai tia sóng đơn sắc cùng tần số gặp nhau tại một điểm. Nếu ở điểm đó hiệu pha



của hai sóng có giá trị không đổi với thời gian, ta có 2 tia sóng đồng bộ và sẽ quan sát thấy hiện tượng giao thoa.

Trong thực tế các bức xạ điện từ, khó có bức xạ đơn sắc tuyệt đối, bởi vậy có thể xem xét tính đồng bộ của chúng theo hai cách: **đồng bộ thời gian** và **đồng bộ không gian**.



Hình 5.19. Giao thoa của hai tia sáng từ một nguồn

Xét hai tia sáng cùng xuất phát từ 1 điểm S (hình 5.19) đi qua hai khe P<sub>1</sub> và P<sub>2</sub> rồi đến gặp nhau trên màn M tại điểm P. Ảnh giao thoa chỉ có khi hiệu đường đi của tia sáng gọi là hiệu quang lộ nhỏ hơn một giá trị  $L_d = c \cdot \tau_d$ ,  $\tau_d$  gọi là thời gian đồng bộ.  $\tau_d$  là đại lượng đặc trưng cho tính đồng bộ thời gian của nguồn sáng S. Nó có ý nghĩa là quá thời gian đó bức xạ hình như đã "quên" pha ban đầu của nó. Lý thuyết chứng tỏ rằng  $\tau_d \sim 1/\Delta\nu$ , nghĩa là tỷ lệ với độ đơn sắc của bức, bức xạ càng đơn sắc thì tính đồng bộ càng cao. Vì bức xạ laser có độ đơn sắc đặc biệt lớn nên tính đồng bộ thời gian cũng khá cao với  $\tau_d$  cỡ  $10^{-5}$ sec. Như vậy hai tia tách ra từ 1 nguồn laser vẫn còn có thể giao thoa với nhau.

khi hiệu quang lộ có thể tới vài km. Nguồn sáng trắng (đa sắc) có khoảng cách đồng bộ chỉ vào cỡ cm.

Tính **đồng bộ không gian** của chùm tia đặc trưng bằng khoảng cách vuông góc với phương truyền mà trong phạm vi của khoảng đó các tia sáng vẫn còn giữ được sự đồng bộ với nhau. Một nguồn sáng trắng do nung nóng thì bức xạ phát ra có khoảng đồng bộ không gian cỡ vài lần bước sóng, trái lại ở nguồn sáng lade thì hầu như toàn bộ chùm sáng phát ra từ mặt phát của thanh hoạt chất có tính đồng bộ không gian.

Tính đồng bộ không gian của chùm tia lade liên quan chặt chẽ với tính định hướng của chùm tia. Thực vậy góc mở của chùm tia lade phát ra từ mặt gương có đường kính  $D$ ,  $\lambda$  là bước sóng của chùm tia lade thì lý thuyết nhiều xạ cho biểu thức của góc mở của chùm tia bằng  $\theta$ .

$$\theta \approx 1,22 \frac{\lambda}{D}$$

Áp dụng với trường hợp lade hồng ngọc có  $D = 1\text{cm}$ ,  $\lambda \approx 7 \cdot 10^{-5}$ , sẽ ứng với  $\theta = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{radian}$ , trong thực tế cỡ  $10^{-2} \div 10^{-3} \text{radion}$  (chú ý  $10^{-3} \text{radian} = 3'26'' \text{góc}$ ).

### 3. Công suất phổ rất cao

Vì ánh sáng lade rất đơn sắc, như đã thấy ở trên, nên hầu như toàn bộ công suất của bức xạ phát tập trung vào một giải phổ rất hẹp. Ví dụ có thể tạo lade phát liên tục với năng thông  $100 \text{W/cm}^2$  trong dải tần số hẹp, cũng trong dải đó của ánh sáng mặt trời thì năng thông chỉ là  $10\text{-}2 \text{W/km}^2$ , tức là  $10^{14}$  lần nhỏ hơn của lade nói trên. Nếu đặc trưng bức xạ của một vật bằng nhiệt độ của vật đen lý tưởng tương đương (còn gọi là **nhiệt độ màu**) thì mặt ngoài của mặt trời có  $T_{\text{màu}} \approx 6500 \text{K}$ , còn của lade  $T_{\text{màu}}$  có thể đến  $10^{12} \text{K}$ .

Những lade rắn có công suất thường không lớn như các lade khí. Ví dụ đã chế tạo được các lade dùng khí  $\text{CO}_2$  phát liên tục với công suất hàng trăm KW. Nếu các lade  $\text{CO}_2$  nói trên phát ở chế độ xung thì công suất tức thời có thể bằng công suất điện năng phát ra của cả một nước công nghiệp phát triển (100 GW).

#### 4. Ứng dụng của lade

Do nhiều đặc tính ưu việt các lade được dùng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực của nghiên cứu khoa học, sản xuất và đời sống.

*a. Quang điện tử và quang tích hợp (optoelectronics, integrated optics)*

Nhờ tính đồng bộ cao của chùm tia lade, nhờ hệ số hấp thụ rất thấp trong dải 1,3- 1,5 $\mu\text{m}$  của sợi quang học (optical fiber) - sẽ nói chi tiết ở chương 6 - nên các lade bán dẫn lớp chuyển trên cơ sở AsGa ngày nay được dùng rộng rãi làm nguồn phát **sóng mang** trong thông tin cáp sợi quang. Chúng ta nhớ rằng tần số của sóng mang quyết định tốc độ và lưu lượng truyền thông tin. Ví dụ với sóng mang là sóng vi ba tần số khoảng GHz thì lưu lượng truyền thông tin cỡ Mbit/sec. Nhưng với sóng lade tần số  $\nu = 10^3 \div 10^6 \text{ GHz}$  thì lưu lượng truyền thông tin có thể đạt Gbit/sec  $\div$  1000 Gbit/sec. Hiện nay trên một sợi quang đã sử dụng với lưu lượng 2,5 Gbit/sec. Tất nhiên với một cáp sợi quang (nhiều sợi) thì tốc độ lưu lượng còn cao hơn nhiều.

Có thể nói lade và cáp sợi quang đã làm cho bùng nổ cách mạng thông tin liên lạc của cuối thế kỷ này sang thế kỷ sau. .

Trong ứng dụng của tia lade vào thông tin liên lạc hoặc phải kết hợp các linh kiện quang và linh kiện điện tử

trong các kết nối gọi là **quang điện tử** (optoelectronic), hoặc tiến tới các linh kiện đó được tích hợp trên một linh kiện (giống mạch vi điện tử) hoạt động chủ yếu với chùm quang tử (photon), ta gọi đó là **quang tích hợp** (integrated optics).

Những kết quả của quang điện tử và quang tích hợp còn được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ thông tin, đặc biệt trong chế tạo máy tính điện toán siêu tốc, ghi - đọc các đĩa compắc (còn gọi là đĩa lade), không những làm **bộ nhớ ngoài** rất gọn nhẹ với khả năng lưu trữ lớn của máy điện - toán, mà còn trở thành thiết bị nghe - nhìn số hóa.

### *b. Ứng dụng trong sản xuất*

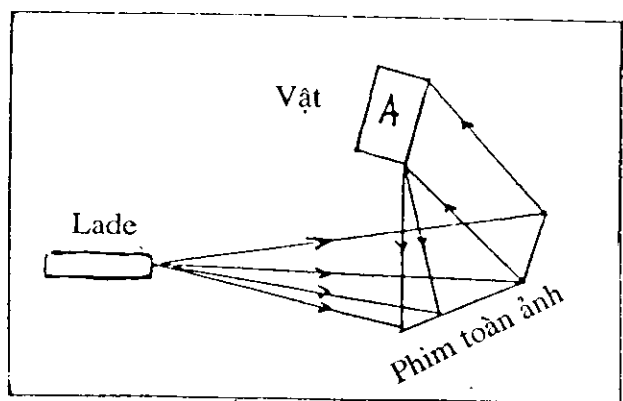
Lade được ứng dụng trong hầu khắp mọi lĩnh vực của sản xuất hiện đại, tùy theo công suất và bước sóng.

Những chùm lade công suất lớn được dùng để cắt các tấm thép dày trong đóng tàu và các máy cơ giới khác với ưu điểm là chính xác và không tạo ra ứng suất xung quanh vết cắt (nhanh), dùng để tôi mặt ngoài các chi tiết thép lớn v.v...

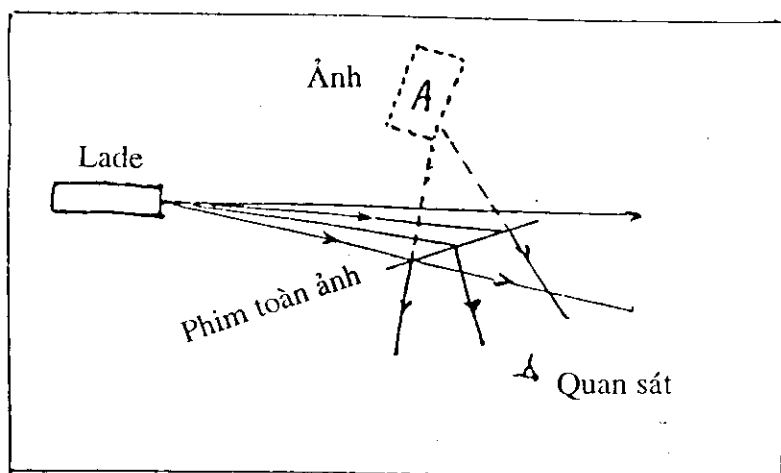
Tia lade cũng được dùng trong một số khâu chế tạo mạch vi điện tử (quang, khắc, khuếch tán...), trong gia công các vật liệu siêu cứng có nhiệt độ nóng chảy cao. Trong công nghệ hóa học tia lade với bước sóng cần thiết có tác dụng tăng cường tốc độ phản ứng. Trong xây dựng, định vị, điều khiển từ xa v.v... tia lade được dùng để đo lường chính xác khoảng cách và truyền thông tin điều khiển, ví dụ điều khiển xe lunôkhốt trên mặt trăng v.v...

### *c. Kỹ thuật chụp toàn ảnh bằng lade (holography)*

Nguyên tắc tạo hình giao thoa của hai chùm tia xuất phát từ một nguồn nhờ tính đồng bộ cho trên hình 5.19. Từ



Hình 5.20a. Chụp toàn ảnh



Hình 5.20b. Dựng lại toàn ảnh

lâu Gabor đã đề ra **kỹ thuật chụp toàn ảnh** nhưng khó thực hiện vì đòi hỏi phải có các chùm tia có tính đồng bộ cao. Vì chùm tia lade có tính đồng bộ rất cao nên được ứng dụng thuận lợi trong chụp toàn ảnh. Sơ đồ thực hiện chụp toàn ảnh bằng chùm tia lade cho trên hình 5.20. Một nguồn

lade được tách thành 2 chùm tia. Một chùm đi thẳng tới phim ghi hình; chùm kia chiếu vào vật cần chụp A, tán xạ trên các chi tiết của A và các tia tán xạ từ A đến giao thoa với các tia của chùm thứ nhất trên phim ghi M. Trên phim ghi sẽ xảy ra hiện tượng giao thoa và ghi lại các vân của hình giao thoa. Khác với chụp ảnh thông thường chỉ ghi lại cường độ sáng ở trên vật cần chụp tại những điểm khác nhau, trên phim toàn ảnh không những ghi lại được cường độ sáng tại mọi điểm của vật A mà còn ghi lại được pha của dao động sóng, nghĩa là thông tin về khoảng cách từ các điểm của vật đến các điểm của phim M. Thêm vào đó tại một vùng nhỏ nào của M cũng ghi được tất cả các thông tin hình ảnh của vật A chứ không phải, như chụp ảnh thường, chỉ ghi được một vùng tương ứng của vật. Do đó mới có tên là toàn ảnh (còn gọi ảnh ba chiều: 3D - ảnh). Khi cần lập lại (đọc) ảnh của vật A cũng cần dùng chùm lade chiếu vào như trên hình vẽ 5.20b (chùm lade "nhìn" này có ánh sáng ở vùng khả kiến, và cường độ đủ yếu để **đảm bảo an toàn** cho mắt nhìn). Điều mới lạ là tuy chụp theo một phương, nhưng khi nhìn ta sẽ thấy ảnh ba chiều, nghĩa là giống như nhìn thấy vật A như nhìn nó qua một khung cửa sổ là phim M. Ngay cả khi chỉ còn một phần của phim M vẫn nhìn thấy cả vật A.

Các ảnh giao thoa của toàn ảnh còn gọi là holoگرام. Chúng được ứng dụng rất rộng rãi trong kỹ thuật hiện đại để phân tích hình dạng và nhận dạng, phân tích các quá trình biến dạng, lưu trữ các thông tin về hình ảnh v.v...

#### *d. Lade trị liệu*

Trong y học xuất hiện ngành lade trị liệu rất quan trọng trong bảo vệ sức khỏe hiện nay. Vì chùm tia lade đơn sắc và có công suất cao, có khả năng cộng hưởng với các phân tử sinh học nên có tác dụng rất to lớn trong chẩn đoán

và trị liệu, nhiều khi không thể thay thế được. Đặc biệt là chùm tia sáng nên có khả năng không gây lây nhiễm trong thao tác. Có thể kể ra một số ứng dụng đặc biệt như: phẫu thuật không chảy máu (dao lade) ở mắt và các phần mềm khác, phá hủy chọn lọc các tế bào ác tính bằng huỳnh quang, phẫu thuật nội tạng bằng phương pháp kín (dẫn bằng sợi quang vào cơ thể), chữa răng, chữa viêm họng hạt, chữa viêm xoang, làm phẫu thuật thẩm mỹ v.v. ..

Lade trị liệu là một trong các phương pháp vật lý trị liệu có hiệu quả và hiện đại nhất hiện nay.

#### *e. Lade ứng dụng trong nghiên cứu khoa học*

Sự phát minh ra lade đã làm sống lại và phát triển mạnh mẽ nhiều ngành của quang học, đặc biệt là quang phổ học, quang học phi tuyến; ngoài ra lade còn là phương tiện của nghiên cứu khoa học trong tất cả mọi ngành của khoa học tự nhiên, mà trước hết là vật lý học. Không thể nói đến tất cả mọi ứng dụng đó, chỉ nêu lên một số trong các ứng dụng quan trọng.

Trước hết là việc sử dụng các chùm tia lade cực mạnh, tập trung vào một điểm theo các nhịp xung ngắn (nanô - sec), tạo ra nhiệt độ siêu cao cỡ hàng chục triệu K ( $10^7$  K), để tạo ra các vụ nổ nhiệt hạch nhỏ (vụ nổ mini).

Qua đó tạo ra việc điều khiển phản ứng nhiệt hạch để giải quyết vấn đề năng lượng không ô nhiễm cho nhân loại song song với phương án điều khiển phản ứng nhiệt hạch bằng máy Tôcamac).

Những thành tựu của quang học phi tuyến nghiên cứu tương tác giữa chùm lade với các điện tử, nguyên tử và phân tử với các quá trình nhiều photon đã dẫn đến rất nhiều ứng dụng quan trọng trong vật liệu học.

Đặc biệt phương pháp làm nguội các nguyên tử bằng chùm lade theo nguyên tắc: do tán xạ phi tuyến nguyên tử mất động năng và "lạnh" đi. Đã đạt tới các nhóm nguyên tử Na, Rubidi v.v... tới gần không độ tuyệt đối (khoảng  $1,7.10^{-7}$  K). Các nhóm nguyên tử như vậy chuyển sang trạng thái ngưng tụ Bose - Einstein, là một trạng thái rất đặc biệt của vật chất mà trước đây chưa thực hiện được.

### *Tài liệu tham khảo*

- [1] Vũ Đình Cự, Vật lý chất rắn, ĐH Bách khoa Hà Nội, 1976. NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 1997.
- [2] Reinhard Marz. Integrated Optics, ARTECH HOUSE, 1994.
- [3] Peter Kinght. La Nouvelle Physique, Ed. Paul Davies, Flammarion, 1993, p. 289.



## Chương VI

# SỢI QUANG VÀ ỨNG DỤNG TRONG VIỄN THÔNG

Trong sự bùng nổ của công nghệ thông tin (CNTT) hiện nay, sự phát triển viễn thông dùng cáp sợi quang (còn gọi cáp quang) đóng một vai trò rất quan trọng. Cáp sợi quang, với các ưu việt độc đáo so với dây dẫn kim loại như: tốc độ truyền dẫn cao, độ suy hao thấp, tích hợp thuận lợi với công nghệ số hóa v.v..., trở thành vật liệu chủ yếu thay thế dây dẫn kim loại (Cu) để thiết lập mạng viễn thông đa dịch vụ số hóa ISDN (Integrated Services Digital Network). Khi các dịch vụ gia tăng, đòi hỏi phải mở rộng băng tần truyền thông tin để hình thành các siêu lộ thông tin (Information superhighway), mạng thông minh (Intelligent Network -IN) và mạng In - te - nét (Internet) toàn cầu thì không thể thiếu được cáp sợi quang, không những chỉ ở trên đường trục mà đến tận người tiêu dùng (User).

### I. SỢI QUANG: TÍNH CHẤT, PHÂN LOẠI VÀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO

Cuối những năm 50, đầu những năm 60 của thế kỷ này khi các lade xuất hiện, nhất là các lade bán dẫn loại gọn, nhỏ, người ta bắt đầu nghiên cứu khả năng dùng chúng trong truyền tin. Với tính chất đồng bộ cao, chùm tia tập trung cao, như nói ở chương V, các tia lade có thể tải một lượng thông tin khổng lồ đi xa. Ví dụ xét ở dải tần với bước sóng hồng ngoại  $\lambda \approx 1\mu\text{m}$  (1000 nm) thì tần số mang thông tin đã có thể đạt <sup>54</sup> 300.000 GHz, mà sóng điện từ ở dải siêu

cao cũng chỉ tới vài trăm GHz.

Tuy nhiên khi truyền thông tin đi xa (viễn thông) thì môi trường truyền trở thành bài toán khó giải, vì chùm tia lade truyền trong không khí chỉ theo đường thẳng, bị hấp thụ rất mạnh và thông tin do tính tán sắc bị méo rất nhanh. Bởi vậy các cố gắng truyền tia lade trong không khí hoặc trong các ống chân không đều không thành công.

## 1. Tính chất của sợi quang

Năm 1966 Kao và Hockham bắt đầu nghiên cứu truyền thông tin bằng chùm lade trong các sợi thủy tinh thạch anh có độ suy hao thấp. Những nghiên cứu tiếp theo đó cho thấy khả năng dùng sợi thủy tinh (sợi quang - optical fiber) có thể trở thành hiện thực khi sợi quang đạt được những tính chất cơ bản sau đây:

**1.1/ Sợi quang phải có độ suy hao rất thấp.** Độ suy hao chủ yếu bao gồm hai quá trình: hấp thụ bức xạ và tán xạ bức xạ. Như vậy để giảm độ suy hao phải lựa chọn vật liệu và bước sóng tia lade tương ứng sao cho hệ số hấp thụ  $\alpha$  thấp nhất; để ngăn cản tán xạ ở biên của sợi, phải bọc sợi một lớp có chiết xuất quang học thấp hơn chiết suất của sợi để gây ra phản xạ toàn phần, nghĩa là sợi quang trở thành ống dẫn sóng; loại tán xạ khác gây suy hao là **tán xạ** trên các **bất hoàn hảo** trong vật liệu.

**1.2/ Sợi quang phải có tính chất cơ học** thích hợp với các loại hình ứng dụng, phải có độ chịu mỏi do rung động cao, không quá phụ thuộc vào độ uốn cong của sợi, sợi phải có độ bền thích hợp.

**1.3/ Sợi quang phải có tính lão hoá thấp**, có thể sử dụng ổn định trong thời hạn vài chục năm với giá thành hạ có thể cạnh tranh ngay với các loại dây dẫn kim loại (dây đồng, cáp đồng trục v.v...).

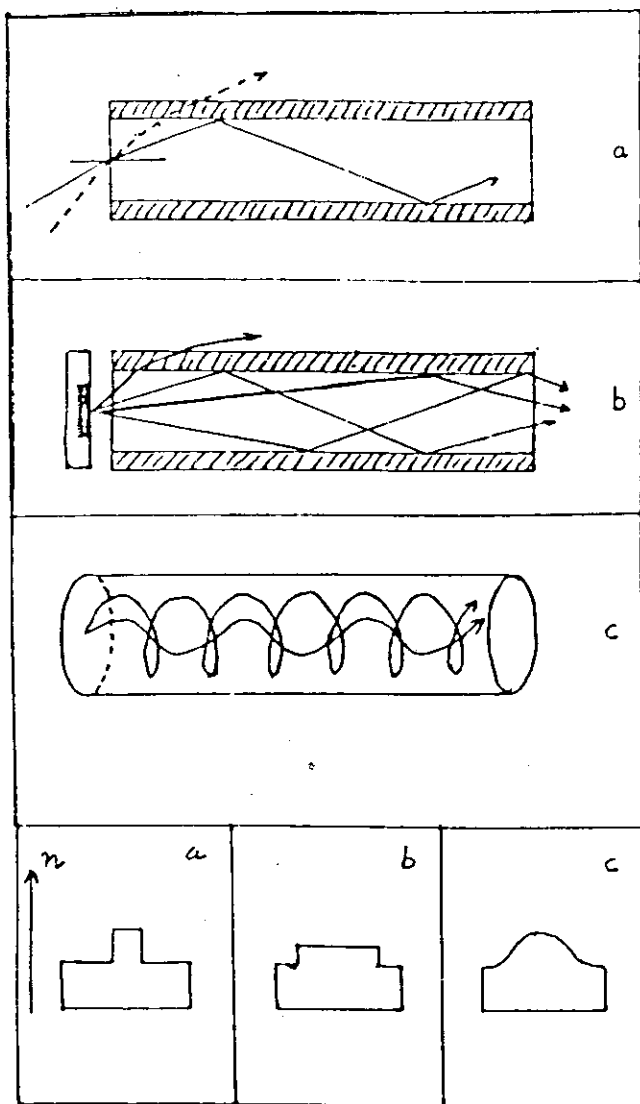
## 2. Phân loại sợi quang

Như trên đã nói về yêu cầu đối với sợi quang, có thể căn cứ vào đó để phân loại chúng.

Trước hết là căn cứ vào sự **phân bố chiết suất** quang học ( $n_1$ ) trong lõi đối với chiết suất quang học của lớp vỏ ( $n_2$ ).

Trong lớp vỏ, để thuận tiện cho công nghệ chế tạo, chiết suất không đổi và thấp hơn chiết suất của lõi. Còn chiết suất ở lõi có thể có hai dạng: dạng không đổi và dạng có phân bố giảm dần từ trong ra ngoài (có thể dạng parabol). Loại thứ nhất gọi là sợi **chiết suất bậc thang**, loại thứ hai gọi là loại **chiết suất giảm dần**. Sợi quang thường có tiết diện tròn, kể cả lõi và lớp vỏ có đường kính khoảng 100  $\mu\text{m}$  (ngoài cùng còn có thể có một lớp mỏng polime). Bởi vậy tùy thuộc vào đường kính và phân bố  $n_1$  của lõi, có thể có hai cách truyền chùm tia lade khác nhau. Với loại chiết suất bậc thang, nếu lõi rất nhỏ (cỡ 5  $\mu\text{m}$ ) thì số tia và số mode truyền tương ứng sẽ rất ít, thậm chí chỉ có một, ta gọi là **sợi đơn mode** (hình vẽ 6.1a). Nếu lõi lớn hơn (khoảng vài chục  $\mu\text{m}$ ) thì nhiều tia và nhiều mode truyền tương ứng có thể tồn tại, ta có **sợi đa mode** (hình 6.1b). Còn đối với sợi có chiết suất  $n_1$  giảm dần, vì công nghệ, lõi thường lớn (vài chục  $\mu\text{m}$ ) nên thường là sợi đa mode (hình 6.1c).

Khi chùm tia lade từ nguồn lade phóng vào lõi sợi quang, tùy theo vị trí hình học, góc tới sẽ là góc  $\theta_1$ , và góc khúc xạ vào lõi là  $\theta_2$ . Hiệu quả của việc truyền chùm lade (thường có đường kính bằng đường kính của nguồn phát lade và nhỏ hơn đường kính của lõi sợi quang) vào sợi quang đặc trưng bằng khẩu độ số NA (Numerical Aperture) cho bởi biểu thức



Hình 6.1. a) Sợi quang chiết suất bậc thang đơn một  
 b) Sợi quang chiết suất bậc thang đa một  
 c) Sợi quang chiết suất giảm dần đa một

$$NA = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} = \sin \theta_1 = n_1 \sin \theta_2 \quad (6.1)$$

Ứng với một bước sóng xác định, góc  $\theta_1$  xác định từ (6.1) là góc cực đại mà tia lade không bị thoát ra lớp vỏ, nghĩa là khi đó  $\theta_2$  ứng với góc phản xạ toàn phần ở lớp biên giữa lõi và lớp bọc. Nếu bước sóng cũng vào cỡ đường kính của lõi thì quá trình truyền sẽ là đơn một. Như vậy tuy khẩu độ số NA đặc trưng cho sự ghép nối hiệu quả giữa nguồn lade và sợi quang, nhưng khi đó khả năng nhiều tia truyền (nhiều một) có thể xảy ra và dẫn đến hiện tượng tán sắc bất lợi cho sự truyền trung thực các tín hiệu.

Hiện tượng tán sắc trong sợi quang khi tia lade truyền qua có hai nguyên nhân: nguyên nhân do truyền đa một và nguyên nhân do vật liệu của sợi quang.

Khi truyền đa một tức là cùng một tín hiệu được truyền đi theo các tia khác nhau, do đó qua các đoạn đường có độ dài khác nhau hay là **quang lộ** khác nhau, dẫn đến sự tới đầu cuối sợi quang vào các thời điểm khác nhau, tức là làm cho xung bức xạ ở đầu vào bị **nhòe ra** ở đầu cuối. Hậu quả là dải thông của sợi quang bị thu nhỏ lại. Vì hiện tượng này không thể sử dụng các giá trị NA lớn. Với các khoảng truyền lớn giới hạn NA ở dưới 0,2, còn với khoảng truyền ngắn có thể sử dụng NA tới 0,6.

Sự tán sắc do vật liệu sợi quang chỉ đáng kể nếu bức xạ lade truyền qua có vạch phổ rộng. Nhưng nếu dùng lade có bức xạ khá đơn sắc với vạch phổ hẹp và chọn dải tần ứng với tán sắc thấp của vật liệu thì có thể giảm tán sắc.

Như vậy để đảm bảo dải thông lớn sự truyền đơn một có ưu việt hơn hẳn truyền đa một. Hiện nay thường dùng truyền đơn một với dải thông đến 2,5 Gbit/sec. Tuy nhiên sợi chiết suất bậc thang đơn một có lõi rất mảnh (vài  $\mu\text{m}$ ), nên công nghệ hàn nối và kết ghép với các linh kiện quang

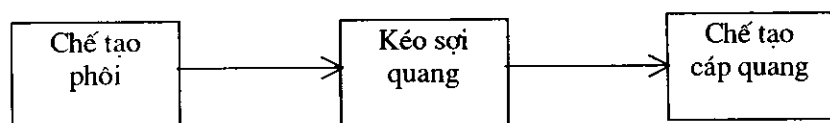
điện tử khác khá phức tạp đòi hỏi chất lượng rất cao.

*Bảng 6.1. Dưới đây tóm tắt cách phân loại sợi quang theo phân bố chiết suất và cách truyền*

	Chiết suất bậc thang	Chiết suất giảm dần
Đơn một	X (lõi nhỏ $\approx 5 \mu\text{m}$ )	O
Đa một	X (lõi to $\approx 50 \mu\text{m}$ )	X

### 3. Công nghệ chế tạo sợi quang và cáp quang

Đây là lĩnh vực công nghệ cao, đòi hỏi độ tinh khiết cao của các vật liệu và độ chính xác cao. Dưới đây chỉ trình bày nguyên tắc của các khâu công nghệ quan trọng để chế



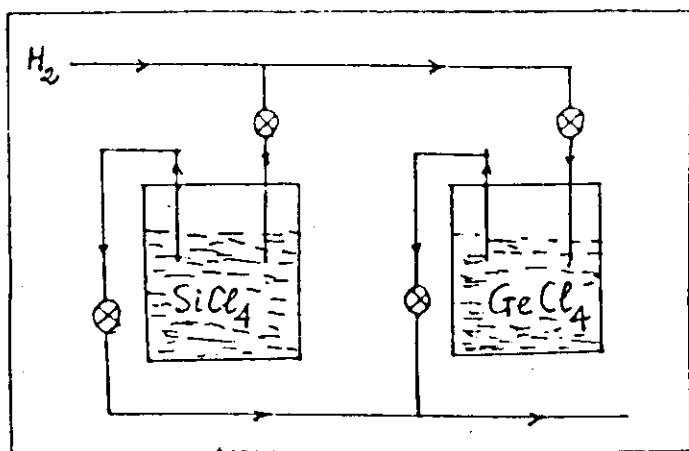
*Hình 6.2. Các khâu công nghệ sợi quang*

tạo phôi vật liệu, kéo sợi quang và chế tạo cáp như trên hình vẽ 6.2.

#### 3.1/ Chế tạo phôi (Preform)

Có hai phương pháp công nghệ chủ yếu để chế tạo phôi. Đó là: phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi (Chemical - Vapour Deposition - CVD) và phương pháp lắng đọng theo trục từ pha hơi (Vapour phase Deposition - VAD). Phương pháp CVD có nhiều biến thể, ở đây chỉ nêu ra hai biến thể chính là OCVD và MCVD. Như trình bày trên hình vẽ 6.3, dòng khí mang  $\text{H}_2$  thổi qua các bình đựng chất lỏng  $\text{SiCl}_4$  và  $\text{GeCl}_4$  để tạo ra dòng hơi. Khi dòng hơi này cháy các phân tử  $\text{SiCl}_4$  và  $\text{GeCl}_4$  bị phân ly và trong môi

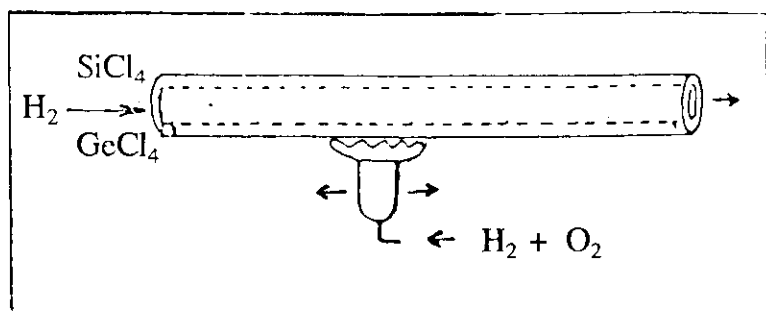
trường cháy có  $H_2$  và  $O_2$  thì xảy ra các phản ứng hóa học tạo thành axit  $HCl$  và các oxyt  $SiO_2$  và  $GeO_2$ . Các hạt thạch anh  $SiO_2$  oxyt giécmani sẽ lắng đọng. Hàm lượng hơi  $GeCl_4$  sẽ được tự động điều chỉnh để sao cho thạch anh được pha tạp  $GeO_2$  với lượng cần thiết tương ứng với chiết xuất  $n$  của lớp thủy tinh theo thiết kế.



Hình 6.3. Thiết bị tạo dòng hơi  $H_2 + (SiCl_4 + GeCl_4)$

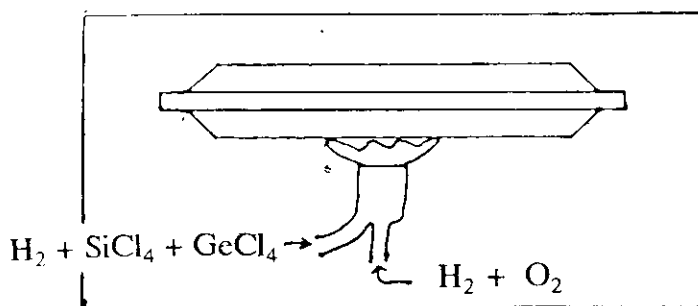
Trong công nghệ MCVD thì các hạt  $SiO_2$  và  $GeO_2$  lắng đọng trong lòng một ống thạch anh tinh khiết, quay tròn đều. Ống thường có chiều dài khoảng 1m, đường kính trong vài cm, khi dòng hơi thổi qua, xung quanh ống có dòng khí  $H_2 + O_2$  cháy tạo nhiệt để các phản ứng hóa học xảy ra (hình vẽ 6.4). Ngọn lửa được dịch chuyển chậm dọc theo ống. Nhờ sự ngưng đọng các hạt  $SiO_2$  pha tạp  $GeO_2$  thành ống dày lên dần và tới một lúc cả ống trở thành một khối đặc. Ta đã có một phôi với phân bố chiết suất theo thiết kế.

Trong phương pháp công nghệ OCVD thì có một thanh bằng thạch anh trên đó ngưng đọng các hạt  $SiO_2$  và



Hình 6.4. Phương pháp MCVD chế tạo phôi

$\text{GeO}_2$  từ dòng hơi, như trên, nhưng đồng thời hòa trộn với dòng nhiên liệu ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) tạo thành ngọn lửa nung nóng thành vật liệu và tạo phản ứng hóa học (hình vẽ 6.5) để tạo phôi.



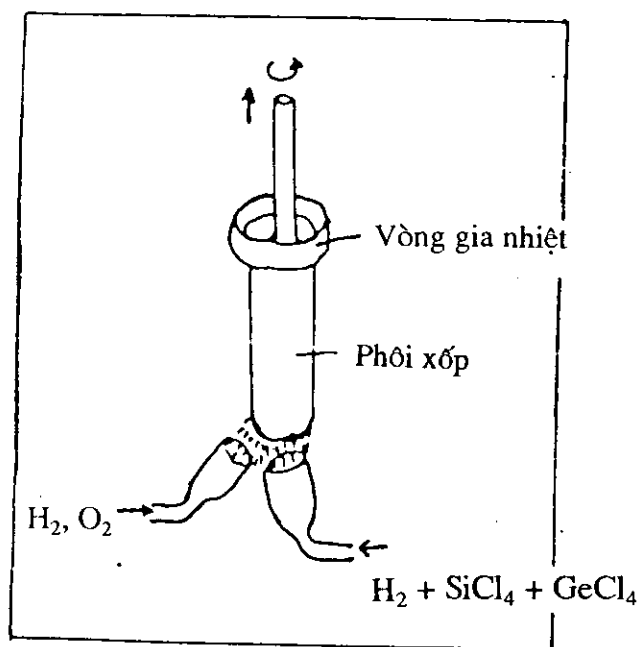
Hình 6.5. Phương pháp công nghệ chế tạo phôi OCVD

Hàm lượng các khí pha tạp trong dòng hơi cũng được tự động điều chỉnh để đạt dạng phân bố chiết suất theo thiết kế.

Trong công nghệ VAD thì dòng hơi và dòng nhiên liệu ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) cùng cháy tạo ra các hạt  $\text{SiO}_2$  và  $\text{GeO}_2$  v.v... phun trên một mâm để từ đó hình thành phôi. Mâm vừa



quay vừa kéo lên qua một vòng nung, bởi vậy khử được các lỗ xốp và các bất hoàn hảo khác (xem hình 6.6.) trong thanh phôi.

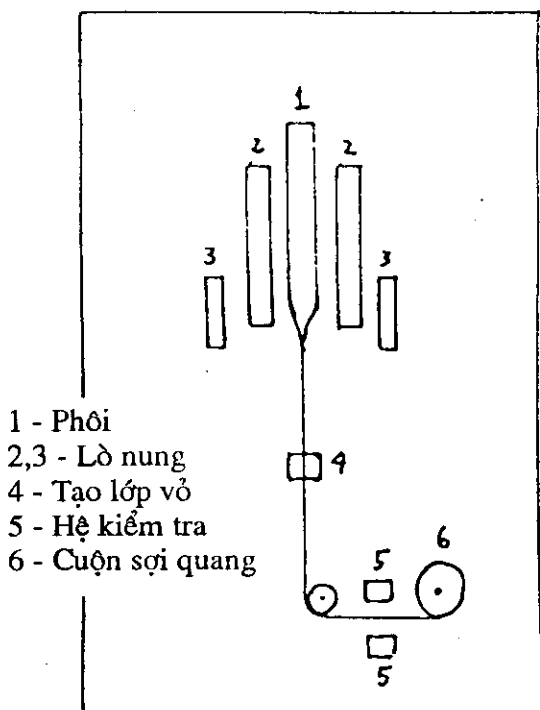


Hình 6.6. Công nghệ chế tạo phôi VAD

Cả ba phương pháp nói trên đã được cải tiến hoàn hảo để thanh phôi có phân bố chiết suất như thiết kế và chất lượng quang học cao.

### 3.2/ Chế tạo cáp quang

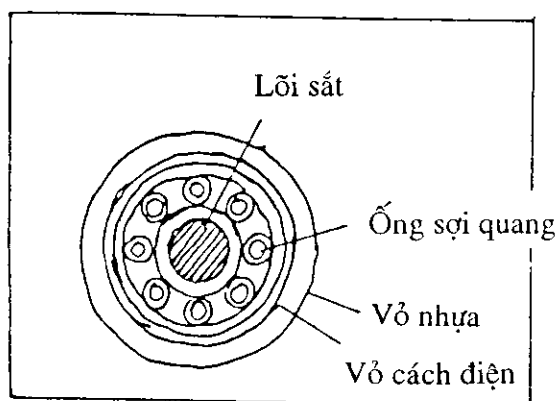
Từ các thanh phôi có phân bố chiết suất xác định, người ta kéo ra các sợi quang có phân bố chiết suất theo thiết kế trước. Các thanh phôi được đặt trong các lò nung để nâng cao nhiệt độ, phôi đặt thẳng đứng và ở đầu cuối của phôi đạt nhiệt độ nóng chảy và từ đó kéo ra sợi quang gồm



Hình 6.7. Sơ đồ thiết bị kéo sợi quang

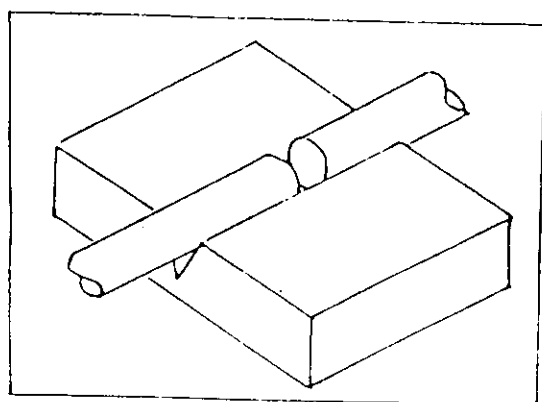
lõi và lớp bọc. Sợi quang được kéo xuống phía dưới, được bọc lớp bảo vệ thứ nhất (lớp polime). Chất lượng của sợi: độ đồng đều về kích thước và phân bố chiết suất, chất lượng quang học v.v... được điều chỉnh và kiểm tra tự động. Các sợi quang kéo ra như vậy thường có chiều dài thích hợp cho việc làm các cáp quang, khoảng từ vài km đến hàng chục km.

Cáp quang được chế tạo từ các sợi quang, tùy theo mục đích sử dụng có thể có nhiều loại gồm từ loại có vài sợi quang đến loại có vài chục sợi quang. Có các loại cáp quang biển (đại dương), treo hoặc chôn ngầm dưới đất; tùy



*Hình 6.8. Mặt cắt ngang của một loại cáp quang*

môi trường chúng hoạt động người ta chế tạo với các biện pháp bảo vệ cần thiết để cáp quang có thể làm việc lâu dài. Trước hết là cáp phải có độ bền, ít tạo ra các độ cong xoắn có thể ảnh hưởng đến các sợi quang bên trong. Muốn vậy ở giữa thường có một lõi thép, đến vòng đặt các ống chứa sợi



*Hình 6.9. Rãnh chữ V để chuẩn bị nối sợi quang*

quang, các lớp cách điện và bảo vệ, ống nhôm kín nước và ngoài cùng là lớp vỏ dày bảo vệ bằng chất dẻo, như trên hình vẽ 6.8. Trong cáp có thể có một số dây dẫn điện để tải dòng điện cung cấp nguồn cho các **bộ phục hồi**.

Vì sợi quang rất nhỏ và có lõi càng nhỏ, nên cách hàn nối, các chỗ ghép nối đòi hỏi độ chính xác rất cao, sao cho lõi nối với lõi, vỏ bọc nối với vỏ bọc. Mỗi chỗ hàn, ghép như vậy phải có độ suy hao nhỏ hơn vài phần mười của decibel (db). Bởi vậy phải có các thiết bị gá lắp sợi quang, định vị sợi quang, cắt sợi quang rất chính xác; các thiết bị hàn tự động và kiểm tra tự động các mối hàn v.v...

Hình vẽ 6.9 cho thấy nguyên tắc dùng các rãnh chữ V để chuẩn bị các mối hàn sợi quang được chính xác.

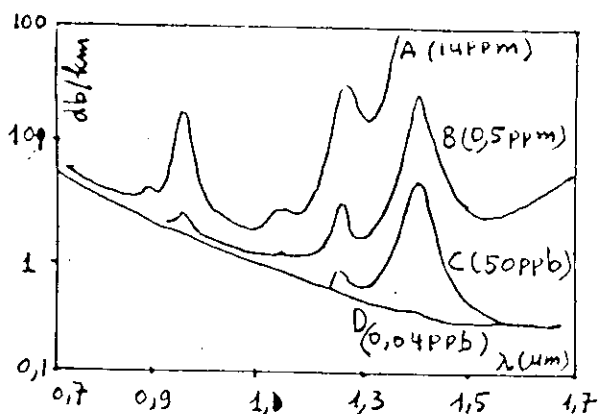
#### **4. Độ suy hao (loss) của sợi quang**

Độ suy hao của sợi quang là một thông số rất quan trọng. Nó phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng dùng để tải thông tin. Nó thường đo bằng lôga của tỉ lệ cường độ bức xạ sau khi đã truyền qua sợi quang 1 km và cường độ lúc ban đầu. Như thường lệ, số đó chia thành 10 decibel, và trong sợi quang thường dùng db/km để đo độ suy hao. Ví dụ sau khi truyền 1 km trong sợi quang cường độ tín hiệu giảm đi 10%, theo định nghĩa ở trên, độ suy hao sẽ là 0,46 db/km.

Độ suy hao của sợi quang chủ yếu gây ra bởi hai nguyên nhân: hấp thụ và tán xạ.

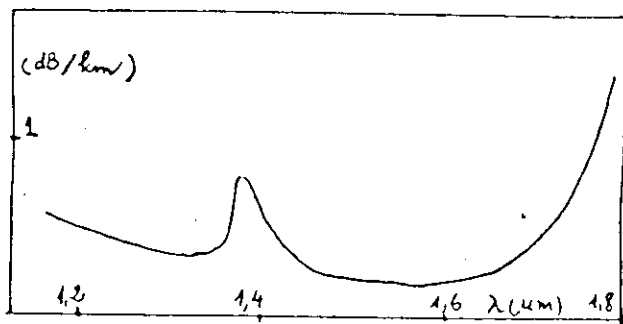
##### **4.1/ Hấp thụ bức xạ hồng ngoại**

Các sợi quang truyền bức xạ laser thường có bước sóng ở vùng hồng ngoại (khoảng  $0,7 \div 1,7 \mu\text{m}$ ). Đây cũng là vùng dải tần được nghiên cứu kỹ về hệ số **hấp thụ** của sợi quang.



Hình 6.10. Sự phụ thuộc của độ suy hao vào hàm lượng OH trong vật liệu sợi quang

Nguyên nhân hấp thụ thường gồm ba loại chủ yếu: hấp thụ riêng do sự chuyển dời của các điện tử, do kích thích các mức dao động của liên kết Si-O; hấp thụ do các tạp chất của các gốc OH và các ion nguyên tử thuộc lớp chuyển tiếp; hấp thụ do các **tâm màu** (thường là các sai hỏng của mạng tinh thể hấp thụ mạnh bức xạ, ví dụ tâm F trong các tinh thể halôgenit kim loại kiềm - KCl, NaBr.



Hình 6.11. Độ suy hao cực tiểu trong sợi quang đơn mode ở bước sóng  $\lambda \approx 1,3 \mu\text{m}$  và  $\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$

Trong sợi quang thì vai trò của các gốc OH có vai trò quyết định đối với hệ số hấp thụ trong dải hồng ngoại. Trên hình vẽ 6.10 cho thấy sự thay đổi của dạng phổ suy hao phụ thuộc vào hàm lượng OH trong sợi quang.

Chúng ta sẽ thấy rằng các mũ cực đại của độ suy hao sẽ mất đi nếu hàm lượng OH rất thấp ( $< 0,04$  ppb).

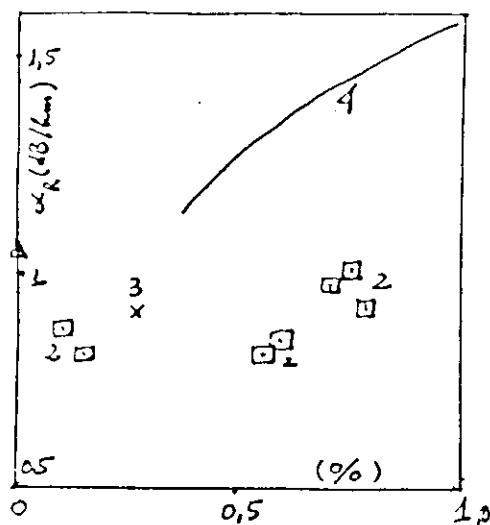
Với các sợi quang đơn mode thì khi giảm hàm lượng OH, có thể giảm độ suy hao xuống thấp hơn nữa, như trình bày trên hình 6.11. Ta thấy có hai cực tiểu của suy hao ở bước sóng  $\lambda \approx 1,3\mu\text{m}$  và đặc biệt là ở bước sóng  $\lambda \approx 1,55\mu\text{m}$ , có thể giảm độ suy hao xuống đến  $0,2\text{ db/km}$ .

#### 4.2/ Tán xạ gây suy hao trong sợi quang

Tán xạ của các bức xạ truyền trong sợi quang cũng gây suy hao đáng kể. Có hai loại tán xạ: **tán xạ tuyến tính** và **tán xạ phi tuyến**. Tán xạ tuyến tính lại gồm hai loại. Đó là tán xạ trên các **bất hoàn hảo** của sợi quang, như các mặt biên giữa lõi và vỏ bọc có **độ gồ ghề** nào đó gây tán xạ. Loại tán xạ tuyến tính khác là tán xạ trên các bất đồng nhất trong vật liệu sợi quang, tức là tán xạ do các **thăng giáng của chiết suất**. Loại tán xạ tuyến tính này còn được gọi là tán xạ Rayleigh (Ray-lây). Các tán xạ phi tuyến là các quá trình nhiều photon hoặc có sự thay đổi năng lượng photon - tức là thay đổi tần số, ứng với **tán xạ Raman** và **tán xạ Brillouin**. Vì **tán xạ Rayleigh** đóng vai trò chủ yếu nên thường được xét chi tiết. Lý thuyết về tán xạ Rayleigh trong sợi quang cho ta biểu thức của độ suy hao do tán xạ Rayleigh  $\alpha_R$ .

$$\alpha_R = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} n^8 p^2 k_B T \beta = \frac{A}{\lambda^4} \quad (6.2)$$

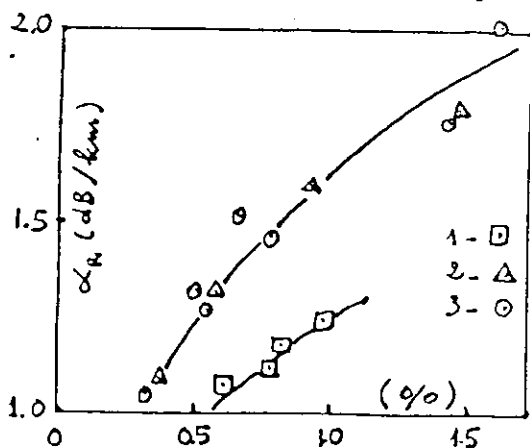
với  $A = \frac{8\pi^3}{3} n^8 p^2 k_B T \beta$



Hình 6.12. Độ suy hao  $\alpha_R$  của một số vật liệu lõi

1.  $\text{SiO}_2$  tinh khiết      3.  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

2.  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$       4.  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$



Hình 6.13. Độ suy hao  $\alpha_R$  của một số vật liệu sợi quang

1.  $\text{GeO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

2.  $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

3.  $\text{GeO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

trong đó  $n$  là chiết suất,  $p$  là hệ số **quang đàn hồi**,  $T$  là nhiệt độ của sợi và  $\beta$  là độ chịu nén đẳng nhiệt (isothermal compressibility). Khi vật liệu gồm nhiều cấu tử, trong (6.2) sẽ thể hiện thẳng giảng nồng độ cấu tử.

Trên hình vẽ 6.12 và 6.13 cho ta độ suy hao do tán xạ Rayleigh phụ thuộc vào loại vật liệu lõi và sự gia tăng tương đối của chiết suất lõi với lõi  $\text{SiO}_2$  tinh khiết.

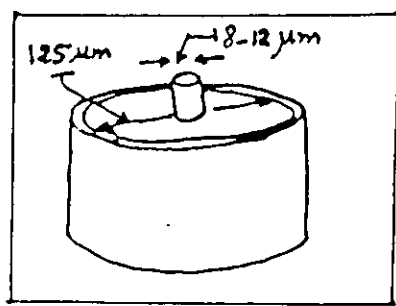
## II. ỨNG DỤNG CỦA SỢI QUANG TRONG VIỄN THÔNG

### 1. Sự truyền bức xạ lade trong sợi quang đơn một

#### 1.1/ *Phương trình truyền bức xạ sợi quang lade trong sợi quang*

Hiện nay xu hướng phát triển chung là ứng dụng sợi quang đơn một vì những ưu việt rất lớn của nó và sự khắc phục được những khó khăn công nghệ trong chế tạo vật liệu, hàn - nối v.v...

Dưới đây trình bày lý thuyết truyền sóng bức xạ lade trong sợi đơn một, dùng **hệ phương trình cổ điển**, các hiệu ứng lượng tử chỉ nói đến khi cần thiết. Dùng hệ đơn vị Gauss, dạng sợi quang đơn một đơn giản hóa như trên hình vẽ 6.14.



Hình 6.14. Dạng đơn giản hóa sợi quang đơn một

Trong sợi quang dùng **hệ phương trình Maxwell** trong các chất (có đối xứng trụ).



$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \vec{E} &= \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \vec{H} &= \text{rot} \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{D} &= \rho \\ \text{div} \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{6.3}$$

trong đó, như thường lệ,  $\vec{E}$  là vectơ điện trường (vĩ mô),  $\vec{D}$  là vectơ điện cảm (còn gọi điện dịch),  $\vec{B}$  là vectơ độ từ cảm (trung bình vĩ mô),  $\vec{H}$  là vectơ từ trường,  $\vec{J}$  là vectơ mật độ dòng điện,  $\rho$  là mật độ điện tích. Vì sợi quang là điện môi ( $\text{SiO}_2$ ) nên mật độ điện tích và mật độ dòng điện (vĩ mô) đều triệt tiêu. Ngoài ra giữa  $\vec{D}$  và  $\vec{E}$ , cũng như giữa  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  và  $\vec{M}$  (vectơ độ từ hóa) có các biểu thức liên hệ

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_o \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_o \vec{H} + \vec{M}\end{aligned}\tag{6.4}$$

trong đó  $\vec{P}$  là vectơ phân cực điện môi,  $\epsilon_o$  là hằng số điện môi của chân không và  $\mu_o$  là độ từ thẩm của chân không (vật lý), chúng có liên hệ  $\epsilon_o \mu_o = 1/c^2$  với  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không. Vì sợi quang không có độ từ hóa nên  $\vec{M} = 0$ .

Lấy rot cả hai vế của phương trình Maxwell đầu và dùng các phương trình khác của (6.3) và (6.4) ta được biểu thức, sau khi thay  $\vec{B}, \vec{D}$  bằng các biểu thức của  $\vec{E}$  và  $\vec{P}$ :

$$\text{rot rot} \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}\tag{6.5}$$

Nếu bỏ qua các cơ chế phi tuyến, chỉ giữ lại các tác động tuyến tính giữa độ phân cực  $\vec{P}$  và điện trường  $\vec{E}$ , ta có thể viết

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t-t') \vec{E}(\vec{r}, t') dt \quad (6.6)$$

trong đó  $\chi$  gọi là **độ cảm điện**

Thay (6.6) vào (6.5) và thực hiện **phép biến đổi Fourier** cả hai vế, thu được

$$\text{rot rot } \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\epsilon_r(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (6.7)$$

trong đó  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  là biến đổi Fourier của  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  và

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (6.8)$$

với  $\chi(\omega)$  là biến đổi Fourier của  $\chi(t)$ , cụ thể là:

$$E(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (6.9a)$$

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (6.9b)$$

Vì độ suy hao  $\alpha$  khá thấp, như đã thấy ở mục 6.2, nên có thể coi

$$\epsilon_r(\omega) \approx n^2(\omega) \quad (6.10)$$

Với các gần đúng như trên, có thể suy ra:

$$\text{div } \vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_r(\omega) \text{div } \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (6.11)$$

Từ (6.7), (6.10) và (6.11) có biểu thức sau:

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (6.12a)$$

$$\Delta \vec{H}(\vec{r}, \omega) + n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (6.12b)$$

Vì tính đối xứng trụ của sợi quang, chọn nghiệm của các phương trình (6.12) dưới dạng các hàm trụ  $\Psi(R, \theta, z)$  với

$(R, \theta, z)$  là các tọa độ trụ.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + n^2 \frac{\omega^2}{c^2} \Psi = 0 \quad (6.13)$$

Trong 6 thành phần của  $\vec{E}$  và  $\vec{H}$  ta thấy chỉ có hai thành phần độc lập (vì có các liên hệ qua các phương trình Maxwell). Chọn  $E_z$  và  $H_z$  làm các thành phần độc lập, nghiệm của (6.13) có thể viết dưới dạng hàm trụ

$$E_z(\omega) = \Psi(R, \theta) \exp[i(b(\omega)z - \omega t)] \quad (6.14a)$$

$$\Psi(R, \theta) = e^{im\theta} \Psi(R) \quad (6.14b)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} + \left[ n^2 k_o^2 - b^2 - \frac{m^2}{R^2} \right] \Psi(R) = 0 \quad (6.14c)$$

trong đó  $k_o = \frac{\omega_o}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_o}$ ,  $\omega_o$  là tần số ứng với tâm vạch phổ bức xạ truyền trong sợi quang,  $b = (2\pi / \lambda)n$  là hằng số truyền bức xạ theo chiều  $z$ .

Trong lõi sợi, nghĩa là  $R \leq a$  ( $a$ : bán kính lõi sợi quang), ta có

$$E_z(\omega) = E_m^o(g_o R) e^{im\theta} e^{i(bz - \omega t)} \quad (6.15a)$$

$$H_z(\omega) = H_m^o(g_o R) e^{im\theta} e^{i(bz - \omega t)} \quad (6.15b)$$

Trong lớp vỏ thì nghiệm (khi  $R \geq a$ ), ta có

$$E_z(\omega) = E_m^1 K_m(g_1 R) e^{im\theta} e^{i(bz - \omega t)} \quad (6.16a)$$

$$H_z(\omega) = H_m^1 K_m(g_1 R) e^{im\theta} e^{i(bz - \omega t)} \quad (6.16b)$$

Trong các nghiệm (6.15a) - (6.16b), các đại lượng  $E_m^o$ ,  $H_m^o$ ,  $E_m^1$ ,  $H_m^1$  là các hằng số;  $J_m$ ,  $K_m$  là các hàm Bessel bậc  $m$ ;  $g_o$ ,  $g_1$  là các hệ số cho bởi biểu thức

$$g_o = (n_o^2 k_o^2 - b^2)^{1/2} \quad (6.17a)$$

$$g_1 = (b^2 - n_1^2 k_0^2)^{1/2} \quad (6.17b)$$

trong đó  $n_0, n_1$  là chiết suất trong lõi và lớp vỏ của sợi quang.

## 1.2/ Các mode sóng truyền trong sợi quang

Các điều kiện để cho sóng bức xạ được "dẫn" là  $g_0$  và  $g_1$  phải có giá trị thực và các hàm (6.15 a, b), (6.16 a, b) phải có giá trị liên tục tại biên giới của lõi và lớp vỏ ( $R = a$ ). Trong trường hợp mà độ chênh tương đối của chiết suất lõi và lớp vỏ rất nhỏ ( $[(n_0 - n_1)/n_0] \ll 1$ ) thì điều kiện sóng dẫn thể hiện bằng phương trình đặc trưng, có dạng như sau:

$$\frac{J_{m+1}(g_0 a)}{g_0 a J_m(g_0 a)} = \pm \frac{K_{m+1}(g_1 a)}{g_1 a K_m(g_1 a)} \quad (6.18)$$

Hàng dấu ( $\pm$ ) phía trên ứng với mode gọi là mode HE khi thành phần Hz có giá trị áp đảo. Hàng dấu phía dưới ứng với mode EH, khi mà Ez có giá trị áp đảo.

Thường phương trình (6.18) với mỗi giá trị của  $m$  có thể có một số nghiệm. Các nghiệm này được đặc trưng bằng cặp chỉ số là các số nguyên ( $m, n$ ) ký hiệu là  $HE_{mn}$  hoặc  $EH_{mn}$  (ký hiệu chung  $b_{mn}$ ).

Dưới đây ta xét điều kiện của sự truyền đơn mode, nó phải thỏa mãn là mode dẫn vừa phải đảm bảo tập trung chủ yếu cường độ ở trong lõi, tức là cường độ giảm nhanh khi đi ra khỏi tâm lõi tiến về phía lớp vỏ. Một mode có tần số gọi là **tần số ngắt** khi trường của nó không lan sang lớp vỏ bọc.

Tần số ngắt của mode đầu tiên (nghĩa là điều kiện truyền đơn mode) được xác định bằng biểu thức gần đúng của hàm Bessel  $K_m$  (hàm Bessel biến thể) khi  $g_1 a \ll 1$ , nghĩa là

$$K_m(g_1 a) \cong \frac{2^{m-1}}{g_1 a^m} (m-1)! \quad (6.19)$$

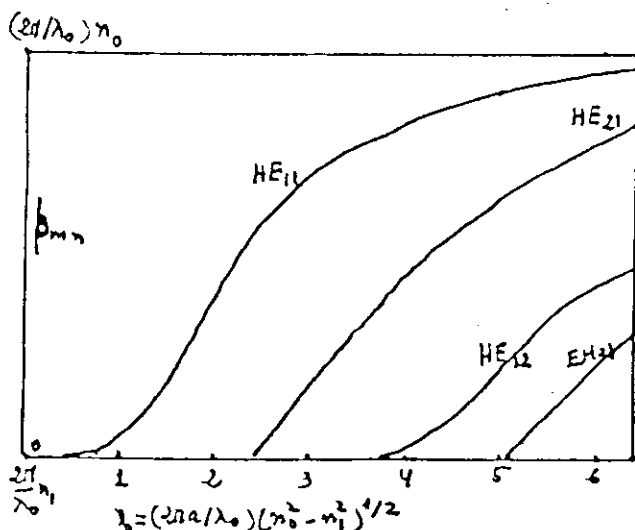
Thay (6.19) vào (6.18), được cho dạng  $HE_{mn}$  (với  $m > 1$ )

$$2(m-1)J_{m-1}(g_0 a) = g_0 a J_m(g_0 a) \quad (6.20)$$

Giải (6.20) có **điều kiện ngắt** là:

$$J_{m-2}(g_0 a) = 0$$

Ở bậc thấp nhất ( $m = 1, n = 1$ ) có một  $HE_{11}$  gọi là một cơ bản. Muốn cho truyền đơn một thì các bậc cao hơn đều không thỏa mãn điều kiện ngắt (6.21), tức là  $J_0(g_0 a) = 0$  và  $g_0 a = 2,405$  là giới hạn cuối cùng của truyền đơn một.



Hình 6.15. Các mode truyền trong sợi quang

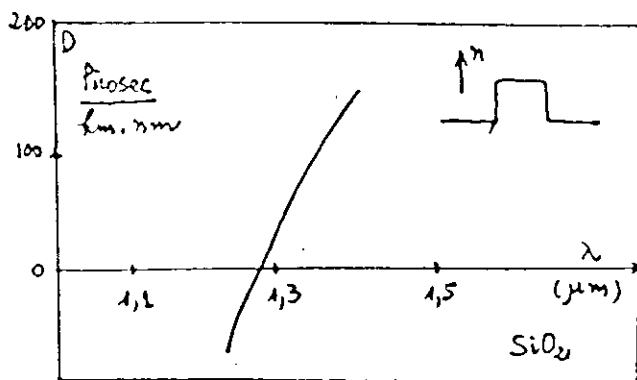
Trên hình vẽ 6.15 có các đồ thị biểu diễn các mode truyền trong sợi quang. Trục ngang biểu thị các giá trị của

tần số chuẩn  $\nu_0 = (2\pi a / \lambda_0) \cdot (n_0^2 - n_1^2)^{(1/2)}$ , trục đứng biểu thị các giá trị của hằng số truyền  $b_{mn}$  của các mode tương ứng với các chỉ số  $(m, n)$ ,  $b_{mn}$  có giá trị thay đổi từ  $(2\pi / \lambda_0)n_1$  đến  $(2\pi / \lambda)n_0$ . Trên hình vẽ 6.15 cũng có các mode mà vectơ điện vuông góc với phương truyền (TE - Transverse Electric) hoặc một vectơ từ trường vuông góc với phương truyền (TM - Transverse Magnetic), chúng ứng với  $HE_{on}$  và  $EH_{on}$ .

Tóm lại có thể nói rằng với một bước sóng bức xạ laser xác định  $\lambda$ , nó sẽ được truyền dưới dạng đơn mode khi giảm đường kính lõi xuống (vào cỡ  $\lambda$ ) hoặc độ chênh tương đối của chiết suất lõi và vỏ bọc  $[(n_0 - n_1) / n_0]$ , hoặc là giảm cả hai.

### 1.3/ Tán sắc

Khi bức xạ laser truyền trong sợi quang còn có hiện tượng có thể gây khó khăn cho sự truyền thông tin là **hiện tượng tán sắc**, nghĩa là vạch phổ của bức xạ laser có bề rộng xác định dẫn đến sự làm méo các xung bức xạ truyền trong sợi quang.



Hình 6.16. Sự phụ thuộc  $D(\lambda)$  trong sợi quang  $SiO_2$  cho chiết suất bậc thang

Hiện tượng tán sắc phụ thuộc vào bản chất của vật liệu. Sự phụ thuộc của chiết suất vào tần số của bức xạ truyền trong môi trường của lõi sợi quang cho bởi biểu thức:

$$n_0^2(\omega) = 1 + \sum_{i=1}^l \frac{B_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (6.22)$$

trong đó  $\omega_i$  là tần số của cực đại thứ  $i$  trong phổ hấp thụ và  $B_i$  là hằng số tương ứng với  $\omega_i$ .

Mặt khác **đặc trưng tán sắc** của lõi sợi quang được xác định bởi thông số  $D(\lambda)$ , cho bởi biểu thức

$$D(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d \lambda^2} \quad (6.23)$$

Đơn vị để đo  $D(\lambda)$ , theo (6.23), thường là picosec/km.nm tức là một xung bức xạ có vạch phổ rộng một nanomét, sau khi truyền 1 Km sẽ bị mở rộng ra một picosec. Thông thường trong thạch anh tinh khiết  $D(\lambda) = 0$  khi  $\lambda \approx 1,27 \mu m$  và ta ký hiệu **bước sóng không có tán sắc** là  $\lambda_D$ . Khi có pha tạp thêm  $GeO_2, P_2O_5, B_2O_3 \dots$  vào  $SiO_2$  thì  $\lambda_D$  sẽ sai lệch với giá trị trên. Như vậy bằng cách pha tạp ta có thể dời  $\lambda_D$  đến bước sóng ứng với suy hao cực tiểu như  $1,55 \mu m$ . Trên hình vẽ 6.16 cho đồ thị biến đổi của  $D(\lambda)$  theo  $\lambda$ , trong sợi quang, bằng  $SiO_2$  tinh khiết có chiết suất bậc thang.

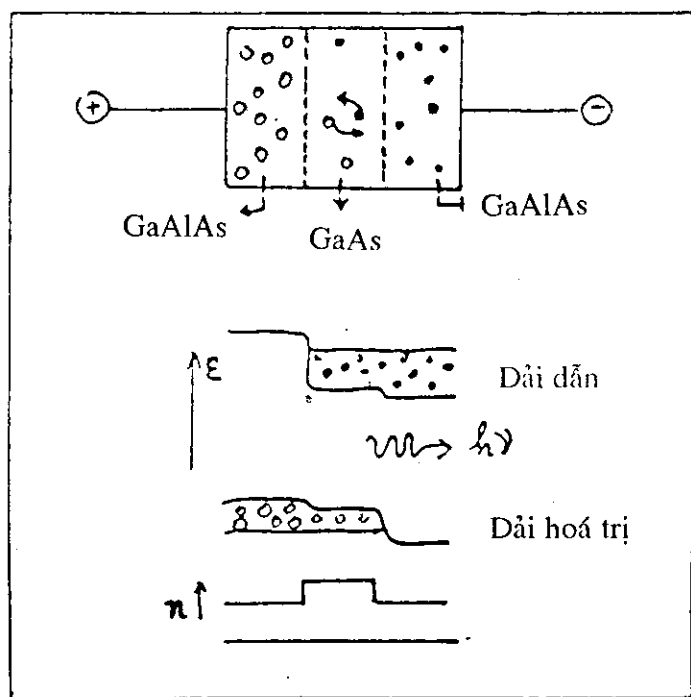
## 2. Những dụng cụ phát, thu bức xạ trong thông tin sợi quang

Để thực hiện truyền thông tin bằng sợi quang, cần có những dụng cụ quang điện tử đặc biệt để phát, thu và xử lý các tín hiệu bức xạ truyền qua sợi quang. Trong các dụng cụ phát bức xạ mang thông tin vào sợi quang thì quan trọng nhất là các điốt phát sáng (Light Emitting Diode - LED)

hoặc các điốt lade (Laser Diode - LD). Các dụng cụ quang điện tử thu bức xạ mang thông tin thường là điốt nhạy quang (Photodiode) và điốt dòng thác (Avalanche diode). Dưới đây trình bày những nguyên tắc cơ bản về hoạt động của chúng cũng như một số đặc tính kỹ thuật.

## 2.1/ Điốt phát sáng LED

Sự phát ra bức xạ của các điốt bán dẫn là kết quả của **sự tái hợp** hạt dẫn điện tử và lỗ. Khi điện tử ở dải dẫn và lỗ ở dải hóa trị tái hợp với nhau sẽ phát ra bức xạ có năng



Hình 6.17. Nguyên lý hoạt động của LED bán dẫn

lượng photon  $\epsilon$  bằng bề rộng của dải cấm ( $h$  - hằng số Planck,  $\nu$  tần số bức xạ

$$h\nu = \epsilon_g$$



$$\text{hay là} \quad \varepsilon_g (eV) = \frac{1,24}{\lambda (\mu m)} \quad (6.24)$$

trong đó  $\varepsilon_g$  là bề rộng dải cấm (tính bằng eV) và  $\lambda$  tính bằng  $\mu m$ .

Trong kết cấu thực tế điốt bán dẫn phát sáng LED được chế tạo bằng phương pháp **nuôi cấy** (epitaxy) nhiều lớp có tính dẫn p, n lần lượt liên tiếp, tạo ra nhiều lớp chuyển p-n. Khi tác dụng một điện thế thuận, tạo ra dòng điện cũng là dòng các hạt dẫn tái hợp ở **vùng hoạt động** sát lớp chuyển. Từ đó phát ra bức xạ ánh sáng. Dạng cụ thể của loại LED thông dụng hiện nay trình bày sơ lược trên hình vẽ (6.17). Nó gồm hai **lớp chuyển p-n dị chất**  $GaAlAs|GaAs|GaAlAs$  khi tác dụng điện thế thuận, các hạt dẫn điện tử và lỗ đến tái hợp ở lớp hoạt tính (GaAs) và phát ra ánh sáng có bước sóng  $\approx 0,85 \mu m$ . Ánh sáng phát ra thuộc vào vùng hồng ngoại và là ánh sáng **phát xạ tự phát**. Nguyên tắc mô tả trên đây của LED ứng dụng với các vật liệu khác sẽ thu được các dụng cụ phát xạ ánh sáng với các bước sóng khác nhau. Bảng 6.2 cho thấy một số vật liệu chính thuộc  $A_3B_5$  để chế tạo LED và bước sóng ánh sáng tương ứng. Ngoài việc ứng dụng trong thông tin sợi quang LED còn được dùng trong rất nhiều lĩnh vực khác như trong các thiết bị đo, điều khiển tự động, các bộ hiển thị vv...

## 2.2/ Lade điốt

Như đã trình bày ở chương V về lade bán dẫn, để điốt có thể phát bức xạ lade thì năng lượng bơm phải tạo được nghịch đảo mật độ và các tổn hao xảy ra trong vật liệu phải được bù lại. Như vậy dòng điện qua một lade điốt cụ thể phải vượt qua một giá trị ngưỡng nào đó  $I_c$  thì bức xạ lade mới có thể được phát ra. Nếu gọi A là tiết diện ngang của lade điốt (cùng hoạt tính) thì mật độ dòng ngưỡng cho bởi

biểu thức

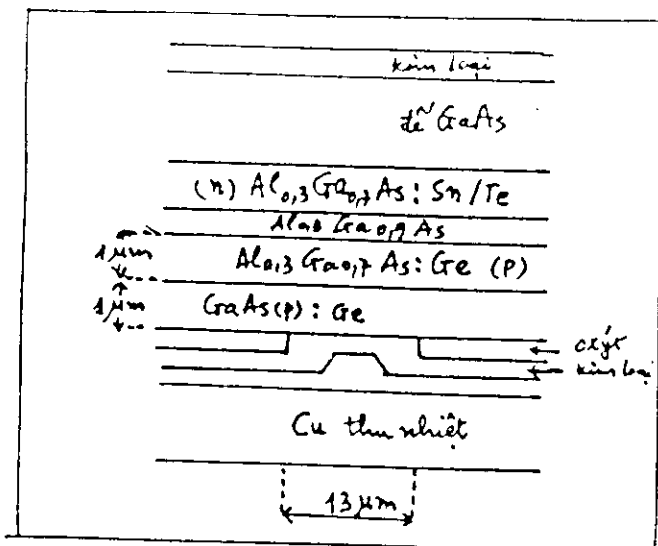
$$J_c = \frac{I_c}{A} = \frac{g_c}{\beta} = \frac{1}{\beta} \left[ \alpha + \frac{1}{2L} \ln \left( \frac{1}{r_1 r_2} \right) \right] \quad (6.25)$$

trong đó  $J_c$  là mật độ dòng ngưỡng,  $g_c$  là độ **tăng ích quang** (optical gain) **ngưỡng** đo số photon sinh ra do một photon cảm ứng ở trạng thái tới ngưỡng,  $\beta$  là một hệ số,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ của vật liệu vùng hoạt tính,  $L$  là chiều dài của kênh phát lade (khoảng  $400 \div 800 \mu m$ );  $r_1, r_2$  là hệ số phản xạ của các mặt đầu và mặt cuối của kênh phát lade (như gương cộng hưởng, chúng thường có giá trị khoảng 0,3 và ứng với mặt tinh thể (110)).

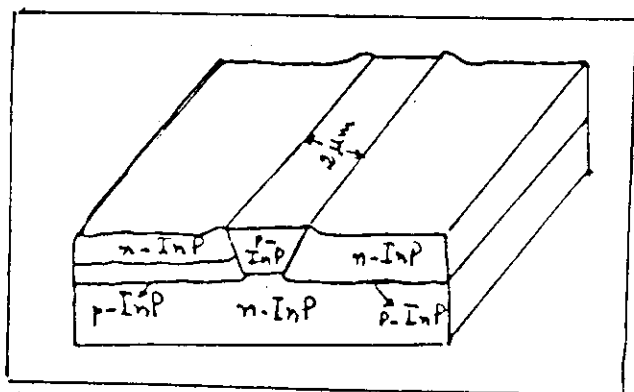
Bảng 6.2

Vật liệu V. L. đế	Vùng ánh sáng ứng dụng
GaAs/AlGaAs	Viễn thông, đĩa quang ...
InP/InGaAsP	LED hồng ngoại Lade ( $1 \div 1,6 \mu m$ )
InGaAlAs/InGaAs	Điốt thu quang $1,67 \div 2,4 \mu m$
InGaAs/InP	$1 \div 1,67 \mu m$ điốt thu quang
InAlAs/InP	Lade $1 \div 1,25 \mu m$
GaP/GaP	LED $0,5 \div 0,7 \mu m$
AlGaAs/GaAs	LED, Lade $0,67 \div 0,98 \mu m$
GaAs/GaAs	LED, Lade $0,85 \mu m$
ZnSe/ZnSe	Lade $0,4 \div 0,6 \mu m$

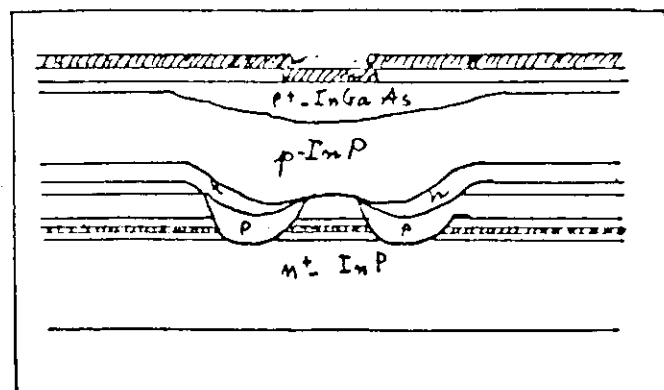
Các lade điốt có tính ưu việt cao hơn hẳn các điốt phát sáng LED, chúng có dải tần rộng  $1,3 \div 1,67 \mu m$ , vạch phổ rất hẹp ( $< 3nm$ ) trong khi bức xạ của các LED có vạch phổ



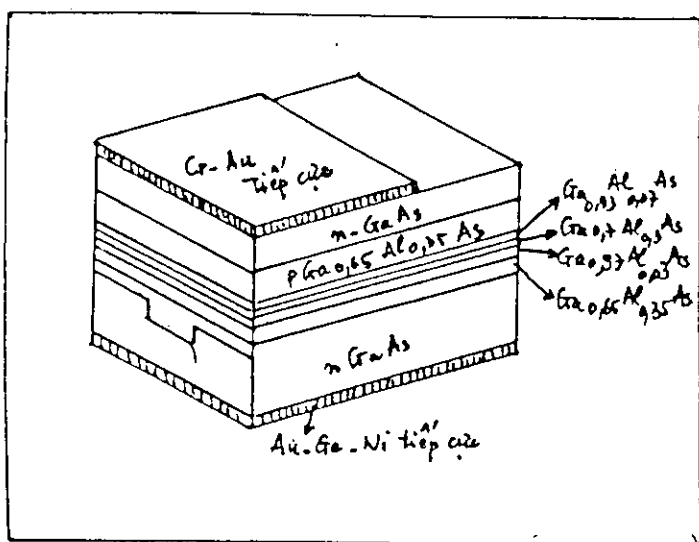
Hình 6.18a. Lade điốt có dải oxít đơn giản  
(Diode Heterostruoture - DH)



Hình 6.18b. Lade có lớp chuyển dị chất ngầm  
(Buried Heterostruoture Laser - BH)



Hình 6.18c. Lade có 2 kênh phẳng ngầm (Double channel buried Heterostructure - DCPBH)



Hình 6.18d. Lade có phân bố phản hồi (Distributed Feedback - DF)

khoảng  $75 \div 100 \text{ nm}$ . Nhờ đặc điểm trên của lade điốt thông tin sợi quang được phát triển hết sức nhanh.

Các lade điốt còn được dùng hết sức rộng rãi trong công nghệ nghe nhìn với các đĩa compact và trong hàng loạt các lĩnh vực khác (y tế, đo lường, điều khiển v.v...).

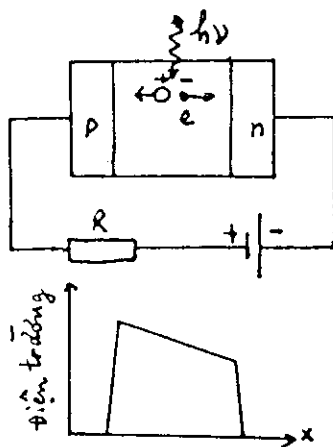
Trên các hình 6.18a, b, c, d trình bày sơ lược kết cấu các lớp của các lade điốt bán dẫn thường dùng hiện nay.

### 2.3. Điốt quang (Photodiode)

Dụng cụ bán dẫn nhạy quang dùng để thu các tín hiệu truyền qua sợi quang thường là **điốt quang** bán dẫn. Có hai loại: **điốt quang loại PIN** và **điốt quang loại thác lũ** (Avalanche Photodiode - APD).

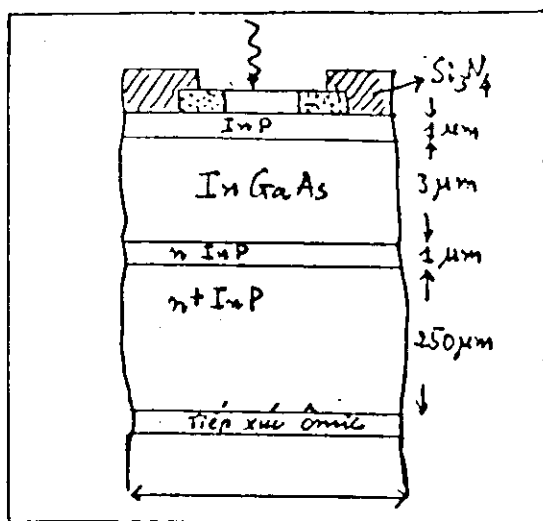
#### a) Điốt quang loại PIN

Để thu các tín hiệu bức xạ thường dùng lớp chuyển  $p-n$  phân cực ngược trong các điốt bán dẫn. Nếu bức xạ có năng lượng bằng hoặc lớn hơn bề rộng dải cấm của bán dẫn thì photon sẽ bị hấp thụ để sinh ra cặp lỗ - điện tử. Các cặp

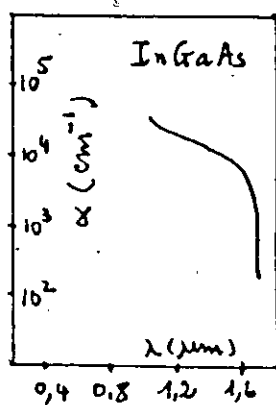


Hình 6.19. Nguyên lý điốt quang loại PIN

lỗ, điện tử này được sinh ra trong vùng nghèo hạt dẫn nên bị tách ra và kéo về hai phía dưới tác dụng của trường phân cực tại lớp chuyển (hình vẽ 6.19).



Hình 6.20a. Sơ đồ cấu trúc điốt PIN (n) InP-I nGaAs (i)-InP(p)



Hình 6.20b. Hệ số hấp thụ  $\alpha(\lambda)$  của InGaAs

Để tránh hiện tượng hấp thụ photon ngoài vùng nghèo và các cặp lỗ - điện tử không bị dịch nhanh về hai phía, làm giảm hiệu suất lượng tử, người ta tạo ra trong lớp chuyển một lớp thứ ba pha tạp rất yếu (hầu như là chất bán dẫn tinh khiết, chưa bị pha tạp - Intrinsic semiconductor) xen kẽ giữa lớp bán dẫn loại P và lớp bán dẫn loại n. Như vậy sẽ làm cho lớp nghèo được mở rộng và tác động lên mọi cặp lỗ - điện tử. Do cấu trúc ba lớp như trên nên loại điốt quang này gọi là **điốt quang loại PIN**. Chúng được chế tạo trên cơ sở hợp chất bán dẫn  $A_3B_5$  loại tác động nhanh như GaAs (pha tạp In, P...). Thời gian đáp ứng có thể từ  $30 \div 50$  picosec ứng với bề rộng dải thông khoảng  $3 \div 5$  GHz (có điốt quang loại PIN đạt tới bề rộng dải thông 70 GHz).

Hiệu suất lượng tử của điốt PIN cho bởi biểu thức

Số cặp lỗ - điện tử sinh ra trong một đơn vị thời gian

$$\eta = \frac{\text{Số cặp lỗ - điện tử sinh ra}}{\text{Số photon chiếu vào}}$$

Số photon chiếu vào trong một đơn vị thời gian

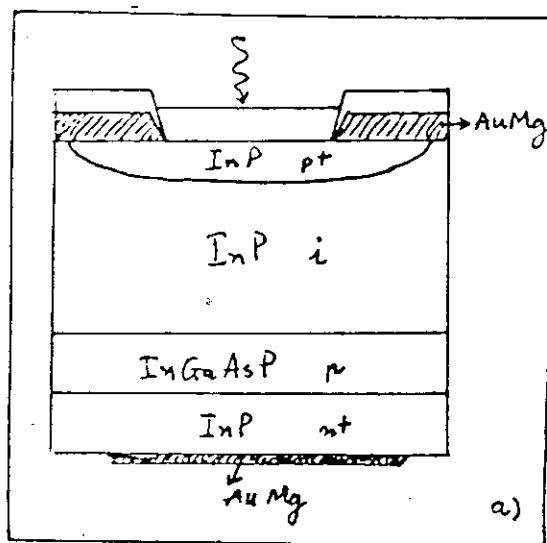
trong đó  $\eta$  gọi là hiệu suất lượng tử của điốt PIN, nó luôn  $< 1$  vì có một số photon chiếu ra ngoài vùng nghèo và không được hấp thụ để tạo ra cặp lỗ - điện tử. Sự phụ thuộc của  $\eta$  vào năng lượng photon (bước sóng bức xạ) thông qua hệ số hấp thụ  $\alpha(\lambda)$ . Nếu gọi  $P_i$  là công suất bức xạ tới (vùng nghèo), số không được hấp thụ là  $P_i \exp[-\alpha(\lambda)\delta]$  với  $\delta$  là chiều sâu thâm nhập của photon, khi đó công suất được hấp thụ bằng  $[1 - \exp(-\alpha(\lambda)\delta)] \cdot P_i$  thay vào trên ta có

$$\eta = 1 - \exp[-(\alpha(\lambda)\delta)] \quad (6.26)$$

Từ (6.26) thấy  $\eta$  biến thiên từ 0 (nếu  $\alpha = 0$ ) đến 1 (khi  $\delta \gg 1$ ). Hình vẽ 6.20 cho sơ đồ của điốt PIN InP - InGaAs - InP và đồ thị cho  $\alpha(\lambda)$  của InGaAs.

### b) Điốt quang loại APD

Điốt ADP có cơ chế hoạt động giống như điốt PIN, chỉ khác ở chỗ là ngoài lớp (i) còn thêm lớp thứ 4. Các hạt dẫn được tăng tốc trong lớp thứ 4 này tới năng lượng có thể ion hóa và tạo ra **dòng thác lũ**. Như vậy độ tăng ích dòng quang điện tử rất lớn, sau đó mới được khuếch đại ở bộ tiền khuếch đại tại đầu ra của điốt. Hiện tượng **tự khuếch đại** trong điốt APD có thể dẫn đến sự **đánh thủng điốt** nếu không hạn chế dòng dẫn. Muốn vậy phải giữ cho thế tác động luôn luôn nhỏ hơn khoảng 10% mức có thể gây ra dòng đánh thủng.



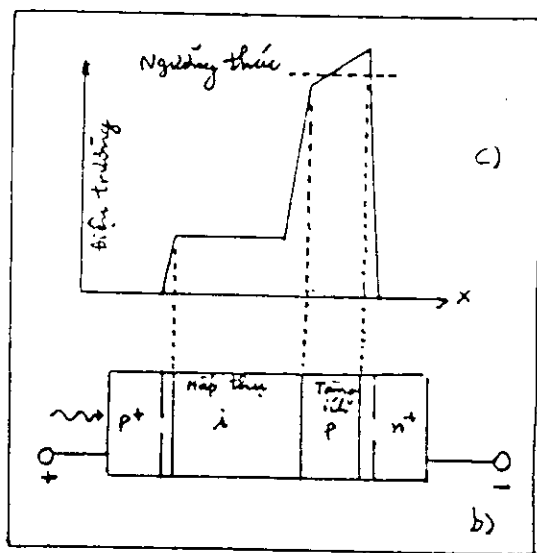
Hình 6.21. Điốt quang APD a) Cấu trúc các lớp bán dẫn

Với các điốt quang còn dùng đại lượng **suất ứng đáp** (responsivity)  $\mathfrak{R}$  để đặc trưng độ nhạy quang, nó liên hệ với hiệu suất lượng tử bằng biểu thức



$$\Re \frac{h\nu}{e} = \eta \quad (6.27)$$

Suất ứng đáp  $\Re$ , theo 6.27, trong hệ đơn vị SI, đo bằng đơn vị ampe/oát (A/W).



Hình 6.21. Điốt quang APD b) Sơ đồ nối dòng

c) Phân bố điện trường trong các lớp

Trong điốt APD thì suất ứng đáp lại phụ thuộc vào thời gian theo độ tăng ích về dòng (số hạt dẫn sinh ra do một photon hấp thụ). Độ tăng ích về dòng  $M$  (+) tức thời có thể thẳng giáng xung quanh một giá trị trung bình xác định (giá trị này thường có giá trị từ 30 đến 100). Vậy có thể viết suất ứng đáp lúc  $t$  bằng

$$\Re(t) = kM(t) \quad (6.28)$$

$k$  là hệ số, nó bằng suất ứng đáp khi  $M$  bằng đơn vị.

Từ (6.28) có thể viết biểu thức của dòng điốt APD trung bình

$$I_{APD} = k\overline{MP}_i \quad (6.29)$$

trong đó  $\overline{M}$  là giá trị trung bình của  $M(t)$ . Một dạng cụ thể của cấu trúc điốt APD làm việc với  $\lambda$  từ  $1,3\mu\text{m}$  ÷  $1,55\mu\text{m}$  cho trên hình vẽ 6.21 a-c.

c) *Tiếng ồn, độ bit sai (bit error rate - BER) trong các dụng cụ thu quang điện tử*

Do bản chất lượng tử của các photon và chuyển động nhiệt của các điện tử, chuyển động của chúng chứa nhiều yếu tố ngẫu nhiên, do đó gây ra tiếng ồn trong các bộ thu quang điện tử. Như trên đã nói, có thể tách ra thành **tiếng ồn quang** và **tiếng ồn nhiệt**. Các dòng photon khi bắn vào các dụng cụ thu quang điện tử, do tính phân bố ngẫu nhiên luôn gây ra tiếng ồn gọi là **tiếng ồn quang** (còn gọi là **tiếng ồn bắn** - shot noise - là vì số photon bắn vào có số lượng thay đổi ngẫu nhiên). Tiếng ồn quang của các dụng cụ thu quang điện tử phụ thuộc phức tạp vào kết cấu, đặc tính của vật liệu và dải thông, nói chung tiếng ồn quang tăng lên theo dải thông (bandwidth).

**Tiếng ồn nhiệt** là do chuyển động nhiệt mang tính ngẫu nhiên của các hạt dẫn. Nói chung tiếng ồn nhiệt cũng tăng lên theo dải thông và nhiệt độ hoạt động của dụng cụ.

Tiếng ồn đóng vai trò rất quan trọng trong việc hoàn thiện tính năng của các dụng cụ thu quang điện tử. Đó là một chuyên đề lớn của điện tử học lượng tử.

Trong thông tin liên lạc số hóa hiện đại, các tín hiệu được mã hóa thành các xung để truyền đi, tới các dụng cụ thu, ta thu được một dãy các xung. Khi dòng điện nhỏ hơn một giá trị nào đó (hoặc rất nhỏ) ta gọi là xung "0", còn khi dòng lớn hơn một giá trị nào đó hoặc sát với một mức quy định ta gọi là xung "1". Như vậy dòng thông tin truyền đi thể hiện bằng các dãy xung (0, 1), ta gọi là các bit (binary

digit) bit được gọi là đơn vị cơ bản của thông tin truyền đi. Trong khi truyền như vậy có khi xảy ra dạng sai như sau: khi truyền là xung "0" nhưng khi thu lại thành ra "1", như vậy sai một bit, hoặc sai ngược lại. Để đặc trưng độ tin cậy của một kênh thông tin người ta dùng đại lượng **độ bit sai** BER được định nghĩa như sau:

$$BER = p(1)p(1 \rightarrow 0) + p(0)p(0 \rightarrow 1) \quad (6.30)$$

trong đó  $p(0), p(1)$  là xác suất từ gốc gửi đi xung "0" hoặc xung "1";  $p(1 \rightarrow 0)$  là xác suất khi gửi đi xung "1" mà ở nơi nhận thành ra xung "0";  $p(0 \rightarrow 1)$  là xác suất khi gửi đi xung "0" và ở nơi nhận thành ra xung "1".

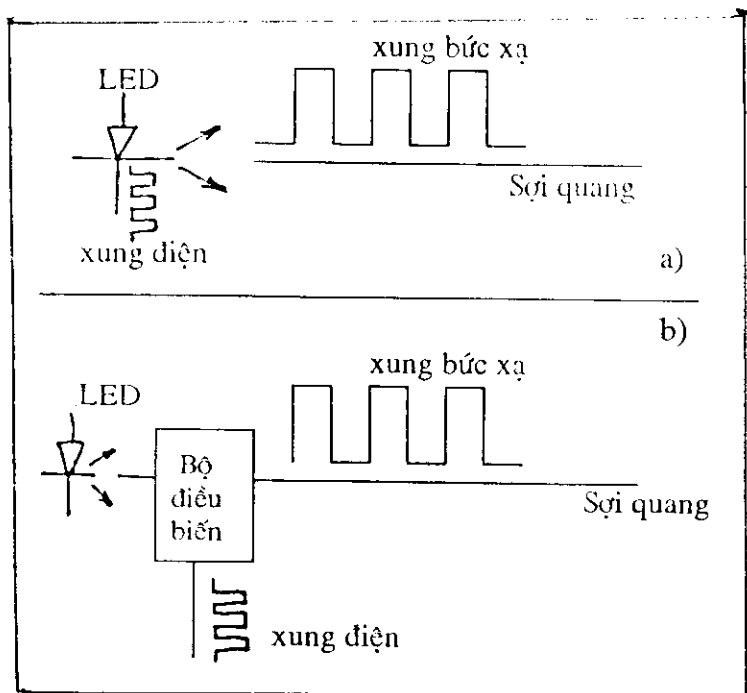
BER của một kênh thông tin phụ thuộc vào chất lượng của toàn bộ các thiết bị tham gia. Muốn tăng độ tin cậy, tức là giảm BER phải đặc biệt chú ý đến việc giảm tiếng ồn, các can nhiễu và mọi loại gây méo tín hiệu.

Độ tin cậy của các hệ thống tin hiện đại thường phải đạt BER thấp hơn  $10^{-9}$ .

## **2.4/ Nguyên tắc điều biến quang**

Bức xạ của các LED hoặc lade điôt phát vào sợi quang đóng vai trò sóng mang. Muốn đưa thông tin vào các sóng mang đó để truyền đi xa thì phải điều biến chúng, gọi là **điều biến quang**.

Điều biến quang trong thời kỳ đầu thực hiện bằng cách dùng xung điện của tín hiệu cần truyền cho tác động trực tiếp vào mạch điện làm việc của LED hoặc lade, qua đó làm điều biến ánh sáng mà chúng phát ra. Cách làm đó có nhược điểm lớn là gây tác động mất ổn định chế độ làm việc của nguồn phát bức xạ mang. Bởi vậy ngày nay chuyển sang điều biến ngoài. Như vậy bức xạ mà nguồn phát phóng ra, trước khi truyền vào sợi quang phải qua một hệ điều biến, như trình bày trên hình vẽ 6.22. Có ba cách điều biến



Hình 6.22. a) Điều kiện trực tiếp

b) Điều biến ngoài

quang: điều biên, điều pha và điều tần.

Trong phương pháp điều biên (còn gọi khóa dịch biên độ - Amplitude shift keyed, ASK) thì tín hiệu quang truyền đi có dạng

$$E(t) = |A(t)| \cos(2\pi\nu t + t) \quad (6.31)$$

trong đó biên  $|A(t)|$  mang thông tin bằng cách lấy giá trị "0" hoặc "1" trong chu kỳ của một bit. Nếu truyền theo điều biến ADK đa mức thì  $A(t)$  có thể lấy nhiều giá trị trong một chu kỳ bit.

Bộ điều biến được dùng hiện nay gồm nhiều loại, bán dẫn, điện môi v.v... Một trong các loại đó là **kênh dẫn quang** bằng  $LiNbO_3$  có khuếch tán Ti. Kênh dẫn quang này có thể, dưới tác dụng của **hiệu ứng điện - quang**, đóng mở

để tạo ra các xung bức xạ tương ứng với các xung điện mang tín hiệu.

Trong phương pháp **điều pha** (còn gọi là khoá dịch pha - PSK phase shift keyed) tín hiệu bức xạ được truyền đi có dạng

$$E(t) = |A| \cos\{2\pi\nu t + \varphi(t)\} \quad (6.32)$$

trong đó biên  $|A|$  giữ không đổi, còn pha  $\varphi$  lấy hai giá trị "0" hoặc " $\pi$ " trong một chu kỳ bit. Bộ điều biến ngoài ở đây cũng có thể dùng kênh dẫn quang  $LiNbO_3$  có pha tạp Ti.

Trong phương pháp **điều tần** (còn gọi là khoá dịch tần - FSK: Frequency shift keying), bức xạ truyền có dạng

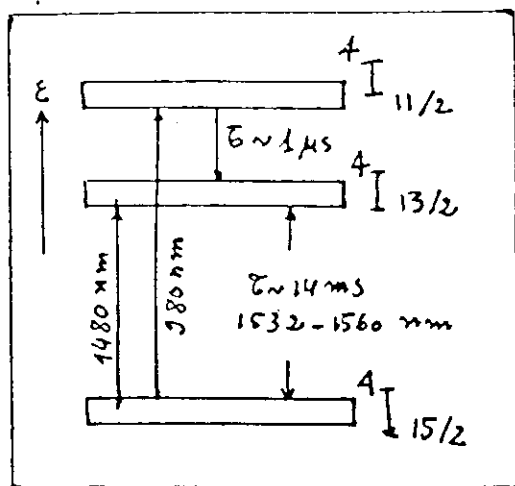
$$E(t) = |A| \cos\{2\pi(\nu \pm \delta)t + \varphi\} \quad (6.33)$$

trong đó biên độ  $|A|$  pha  $\varphi$  không đổi, tần số sẽ tăng lên  $+\delta$  hoặc giảm đi  $-\delta$  ứng với giá trị "0" hoặc "1" trong một chu kỳ bit. Từ (6.33) ta cũng có thể thấy  $E(t) = |A| \cos\{2\pi\nu t + (\varphi + 2\pi\delta t)\}$  giống như (6.32), vậy bộ điều biến ngoài dùng cho PSK cũng có thể dùng cho FSK.

### 3. Khuếch đại quang và kỹ thuật quang tích hợp (Integrated Optics)

#### 3.1. Khuếch đại quang

Trong kỹ thuật truyền thông tin, bằng sợi quang, dù có giảm độ suy hao xuống rất thấp, trên khoảng đường dài tín hiệu vẫn giảm xuống mức mà muốn truyền tiếp tục thì phải phục hồi lại bằng các **bộ phục hồi** (repeater). Các bộ phục hồi này phải được cung cấp năng lượng điện. Vấn đề này không khó khăn khi cáp quang đi trên đất liền; nhưng với các cáp quang đi qua đại dương thì phải có dây dẫn kim loại và các nguồn điện để cung cấp năng lượng cho các bộ phục hồi làm cho hệ thống trở nên phức tạp và tốn kém.



Hình 6.23. Sơ đồ năng lượng của các ion  $Er^{3+}$  trong sợi quang

Người ta đã nghiên cứu thay các bộ phục hồi bằng các **khuếch đại quang**, nghĩa là sau một khoảng truyền xác định tín hiệu lại truyền qua một bộ **khuếch đại quang** không cần dùng năng lượng điện. Hiện đã có nhiều loại khuếch đại quang bắt đầu được sử dụng, dưới đây chỉ nói về loại sợi quang khuếch đại có pha tạp Erbi. Trong sợi quang có pha tạp Erbi các ion  $Er^{3+}$  tạo ra các mức như trình bày trên hình 6.23.

Thường dùng bức xạ bơm có bước sóng 980 nm để tạo nghịch đảo mật độ giữa các mức  $4I_{13/2}$  và  $4I_{15/2}$  với thời gian sống cỡ 14 msec. Bề rộng phổ của vạch 1536 nm rất hẹp nên pha tạp ngoài Er các ion khác ( $Al_2O_3$ ) có thể làm cho vạch phổ này rộng ra và thực hiện được sợi khuếch đại quang pha tạp Er (Erbium - Doped Fiber Amplifier - EDFA). Cùng với  $Al_2O_3$  pha tạp  $Er^{3+}$  với hàm lượng 1000 ppm. Có thể đạt độ tăng ích với loại sợi khuếch đại quang EDFA đến 23 dB với bề rộng dải tần 35 nm với sợi dài 1m được bơm bởi bức xạ 950 nm với công suất bơm

17,8 dBm. Độ tăng ích cực đại là 31,5 dB với bước sóng 1532 nm. Độ tăng ích bão hòa khi công suất bơm 31,8 dBm (1,5W).

### **3.2. Sơ lược về kỹ thuật quang tích hợp**

Từ khi phát triển kỹ thuật vi điện tử, nhất là từ khi sợi quang được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ thông tin, đã xuất hiện các ý tưởng về kỹ thuật **quang tích hợp**. Điều này có nguyên nhân kỹ thuật là trên đường truyền thì photon được sử dụng để truyền tải thông tin, nhưng ở phần xử lý (thu, điều biến khuếch đại, phân kênh, chuyển kênh v.v...) thì chủ yếu dùng điện tử. Bởi vậy cần phải có các bộ phận chuyển đổi điện tử  $\leftrightarrow$  photon (quang điện tử). Điều này hiển nhiên dẫn đến sự giảm tốc độ, tăng suy hao, tăng nhiễu v.v... và làm giảm hiệu quả. Ý tưởng về quang tích hợp là tích hợp trên một tấm mạch (chip) các phần tử xử lý thông tin, chủ yếu dùng photon. Công nghệ chế tạo các tấm mạch như vậy cũng giống như đối với kỹ thuật vi điện tử, được thực hiện đồng thời theo từng lớp. Ngoài ra việc sử dụng photon có ưu điểm lớn so với điện tử là tốc độ cao hơn nhiều mặc dầu việc dùng trường điện từ để điều khiển dòng photon thì phức tạp hơn đối với dòng điện tử. Khi phần lớn các khâu của công nghệ thông tin đều sử dụng photon (đã có ý tưởng gọi ngành kỹ thuật này là **kỹ thuật quang tử** - photonics, việc tích hợp giữa truyền dẫn, xử lý, lưu trữ thông tin v. v... sẽ thực sự tạo ra một bước đột biến mới của lĩnh vực này và do đó ảnh hưởng đến nhiều ngành kinh tế - xã hội.

Trong thời gian qua, theo hướng nói trên, nhiều kết quả nghiên cứu quan trọng đã được đưa vào ứng dụng, ví dụ: các cấu trúc dẫn quang phức tạp (Waveguide structure), các bộ thu dẫn quang hai chiều, các khuếch đại quang, các

bộ lọc quang cộng hưởng nhiều kênh, các bộ điều biến âm - quang và điện - quang v.v...

Cũng trong thời gian trên nhiều loại vật liệu đã được phát hiện đáp ứng các yêu cầu của kỹ thuật quang tích hợp. Đó là các loại bán dẫn và bán dẫn hợp chất như GaAs, InP, InGaAsP, GaAlAs, ...; một số điện môi như thủy tinh thạch anh  $\text{SiO}_2$  (có pha tạp chất:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Er...)  $\text{LiNbO}_3$  (pha tạp Ti, ...); một số polime như polycarbonat, các loại polyethylene làm sợi quang và cáp quang...

Nhìn một cách tổng quát, quang tích hợp là một kỹ thuật rất có triển vọng. Tuy nhiên cho đến nay vẫn chưa xuất hiện phần tử có vai trò cơ bản của kỹ thuật đó (giống như các mạch IC đối với kỹ thuật điện tử bán dẫn).

Chắc chắn rằng nếu có xuất hiện trong tương lai kỹ thuật quang tử (photonics) thì vẫn song song tồn tại kỹ thuật điện tử (electronics), nhất là trong các lĩnh vực quan trọng của công nghệ thông tin như mạng dữ liệu - máy tính đa nhiệm (B - ISDN).

### ***Tài liệu tham khảo***

[1] Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices, Optoelectronic Devices, J. Kanicki Editor, Artech 1995.

[2] R. Marz, Integrated Optics, Artech, 1995.

[3] Báo cáo Hội nghị quốc tế APPSITT, 13 - 14 tháng 3, 1997, ĐH Bách Khoa Hà Nội - Appsitt Proceedings 13 - 15 March 1997, Hanoi Technology University.



# MỤC LỤC

	Trang
<b>Lời nói đầu</b>	5
<b>Chương I. <i>Cấu trúc vật rắn</i></b>	7
I. Cấu trúc tinh thể của vật rắn	8
II. Liên kết giữa các nguyên tử và phân tử trong vật rắn	13
III. Cấu trúc của các chất	33
IV. Cấu trúc vô định hình	39
<b>Chương II. <i>Các phương pháp nghiên cứu         cấu trúc vật rắn</i></b>	56
I. Các phương pháp nhiễu xạ	59
II. Nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp hiển vi	69
III. Một số phương pháp phân tích bề mặt	85
<b>Chương III. <i>Cấu trúc dải năng lượng điện tử         trong chất rắn vô định hình</i></b>	98
I. Lý thuyết cấu trúc dải năng lượng điện tử trong tinh thể. Trường tự hợp	98
II. Lý thuyết cấu trúc dải năng lượng điện tử trong chuẩn tinh thể	105
III. Phương pháp biến phân để xác định cấu trúc của năng lượng điện tử trong chất rắn vô định hình	109
IV. Mẫu Anderson, Mott	113
V. Dải năng lượng phonon trong chất rắn vô định hình	121
VI. Một số hiện tượng động (vận chuyển) trong chất rắn vô định hình	125
VII. Chuyển pha cách điện - dẫn điện (hoặc phi kim loại - kim loại) trong chất rắn vô định hình	130

VIII. Thủy tinh kim loại và thủy tinh spin	132
<b>Chương IV. Bán dẫn vô định hình (VDH)</b>	137
I. Bán dẫn vô định hình: công nghệ chế tạo, cấu trúc và phân loại	137
II. Cấu trúc dải năng lượng và độ dẫn của bán dẫn vô định hình. Hiệu ứng đảo mạch và nhớ	142
III. Tính chất quang học của bán dẫn vô định hình	157
IV. Silic vô định hình và thủy tinh Chalcogenide	163
V. Siêu mạng bán dẫn	173
<b>Chương V. Chất rắn dùng làm máy phát lượng tử (MPLT)</b>	182
I. Lý thuyết Einstein (Anhxtanh) về phát xạ và hấp thụ của hệ nguyên tử	182
II. Lý thuyết về hấp thụ và bức xạ cảm ứng	186
III. Nguyên lý hoạt động của máy phát lượng tử	191
IV. Máy phát lượng tử Made	194
V. Máy phát lượng tử Lade	200
<b>Chương VI. Sợi quang và ứng dụng trong viễn thông</b>	222
I. Sợi quang: tính chất, phân loại và công nghệ chế tạo	222
II. Ứng dụng của sợi quang trong viễn thông	237

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

**NHÀ XUẤT BẢN LAO ĐỘNG - HÀ NỘI 1998**

---

*Chịu trách nhiệm xuất bản:* **MAI THANH**

*Phụ trách bản thảo:* **TRẦN DŨNG**

*Biên tập:* **HỒNG HẠNH**

*Bìa và trình bày:* **NGUYỄN THỊ HÒA**

*Sửa bản in:* **ỦY BAN KHOA HỌC, CÔNG  
NGHỆ VÀ MÔI TRƯỜNG**

---

*In 500 cuốn khổ 14,5 x 20,5 cm tại Xưởng in Giao thông Vận tải. Giấy*

*Giấy phép xuất bản số 54-1076/CXB ngày 29.11.1996.*

*In xong và nộp lưu chiểu quý 4-1998.*

