

CHƯƠNG 2. CẤU TRÚC TINH THỂ²

Crystal structure

Giảng viên: Nguyễn Đức Cường

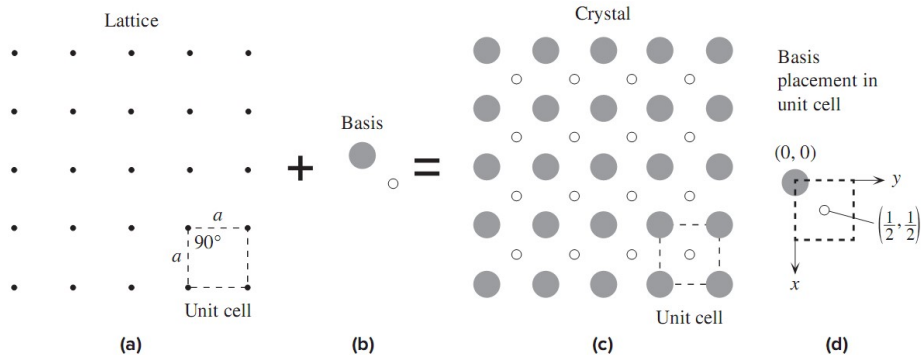
Trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN

Email: cuongnd@vnu.edu.vn

Ngày 8 tháng 9 năm 2021

1 CHƯƠNG 2. CẤU TRÚC TINH THỂ²

Cấu trúc tinh thể là gì?



(a) Một mạng (lattice) vuông đơn giản.

(b) Một cơ sở (basis) gồm hai nguyên tử.

(c) Tinh thể (crystal) = Mạng + Cơ sở.

(d) Sự tịnh tiến của các nguyên tử cơ sở trong một ô đơn vị (unit cell) trong tinh thể.

Khái niệm (1)

- **Cấu trúc tinh thể (crystal structure)** là một sự sắp xếp đặc biệt của các nguyên tử trong tinh thể. Một cấu trúc tinh thể gồm có một ô đơn vị và rất nhiều các nguyên tử sắp xếp theo một cách đặc biệt; vị trí của chúng được lặp lại một cách tuần hoàn trong không gian ba chiều. Kích thước của ô đơn vị theo các chiều khác nhau được gọi là các thông số mạng hay hằng số mạng. Tùy thuộc vào tính chất đối xứng của ô đơn vị mà tinh thể đó thuộc vào một trong các nhóm không gian khác nhau. Cấu trúc và đối xứng của tinh thể có vai trò rất quan trọng với các tính chất liên kết, tính chất điện, tính chất quang,... của tinh thể.
- Khi một chất rắn hình thành dưới dạng một cấu trúc tinh thể nhất định, có thể xác định được chính xác **cấu trúc vùng năng lượng (band structure)** của nó. Cấu trúc tinh thể mà chất rắn nhận được phụ thuộc vào số lượng điện tử hóa trị và một số yếu tố khác, tuân theo nguyên lý cực tiểu năng lượng. Một số chất rắn có thể tồn tại ở nhiều pha khác nhau, ví dụ các-bon có thể hình thành:
 - Cấu trúc tinh thể cách điện tốt với độ rộng vùng cấm lớn như kim cương khi cả 4 điện tử hóa trị đều tham gia vào liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử các-bon xung quanh nó.
 - Cấu trúc tinh thể bán kim loại dạng graphit khi chỉ có 3 điện tử hóa trị tham gia vào liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử các-bon xung quanh nó, còn lại 1 điện tử được liên kết lỏng lẻo với các mặt phẳng nguyên tử các-bon khác và tương đối linh động.

Khái niệm (2)

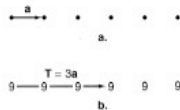
- Các thành phần của cấu trúc tinh thể:
 - Cơ sở (basis): nhóm nguyên tử
 - Nút (point): được gắn bởi một cơ sở
 - Mạng (lattice): tập hợp các nút
- Véc-tơ tịnh tiến:
 - Mạng trong không gian 3D được định nghĩa bởi bộ ba véc-tơ tịnh tiến \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .
 - Mọi nút của mạng đều có thể xác định từ một nút bất kì \vec{r}

$$\vec{r'} = \vec{r} + n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$$

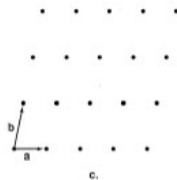
- Tập hợp các điểm $\vec{r'}$ xây dựng nên mạng.

Periodicity

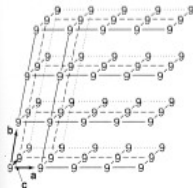
1D



2D



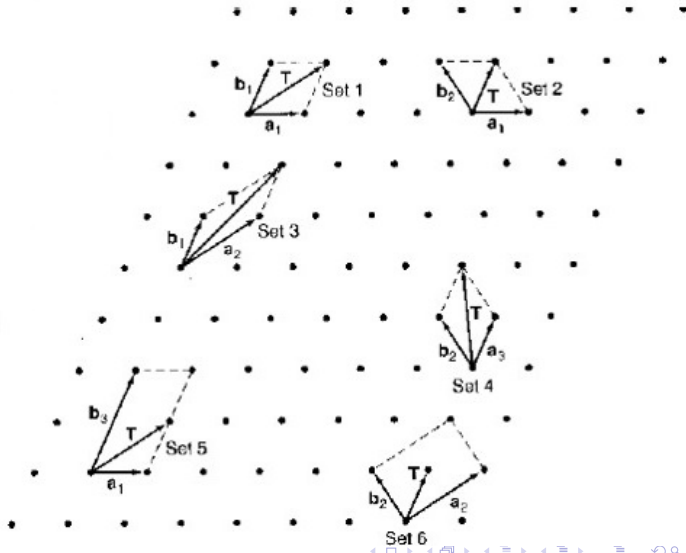
3D



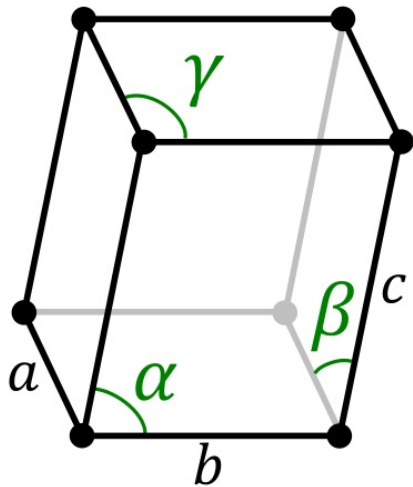
Các lựa chọn ô mạng đơn vị

- Ô mạng đơn vị có thể sử dụng để xây dựng toàn bộ tinh thể.
- Việc lựa chọn ô mạng đơn vị là **không duy nhất**.
- Khoảng cách nhỏ nhất giữa hai nút mạng được gọi là hằng số mạng.

Trong hình bên, ô mạng nào không phải là đơn vị?



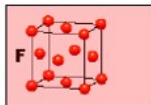
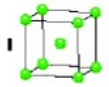
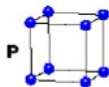
Phân loại mạng tinh thể² (Bravais)



Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

CUBIC

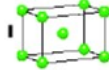
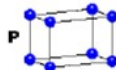
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



!

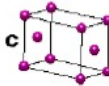
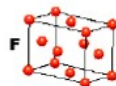
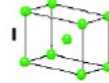
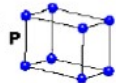
TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



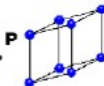
HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



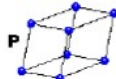
MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

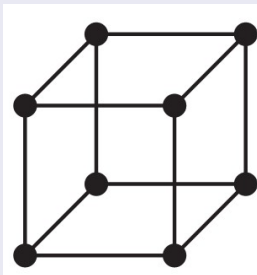
Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

Hệ lập phương (cubic)

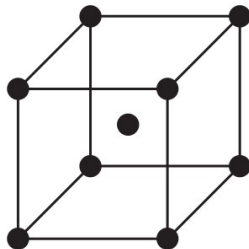
$$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Kim loại: Al, Cu, Fe, Pb, ...

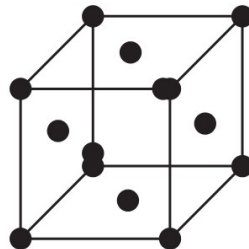
Vật liệu gốm và bán dẫn: NaCl, CsCl, LiF, Si, GaAs, ...



Mạng lập phương đơn giản (sc, simple cubic)



Mạng lập phương tâm khối (bcc, body-centered cubic)



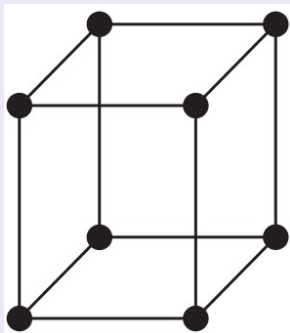
Mạng lập phương tâm mặt (fcc, face-centered cubic)

Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

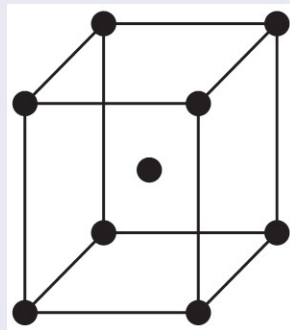
Hệ tứ giác (tetragonal)

$$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Vật liệu: In, Sn, BaTiO₃, TiO₂, ...



Mạng tứ giác đơn giản



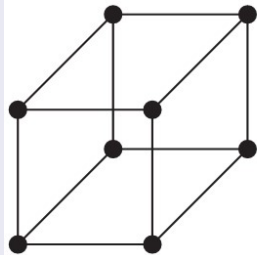
Mạng tứ giác tâm khối

Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

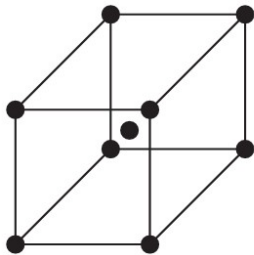
Hệ trục thoi (orthorhombic)

$$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

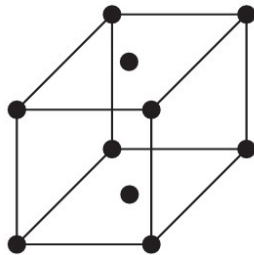
Vật liệu: S, U, PI, Ga (<30 °C), I, Fe₃C, Na₂SO₄



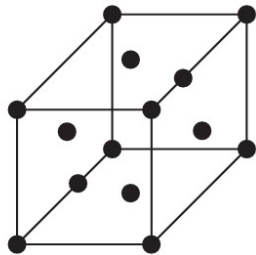
Mạng trục thoi đơn giản



Mạng trục thoi tâm khối



Mạng trục thoi tâm đáy



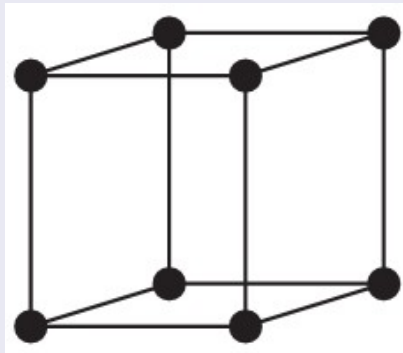
Mạng trục thoi tâm mặt

Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

Hệ lục giác (hexagonal)

$$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

Vật liệu: Cd, Mg, Zn, graphit

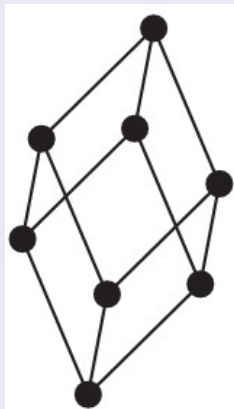


Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

Hệ tam giác (trigonal) - Hình thoi (rhombohedral)

$$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Vật liệu: As, B, Bi, Sb, Hg ($< -39^\circ\text{C}$)

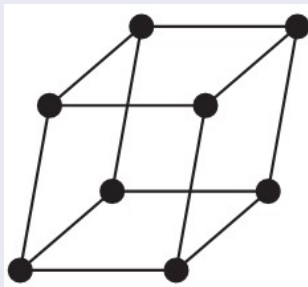


Phân loại mạng tinh thể (Bravais)

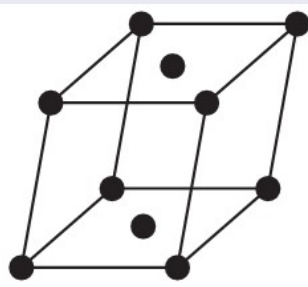
Hệ đơn tà (monoclinic)

$$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$$

Vật liệu: α -Se, P, Li_2SO_4 , SnF_2



Mạng đơn tà đơn giản



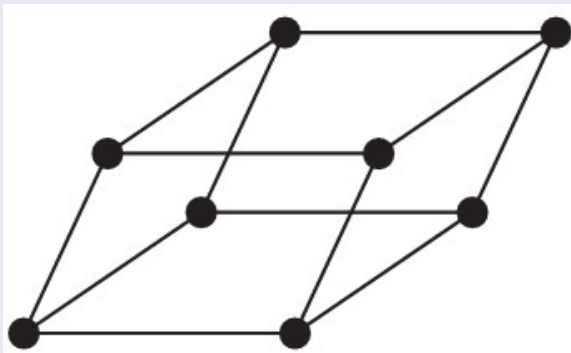
Mạng đơn tà tâm đáy

Phân loại mạng tinh thể² (Bravais)

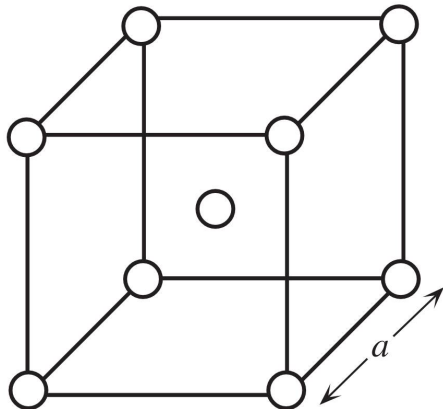
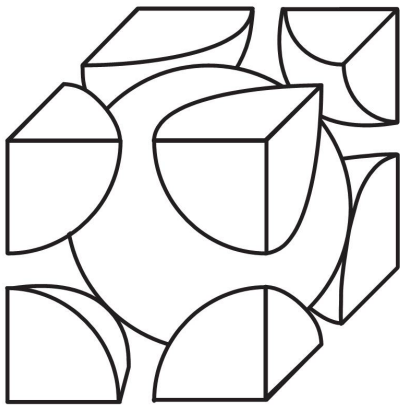
Hệ tam tà (triclinic)

$$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Vật liệu: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

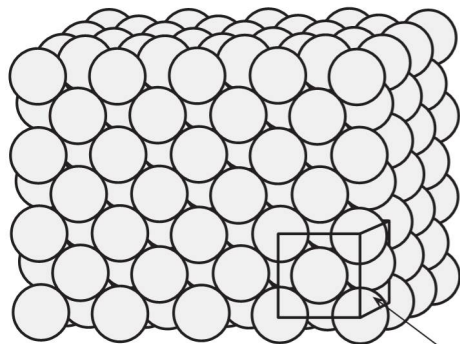


Cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối (BCC)



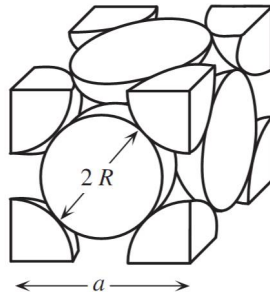
- (a) Cấu trúc BCC theo mô hình quả cầu xếp chặt.
(b) Cấu trúc BCC theo mô hình quả cầu thu gọn.

Cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (FCC)

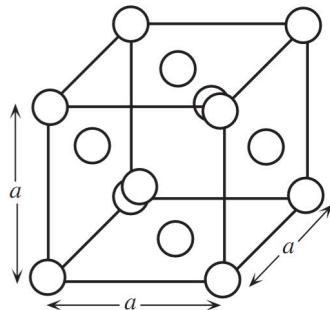


FCC unit cell

(a)



(b)



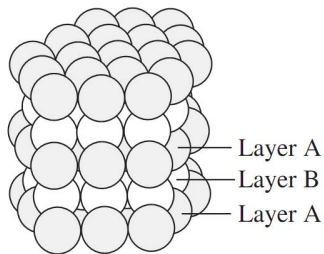
(c)

(a) Cấu trúc tinh thể FCC (Ag, Al, Au, Ca, Cu, γ -Fe ($>912^\circ\text{C}$), Ni, Pd, Pt, Rh.

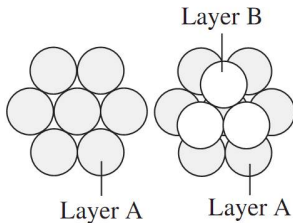
(b) Cấu trúc FCC theo mô hình quả cầu xếp chặt.

(c) Cấu trúc FCC theo mô hình quả cầu thu gọn.

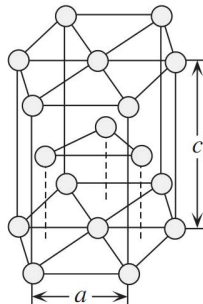
Cấu trúc tinh thể lục giác xếp chặt (HCP, hexagonal close-packed)



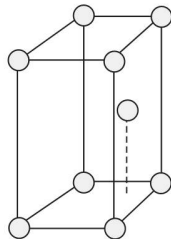
(a)



(b)



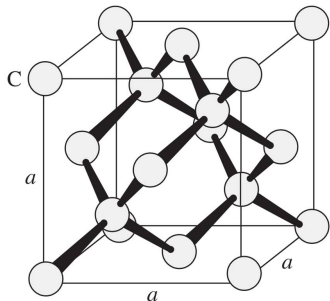
(c)



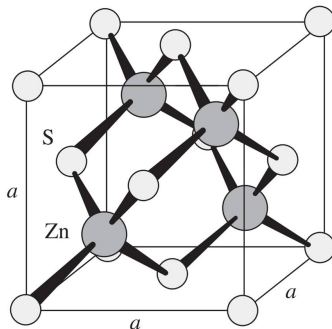
(d)

- (a) Cấu trúc tinh thể HCP với các lớp xếp chồng xen kẽ nhau.
- (b) Các lớp xếp chặt chồng lên nhau theo trật tự ABAB.
- (c) Một ô mạng theo mô hình quả cầu thu gọn.
- (d) Ô mạng nhỏ nhất với các quả cầu thu gọn

Cấu trúc tinh thể lập phương dạng kim cương (diamond) và lập phương giả kẽm (zinc blende)



Ô mạng đơn vị của kim cương là hình lập phương. Mỗi ô mạng chứa 8 nguyên tử C. Thiếc xám (α -Sn và các bán dẫn đơn chất (Si, Ge) có cấu trúc tinh thể dạng này.



Cấu trúc tinh thể lập phương giả kẽm (ZnS). Nhiều tinh thể hợp chất quan trọng có cấu trúc dạng này: AlAs, GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, **ZnS**, ZnTe.

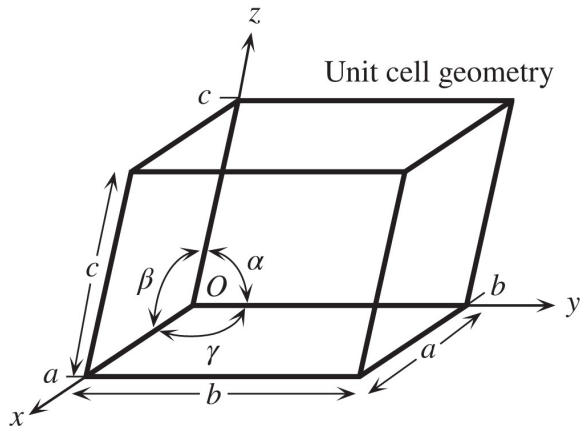
Tính chất của một số cấu trúc tinh thể quan trọng

Crystal Structure	a and R (R is the Radius of the Atom)	Coordination Number (CN)	Number of Atoms per Unit Cell	Atomic Packing Factor	Examples
Simple cubic	$a = 2R$	6	1	0.52	No metals (Except Po)
BCC	$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$	8	2	0.68	Many metals: α -Fe, Cr, Mo, W
FCC	$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$	12	4	0.74	Many metals: Ag, Au, Cu, Pt
HCP	$a = 2R$ $c = 1.633a$	12	2	0.74	Many metals: Co, Mg, Ti, Zn
Diamond	$a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$	4	8	0.34	Covalent solids: Diamond, Ge, Si, α -Sn
Zinc blende		4	8	0.34	Many covalent and ionic solids. Many compound semiconductors. ZnS, GaAs, GaSb, InAs, InSb
NaCl		6	4 cations	0.67	Ionic solids such as NaCl, AgCl, LiF, MgO, CaO
			4 anions	(NaCl)	Ionic packing factor depends on relative sizes of ions.
CsCl		8	1 cation 1 anion		Ionic solids such as CsCl, CsBr, CsI

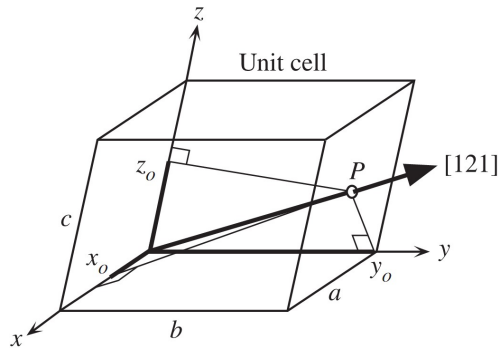
Atomic Packing Factor (APF): hệ số xếp chặt của nguyên tử.

$$\text{APF} = \frac{\text{tổng thể tích của các nguyên tử trong 1 ô mạng đơn vị}}{\text{thể tích của 1 ô mạng đơn vị}}$$

Mặt phẳng và hướng trong tinh thể - Chỉ số Miller



Dạng hình học của một ô đơn vị

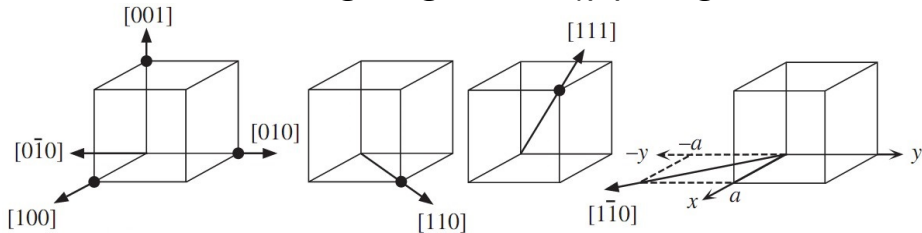


Cách xác định hướng trong tinh thể
Điểm P có tọa độ x_0 , y_0 , z_0 tương ứng tại $\frac{a}{2}$, b và $\frac{c}{2}$

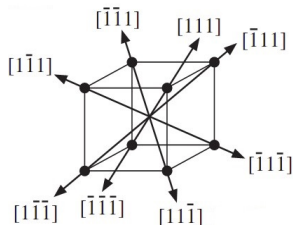
→ véc-tơ \vec{OP} có hướng $[121]$. Khi đó (121) được gọi là các chỉ số *Miller* của mặt phẳng vuông góc với \vec{OP} .

Mặt phẳng và hướng trong tinh thể - Chỉ số Miller

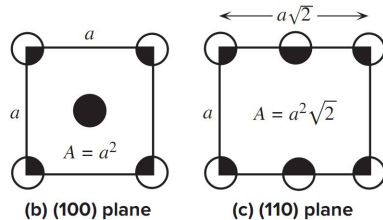
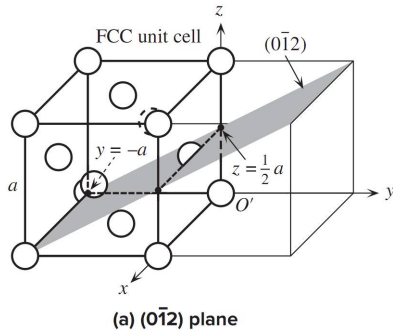
Các hướng trong tinh thể lập phương



Họ hướng $\langle 111 \rangle$



Ví dụ: chỉ số Miller và mật độ trên mặt phẳng



Xét mặt phẳng trong Hình vẽ (a), đi qua cạnh của một mặt và tâm của mặt đối diện trong mạng FCC. Mặt phẳng đi qua gốc tọa độ tại góc dưới bên trái phía sau. Sau đó ta dịch gốc tọa độ về điểm O' ở góc dưới bên phải phía sau của ô mạng đơn vị. Nếu lấy a là một đơn vị độ dài, thì mặt phẳng cắt các trục tọa độ x , y , và z tương ứng tại ∞ , -1 , và $\frac{1}{2}$. Ta lấy nghịch đảo của những giá trị trên và thu được 0, -1 , và 2. Như vậy chỉ số Miller là $(0\bar{1}2)$.

Ví dụ: chỉ số Miller và mật độ trên mặt phẳng

Để tính mật độ mặt phẳng $n_{(hkl)}$ trên một mặt phẳng (hkl) đã cho, ta cần xét một diện tích giới hạn A của mặt phẳng (hkl) nằm gọn bên trong ô mạng đơn vị (Hình (b) và (c)). Chỉ những nguyên tử có tâm nằm trong diện tích giới hạn A mới liên quan đến $n_{(hkl)}$. Đối với mỗi nguyên tử, ta cần tính phần mặt cắt của nguyên tử đó, được cắt bởi mặt phẳng (hkl) , đồng thời nằm gọn trong diện tích giới hạn A . Xét tinh thể Cu FCC với $a = 0.3620$ nm.

Mặt phẳng (100) tương ứng với một hình vuông và có diện tích $A = a^2$. Trên đó có trọn một nguyên tử nằm tại tâm, nghĩa là mặt phẳng (100) cắt qua hoàn toàn một nguyên tử tại tâm của mặt. Tuy nhiên, không phải tất cả các nguyên tử ở góc đều nằm trọn trong A , mà chỉ có 1/4 hình tròn nằm trong A . Vì vậy số lượng nguyên tử trong A là:

$$(4 \text{ góc}) \times \left(\frac{1}{4} \text{ nguyên tử}\right) + 1 \text{ nguyên tử tại tâm mặt} = 2$$

Mật độ trên mặt phẳng (100) là:

$$n_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(0.3620 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 15.3 \text{ nguyên tử/nm}^2$$

Trong Hình (c), một cách tương tự, ta thu được mật độ trên mặt phẳng (110) là $n_{(110)} = 10.8$ nguyên tử/nm².

Bài 1

Chúng ta sắp chặt các nguyên tử (giống như các quả bi cứng) bên trong mạng tinh thể bcc (lập phương tâm khối) để sao cho tâm của các nguyên tử trùng với các đỉnh của mạng tinh thể bcc. Hãy tính tỉ số thể tích phần ô mạng bcc được lấp đầy bởi các nguyên tử, tức chỉ số APF.

Bài 2

Si có cấu trúc tinh thể lập phương dạng kim cương. Ở nhiệt độ 300 K, hằng số mạng của Si là 5.43×10^{-10} m. Hãy tính số nguyên tử Si trên 1 cm^3 và khối lượng riêng của Si ở nhiệt độ phòng. Biết hằng số Avogadro: $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ nguyên tử/mol.

Bài 2

Mật độ nguyên tử:

$$n_{\text{at}} = \frac{x}{a^3} \text{ với } x \text{ là số lượng nguyên tử trong một ô đơn vị}$$

Khối lượng riêng:

$$\rho = \frac{\text{Khối lượng của toàn bộ nguyên tử trong một ô đơn vị}}{\text{Thể tích của một ô đơn vị}} = \frac{x \left(\frac{M_{\text{at}}}{N_A} \right)}{a^3}$$

Sử dụng bảng ở trang 35 để tính toán.

The End