

Vật liệu vô cơ (Phần lý thuyết cơ sở)

GS. Phan Văn Trường

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007, 190 Tr.



Từ khoá: Cấu trúc tinh thể, cấu trúc tinh thể của các oxit, các kiểu khuyết tật mạng tinh thể, sôtki, frenken, tâm màu, lỗ trống, nguyên tử xâm nhập, đảo cấu trúc, mặt trượt, lệch mạng, dung dịch rắn, giản đồ pha, hệ một cấu tử, hệ hai cấu tử, hệ ba cấu tử, tính chất vật lý của vật liệu vô cơ, dẫn điện, dẫn nhiệt, dẫn electron, phát quang, laze .

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 1	CẤU TRÚC TINH THỂ	7
1.1	Các phương pháp mô tả cấu trúc tinh thể.....	7
1.1.1	Mô tả theo kiểu tế bào mạng lưới.....	7
1.1.2	Mô tả cấu trúc theo kiểu xếp khít các khối cầu.....	14
1.1.3	Mô tả cấu trúc bằng cách nối các khối đa diện trong không gian.....	19
1.2	Cấu trúc tinh thể của các oxit và một số hợp chất quan trọng	20
1.2.1	Cấu trúc tinh thể của một số oxit.....	21
1.2.2	Hợp chất giữa các oxit.....	29
1.3	Những nét đặc biệt của tinh thể công hoá trị và tinh thể kim loại.....	53
1.4	Các yếu tố ảnh hưởng đến kiểu cấu trúc tinh thể	57
1.4.1	Tính hợp thức – SPT của các nguyên tử	57
1.4.2	Ảnh hưởng của kiểu liên kết	58
1.4.3	Ảnh hưởng của bán kính nguyên tử, ion	59
Chương 2	TINH THỂ THỰC - CÁC KIỂU KHUYẾT TẬT - DUNG DỊCH RẮN	67
2.1	Các kiểu khuyết tật	67
2.1.1	Khuyết tật Sôtki.....	67
2.1.2	Khuyết tật Frenken.....	68
2.1.3	Nhiệt động học của sự hình thành khuyết tật.....	69

2.1.4	Tâm màu.....	73
2.1.5	Lỗ trống và nguyên tử xâm nhập trong tinh thể bất hợp thức.....	74
2.1.6	Khuyết tật đảo cấu trúc.....	77
2.1.7	Các khuyết tật kéo dài - Mặt trượt.....	78
2.1.8	Lệch mạng là loại khuyết tật phổ biến trong tinh thể.....	80
2.2	Dung dịch rắn.....	81
2.2.1	Dung dịch rắn thay thế.....	82
2.2.2	Dung dịch rắn xâm nhập.....	83
2.2.3	Những cơ chế phức tạp trong sự hình thành dung dịch rắn thay thế.....	84
2.2.4	Những nhận xét tổng quát về các điều kiện hình thành dung dịch rắn.....	87
2.2.5	Các phương pháp nghiên cứu dung dịch rắn.....	88
Chương 3	GIẢI THÍCH GIẢN ĐỒ PHA.....	94
3.1	Mở đầu.....	94
3.2	Hệ một cấu tử (hệ bậc 1).....	97
3.3	bậc hai ($K = 2$).....	99
3.3.1	Trường hợp tạo thành otecti đơn giản.....	99
3.3.2	Trường hợp có tạo thành hợp chất mới.....	101
3.3.3	Hệ bậc hai trường hợp có tạo thành dung dịch rắn.....	104
3.4	Hệ bậc ba ($K = 3$).....	107
3.4.1	Hệ bậc ba tạo thành otecti đơn giản.....	108
3.4.2	Hệ bậc ba trường hợp có tạo thành hợp chất hoá học.....	110
3.4.3	Hệ bậc ba trường hợp tạo thành dung dịch rắn.....	113
3.5	Hệ tương tác bậc ba.....	116
Chương 4	MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ QUAN TRỌNG CỦA VẬT LIỆU VÔ CƠ.....	123
4.1	Nhóm tính chất điện.....	123
4.1.1	Chất dẫn điện ion, chất điện li rắn.....	123
4.1.2	Chất dẫn electron.....	143
4.1.3	Các tính chất điện khác.....	151
4.2	Nhóm tính chất từ.....	163
4.2.1	Phần lý thuyết.....	164
4.2.2	Ví dụ một số vật liệu từ, cấu trúc và tính chất.....	169
4.3	Các tính chất quang, vật liệu phát quang và laze.....	179
4.3.1	Sự phát quang và chất phát quang.....	179
4.3.2	Laze.....	185

Lời mở đầu

Vật liệu Vô cơ có một nội dung khá rộng, khó lòng trình bày hết trong một cuốn giáo trình. Khác với cuốn giáo trình được đánh máy và photô nhân bản cho sinh viên năm 1998, lần này chúng tôi chia thành 3 phần là:

- **Phần lý thuyết cơ sở**
- **Phần kỹ thuật tổng hợp**
- **Phần giới thiệu từng loại vật liệu**

Ba phần đó tuy nội dung khác nhau nhưng có mối liên hệ mật thiết với nhau và bổ sung cho nhau.

Cuốn giáo trình này chỉ trình bày phần lý thuyết cơ sở nhằm vào đối tượng chính là sinh viên và học viên cao học đi về lĩnh vực vật liệu vô cơ nói riêng và hoá học chất rắn nói chung. Để học viên có thể tự kiểm tra kiến thức của mình, chúng tôi có đưa ra một số câu hỏi và bài tập sau mỗi chương.

Xin chân thành cảm ơn Đại học Quốc gia Hà Nội, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, khoa Hoá học và bộ môn Vô cơ đã giúp đỡ chúng tôi có điều kiện xuất bản cuốn giáo trình này. Cảm ơn Thạc sĩ Vũ Hùng Sinh đã nhiệt tình giúp đỡ trong việc hoàn thiện chế bản bản thảo.

TÁC GIẢ

Mở đầu

1. Vai trò của vật liệu đối với sự phát triển khoa học kỹ thuật

Lịch sử của loài người gắn liền với lịch sử phát minh và sử dụng của từng loại vật liệu chính. Nói về các thời đại trước, người ta thường phân chia ra thành: thời đại đồ đá, thời đại đồ đồng và thời đại sắt thép.

Từ giữa thế kỷ XX đến nay, sự xuất hiện của nhiều loại vật liệu khác nhau có các đặc tính vượt cả sắt thép và đang thay thế dần sắt thép trong nhiều lĩnh vực làm cho người ta đưa ra nhiều tên gọi về thời đại: thời đại nhôm và hợp kim nhôm, thời đại gốm thủy tinh, thời đại của chất dẻo và thời đại composit,...

Giữa thế kỷ XX vật liệu bằng hợp kim nhôm đã đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Nhờ đặc tính nhẹ, cứng và bền đối với môi trường nên hợp kim nhôm đang giữ một vị trí quan trọng trong công nghệ sản xuất các phương tiện giao thông vận tải. Hợp kim nhôm đã góp phần quan trọng trong việc giải quyết các vấn đề về năng lượng của kỉ nguyên này. Một chiếc xe ô tô du lịch được chế tạo bằng hợp kim nhôm nhẹ hơn khi được làm bằng sắt thép 600 kg, do đó tính hết thời gian sử dụng đã tiết kiệm được khoảng 10.000 lít xăng. Hợp kim nhôm cho phép chế tạo được các loại máy bay phản lực siêu thanh đạt được tốc độ khoảng 3000 km/giờ. Các loại tên lửa, tàu vũ trụ đều chế tạo bằng hợp kim nhôm. Nhờ có độ bền cao với môi trường khắc nghiệt nên hợp kim nhôm đã được sử dụng để xây dựng nhà máy điện thủy triều khai thác năng lượng của đại dương. Trong đời sống hàng ngày chúng ta tiếp xúc với nhiều đồ dùng bằng nhôm, thời gian gần đây hợp kim nhôm đã được sử dụng phổ biến trong xây dựng...

Gốm là loại vật liệu có vị trí đặc biệt đối với lịch sử loài người cổ đại, cận đại, đương đại và chắc chắn là trong thế kỉ XXI, vật liệu gốm còn đưa lại nhiều điều kỳ diệu nữa đối với khoa học kĩ thuật. Sự ra đời của gốm mới đã có ảnh hưởng dẫn tới cuộc cách mạng trong ngành điện tử nói riêng và trong khoa học kĩ thuật nói chung. Thành tựu trong lĩnh vực tổng hợp gốm mới đã đưa ngành điện tử học từ thế hệ thứ nhất (sử dụng bóng đèn điện tử chân không) sang thế hệ thứ hai (sử dụng bóng bán dẫn - tranzito) và sang thế hệ thứ ba (sử dụng các vi mạch hay còn gọi là mạch tổ hợp). Nhờ đó mà có thể thu nhỏ các thiết bị, máy móc công kênh thành những máy móc gọn nhẹ, bé nhỏ hơn, rất thuận lợi trong sử dụng và đặc biệt là tiết kiệm được triệt để năng lượng trong đời sống hàng ngày, trong sản xuất cũng như trong nghiên cứu khoa học. Công nghệ gốm mới còn tạo ra được các vật liệu siêu cứng, chịu được nhiệt độ rất cao, vật liệu siêu dẫn,... Điều đặc biệt là nguyên liệu để sản xuất các loại gốm mới hầu hết đều đi từ các nguyên tố phổ biến nhất trong tự nhiên như oxi, nitơ, cacbon, silic.

Công nghệ hiện đại đòi hỏi những loại vật liệu có các tính chất đặc biệt như: độ rắn cao, chịu mài mòn va đập, nhẹ, bền nhiệt, bền đối với mọi môi trường ăn mòn khắc nghiệt,... Composit là loại vật liệu tổ hợp giữa kim loại – gốm – polime đáp ứng được những đòi hỏi đó. Trong tự nhiên người ta đã biết có nhiều loại composit như vậy. Ví dụ gỗ gồm các sợi xenlulo dẻo và dai được bao bọc bằng loại vật liệu cứng là lignin. Xương động vật là composit của collagen protein dai nhưng mềm và apatite cứng nhưng giòn. Hoặc một số loại

vật liệu composit mà từ xưa người ta đã chế tạo được như thép peclit có độ rắn cao nhưng dẻo là do sự tổ hợp giữa pha xementit (Fe_3C) rất rắn nhưng giòn với pha ferrite (dung dịch rắn xâm nhập của cacbon trong $\alpha\text{-Fe}$) mềm và dẻo. Phôi hợp giữa cốt thép, đá rậm, cát và pha nền là xi măng pooc lăng đã hydrat hoá cho ta vật liệu bê tông cốt thép có các tính chất đặc biệt đáp ứng yêu cầu của công nghệ xây dựng... Nhưng loại vật liệu composit do kết quả của các công trình nghiên cứu lí thuyết được đưa ra sản xuất ở quy mô công nghệ đầu tiên là composit bánh kẹp gồm polyeste - sợi thủy tinh - kim loại nhẹ để chế tạo máy bay tàng hình Mosquito do người Mỹ công bố từ 1940. Từ đó đến nay vật liệu composit đã xâm nhập vào rất nhiều ngành công nghiệp khác nhau:

- Công nghiệp quốc phòng - chế tạo các loại máy bay quân sự, tên lửa, các loại quân trang, quân dụng.

- Giao thông vận tải - sản xuất các phương tiện giao thông như các loại máy bay dân dụng, vỏ và khung xe hơi, tàu thủy, tàu hỏa...

- Công nghệ xây dựng - sản xuất các loại tấm lợp, vật liệu cách âm cách nhiệt, các loại vật liệu xây dựng đặc biệt...

- Y học - sản xuất xương giả, răng giả, da ...

- Công nghệ sản xuất các dụng cụ sinh hoạt, dụng cụ thể thao như xe đạp đua, giày thể thao, vợt tennis, thuyền, các loại đồ dùng trong gia đình.

Trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới đòi hỏi sự hiểu biết sâu sắc về cấu tạo, tính năng và đặc biệt là công nghệ sản xuất của từng loại vật liệu.

Trong hai thành phần của giá thành sản phẩm là giá nguyên liệu và giá trí tuệ, thì giá trí tuệ ngày càng tăng lên, còn giá nguyên liệu ngày càng giảm đi một cách nhanh chóng. Hiện nay có nhiều sản phẩm giá trí tuệ chiếm trên 80% giá thành. Có thể nói thế kỉ XXI là thế kỉ của trí tuệ, nước nào biết khai thác tốt trí tuệ thì sẽ trở nên giàu mạnh. Điều này đúng cho mọi lĩnh vực, đặc biệt là trong lĩnh vực phát triển khoa học công nghệ vật liệu.

2. Phân loại vật liệu

Theo quan điểm hoá học có thể phân thành các nhóm vật liệu vô cơ là:

- a) Vật liệu kim loại và hợp kim
- b) Vật liệu gốm (gốm sinh hoạt, gốm xây dựng, gốm mỹ nghệ, gốm kĩ thuật nhiệt, cơ, điện, quang) chủ yếu dưới dạng tinh thể.
- c) Vật liệu thủy tinh chủ yếu dưới dạng vô định hình
- d) Vật liệu kết dính: Xi măng và các chất kết dính khác.
- e) Vật liệu tổ hợp (composit)

Theo đặc tính kĩ thuật lại phân thành 5 nhóm vật liệu là:

- a) **Vật liệu kim loại:** Đặc trưng của loại vật liệu này là có các electron chuyển động tự do trong mạng tinh thể. Điều này làm cho loại vật liệu này có các tính chất như dẫn nhiệt và

dẫn điện tốt, không trong suốt, khi được mài nhẵn thì có bề mặt rất bóng, rất bền nhưng lại dễ biến dạng, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi,...

b) **Vật liệu gốm:** là hợp chất giữa kim loại và phi kim, thông thường là các oxit, cacbua, borua, nitrua, silixua. Đây là nhóm vật liệu đa dạng nhất gồm các loại: gốm, xi măng, thủy tinh. Đặc tính chung của nhóm vật liệu này là cách điện, cách nhiệt, bền ở nhiệt độ cao và bền với mọi môi trường khắc nghiệt hơn so với nhóm vật liệu kim loại cũng như vật liệu polime. Gốm có độ rắn cao nhưng rất giòn.

c) **Polime:** Gồm các chất dẻo và cao su, chủ yếu là hợp chất hữu cơ có cấu trúc phân tử lớn. Đặc tính chung của loại vật liệu này là nhẹ, dẻo và dễ tạo hình.

d) **Compozit:** Bao gồm nhiều kiểu vật liệu tổ hợp với nhau. Ví dụ sợi thủy tinh kết hợp với vật liệu polime vừa có đặc tính bền của thủy tinh vừa có tính dẻo của polime. Nói chung phần lớn các vật liệu mới thuộc nhóm này.

e) **Vật liệu bán dẫn:** Là nhóm vật liệu có tính chất trung gian giữa chất dẫn điện và chất cách điện và đặc biệt nhất là tính chất điện của loại vật liệu này rất nhạy cảm với sự có mặt của tạp chất ở nồng độ cực nhỏ. Tính chất bán dẫn của nhóm vật liệu này đã đưa tới cuộc cách mạng về điện tử học và công nghệ máy tính.

Giáo trình này giới thiệu những kiến thức cơ sở của vật liệu vô cơ như: cấu trúc tinh thể, các loại khuyết tật, dung dịch rắn, giản đồ cân bằng pha, một số tính chất vật lý quan trọng. Lý thuyết về phản ứng giữa các pha rắn được trình bày trong cuốn các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm^(*).

^(*) Phan Văn Tường: Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội – 2006.

Chương 1

CẤU TRÚC TINH THỂ

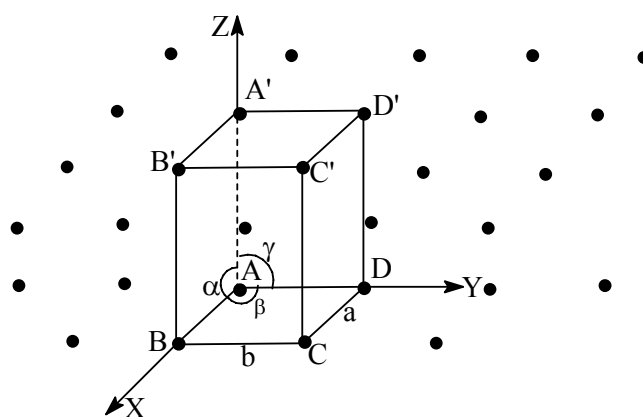
1.1 Các phương pháp mô tả cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể liên quan đến mọi tính chất của vật liệu. Do đó để tổng hợp được loại vật liệu có các tính chất mong muốn phải hiểu rõ cấu trúc bên trong của nó và từ đó lựa chọn phương pháp chế tạo hợp lí.

Có nhiều cách mô tả cấu trúc tinh thể: Dựa vào kiểu tế bào mạng, vào cách sắp xếp khí khổng cầu, dựa vào cách nối các đa diện trong không gian. Trong các giáo trình tinh thể học đều có trình bày các phương pháp đó. Ở đây chỉ trình bày tóm tắt những vấn đề liên quan đến môn vật liệu học.

1.1.1 Mô tả theo kiểu tế bào mạng lưới

Trong chất rắn dạng tinh thể, các tiểu phân (nguyên tử, ion, phân tử,...) được sắp xếp một cách đều đặn, tuần hoàn tạo thành một mạng lưới không gian. Giả sử ta chọn một tiểu phân A bất kì làm gốc toạ độ, rồi dựng hệ trục toạ độ AX, AY, AZ theo 3 hướng trong không gian. Gọi góc lập bởi 3 trục đó là α , β , γ và gọi khoảng cách đều đặn giữa các tiểu phân theo trục AX là a (thông số đơn vị theo trục AX), theo trục AY là b, theo trục AZ là c. Thể tích bé nhất trong không gian ABCDA'B'C'D' có chứa mọi yếu tố đối xứng đặc trưng cho không gian gọi là tế bào mạng lưới.



Hình 1
Mạng lưới không gian

Tùy theo các giá trị a, b, c, α , β , γ , người ta phân ra thành 7 hệ tinh thể với các kiểu ô mạng cơ sở khác nhau, mỗi ô mạng cơ sở lại phân thành các kiểu mạng lưới khác nhau và được ký hiệu như sau: ô mạng cơ sở đơn giản ký hiệu là P, nếu tâm của các mặt mạng cơ sở có chứa một tiểu phân nữa thì gọi là mạng lưới tâm mặt và ký hiệu là F, nếu chỉ tâm của hai đáy có chứa thêm tiểu phân thì gọi là mạng lưới tâm đáy và ký hiệu là C, nếu tại tâm điểm của ô

mạng cơ sở có chứa một tiểu phân thì gọi là mạng lưới tâm khối và kí hiệu là I. Bảng 1 dưới đây giới thiệu 7 hệ tinh thể và 14 kiểu tế bào mạng lưới.

Bảng 1.7 hệ tinh thể và 14 kiểu tế bào mạng			
Hệ	Các thông số tế bào mạng	Yếu tố đối xứng đặc trưng nhất	Các kiểu mạng
Lập phương (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 trục bậc ba	P. F. I
Bốn phương (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 trục bậc bốn	P. I
Trực thoi (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 trục bậc hai	P. F. I. C
Lục phương (hexagonal, trigonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	1 trục bậc sáu	P
Mặt thoi (Rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 trục bậc ba	P
Đơn tà (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$	1 trục bậc hai	P. C
Tam tà (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	không	P

Hệ lục phương (Hexagonal) và hệ tam phương (Trigonal) đều có thông số tế bào mạng như nhau.

Cột thứ 3 trong bảng 1 chỉ đưa ra yếu tố đối xứng đặc trưng nhất của mỗi hệ. Còn số yếu tố đối xứng của các hệ thì có rất nhiều. Ví dụ có nhiều yếu tố đối xứng nhất là hệ lập phương. Hệ lập phương có 3 trục đối xứng bậc 4 ($3A_4$) là các đường thẳng nối tâm điểm của hai mặt đối diện nhau, 3 đường này trục giao với nhau tại tâm tế bào, 4 trục đối xứng bậc ba ($4A_3$) là các đường thẳng nối hai đỉnh đối diện nhau, sáu trục đối xứng bậc hai ($6A_2$) là các đường thẳng nối điểm giữa 2 cạnh đối diện nhau, ba mặt đối xứng M ($3M$) là mặt phẳng đi qua tâm điểm của 4 cạnh song song với nhau, sáu mặt đối xứng M' ($6M'$) là các mặt cắt khối lập phương theo từng cặp đường chéo một, một tâm đối xứng (C). Như vậy khối lập phương có các yếu tố đối xứng là:

$$3A_4, 4A_3, 6A_2, 3M, 6M', C$$

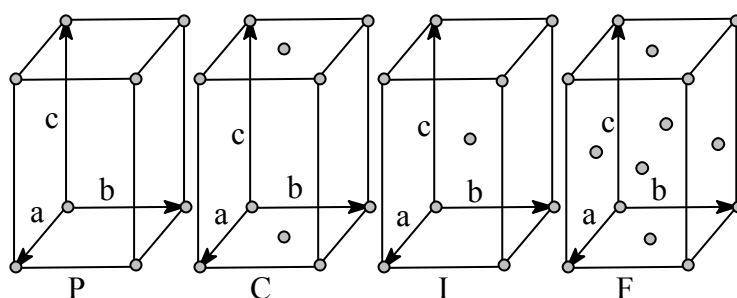
Cũng vậy các yếu tố đối xứng của hệ tứ phương là $1A_4, 2A'_2, 2A''_2, M, 2M', 2M'', C$.

Các yếu tố đối xứng của hệ trực thoi là $A_2, A'_2, A''_2, M, M', M'', C$.

Các yếu tố đối xứng của hệ lục phương là $A_6, 3A_2, 3A'_2, M, 3M', 3M'', C$.

Các yếu tố đối xứng của hệ mặt thoi là $A_2, 3A_2, 3M, C$.

Hệ đơn tà có các yếu tố đối xứng: A_2, M, C .

**Hình 2**

Bốn tế bào mạng lưới của hệ trục thoi

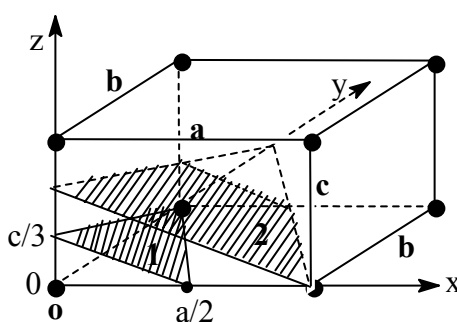
P: là mạng lưới đơn giản

F: là mạng lưới tâm mặt

C: là mạng lưới tâm đáy

I: là mạng lưới tâm khối

Trong mạng lưới tinh thể có rất nhiều họ mặt phẳng song song và cách đều nhau. Mỗi một họ mặt phẳng song song với nhau đó được đặc trưng bằng 3 chỉ số $h k l$ (gọi là chỉ số Mile (Miller)). Để xác định chỉ số h, k, l của một mặt phẳng bất kỳ trong mạng lưới tinh thể, trước hết cần chọn gốc tọa độ O và ba trục xuất phát từ O là Ox, Oy, Oz . Thông số đơn vị theo trục Ox là a , theo Oy là b và theo Oz là c . Ví dụ mặt 1 trên hình 3 cắt Ox ở điểm ứng với $1/2$ thông số đơn vị ($a/2$), cắt Oy ở điểm ứng với một thông số đơn vị ($b/1$) cắt Oz ở điểm ứng với $1/3$ thông số đơn vị ($c/3$). Lấy giá trị nghịch đảo của các số đó ta được chỉ số $h k l$ của mặt 1 là $2 \ 1 \ 3$. Có một họ các mặt phẳng song song và cách đều mặt 1 đó, trên hình vẽ có ghi mặt 2. Họ mặt phẳng đó gọi là họ mặt $2 \ 1 \ 3$ có mặt 1 gần với gốc tọa độ nhất. Hình 4 giới thiệu chỉ số Mile của một số mặt phẳng khác nhau.

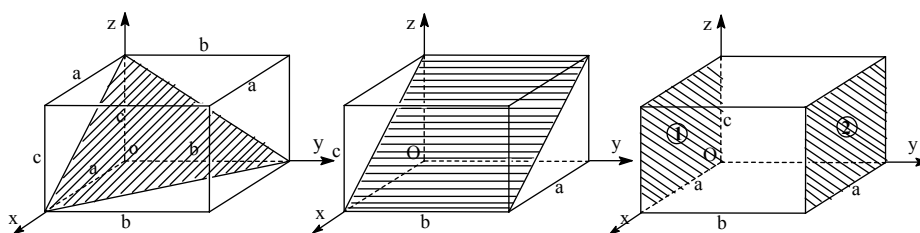
**Hình 3**

Xác định chỉ số Mile hkl của mặt phẳng trong mạng lưới tinh thể

(a)

(b)

(c)



Hình 4

Chỉ số Mile của một số mặt phẳng khác nhau: a(111); b(101); c(010)

Mặt phẳng gạch gạch ở hình 4a cắt Ox, Oy, Oz ở điểm ứng với một thông số đơn vị a, b, c nên gọi là mặt 1 1 1. Hình 4b vẽ mặt phẳng cắt trục Ox, Oz ở điểm ứng với một thông số đơn vị và song song với trục Oy (cắt Oy ở ∞) nên gọi là mặt 1 0 1. Hình 4c có các mặt ① và ② song song với nhau, ta chọn mặt ② để xác định chỉ số Mile của họ mặt phẳng này, vì mặt ① đi qua điểm gốc O không thể xác định được các giá trị h k l. Mặt ② song song với trục Ox và Oz cắt Oy ở một thông số đơn vị b nên gọi là mặt 0 1 0.

Thông tin quan trọng nhất khi khảo sát mạng lưới không gian là giá trị khoảng cách giữa các mặt mạng d_{hkl} . Từ kết quả ghi phổ nhiễu xạ tia X cho ta biết các giá trị đó của mẫu nghiên cứu, do đó biết được sự có mặt của các pha rắn ở trong mẫu. Mỗi hệ tinh thể có một mối liên hệ giữa các giá trị d_{hkl} với các thông số của tế bào mạng.

Với hệ lập phương ta có:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

và thể tích tế bào $V = a^3$

Với hệ tứ phương ta có:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

và thể tích tế bào

$$V = a^2 \cdot c$$

Với hệ trục thoi ta có:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

và thể tích tế bào $V = a \cdot b \cdot c$

Với hệ lục phương ta có:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

thể tích tế bào

$$V = \left(\frac{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c}{2} \right) = 0,866a^2 \cdot c$$

Với hệ đơn tà:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (5)$$

thể tích tế bào

$$V = abc \cdot \sin \beta$$

Với hệ tam tà ta có:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \left(h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma \right. \\ \left. + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma) + 2kla^2 bc (\cos \beta \cdot \cos \gamma \cdot \cos \alpha) \right. \\ \left. + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cdot \cos \gamma \cdot \cos \beta) \right) \quad (6)$$

Thể tích tế bào:

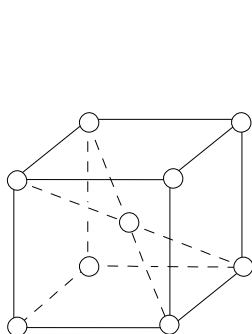
$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)^{1/2}$$

Dưới đây khảo sát một vài giá trị đặc trưng của tế bào mạng lưới kim loại. Trước hết quy ước rằng mạng lưới kim loại gồm các nguyên tử xếp khít nhau, nhưng để dễ hình dung, trong các hình vẽ chúng ta biểu diễn các nguyên tử bằng những vòng tròn nhỏ.

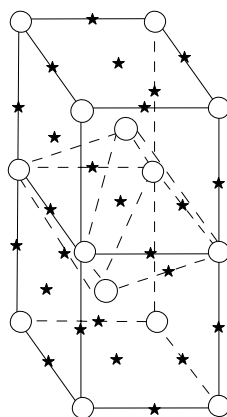
Mạng lưới lập phương tâm khối: thông số tế bào mạng là a , mỗi tế bào chứa hai nguyên tử, quan hệ giữa bán kính nguyên tử và hằng số mạng là: $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, từ đó xác định được độ chắc đặc C (compact).

$$C = \frac{\text{thể tích của 2 nguyên tử}}{\text{thể tích tế bào}} = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a^3} = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3 \right)}{a^3} = 0,68$$

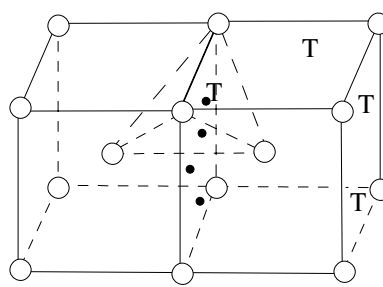
Điều đó có nghĩa là trong tế bào lập phương tâm khối có 32% khoảng trống. Mỗi nguyên tử được bao quanh bằng 8 nguyên tử khác với khoảng cách đều là $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, nghĩa là số phối trí (SPT) bằng 8, khối lượng riêng $d = \frac{2M}{Na^3}$ (M là nguyên tử lượng, N là số Avôgađrô).



Hình 5.
Tế bào mạng lập phương tâm khối



Hình 6
Vị trí các hốc trống bát diện (hốc O), kí hiệu ★



Hình 7
Vị trí các hốc trống tứ diện (hốc T), kí hiệu •

Có hai loại hốc trống là hốc bát diện (hốc O) và hốc tứ diện (hốc T).

+ Hốc O:

Tâm của 6 mặt đều là hốc O chung cho 2 tế bào cạnh nhau.

Điểm giữa 12 cạnh đều là hốc O chung cho 4 tế bào cạnh nhau.

Do đó mỗi tế bào có: $(6 \times 1/2) + (12 \times 1/4) = 6$ hốc O (hình 6).

+ Hốc T: Mỗi mặt có 4 hốc T chung cho 2 tế bào cạnh nhau. Do đó mỗi tế bào có $(4 \times 6 \times 1/2) = 12$ hốc T (hình 7).

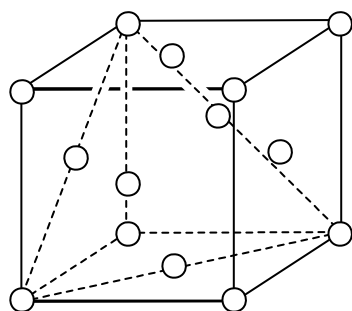
Mạng lưới lập phương mặt tâm: Thông số tế bào mạng là a. Mỗi tế bào chứa 4 nguyên tử.

Quan hệ giữa bán kính nguyên tử và cạnh là: $r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$, độ đặc chắc

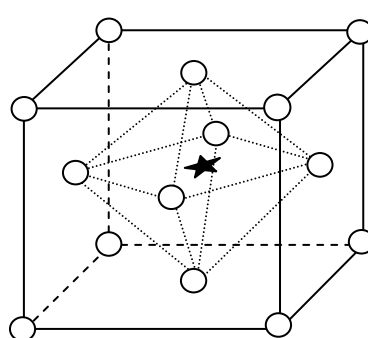
$$C = \frac{\text{thể tích của 4 nguyên tử}}{\text{thể tích tế bào}} = \frac{4(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a^3} = \frac{2(\frac{4}{3}\pi (\frac{a\sqrt{2}}{4})^3)}{a^3} = 0,74$$

Mỗi nguyên tử được bao quanh bằng 12 nguyên tử khác với khoảng cách bằng $\frac{a\sqrt{2}}{2}$,

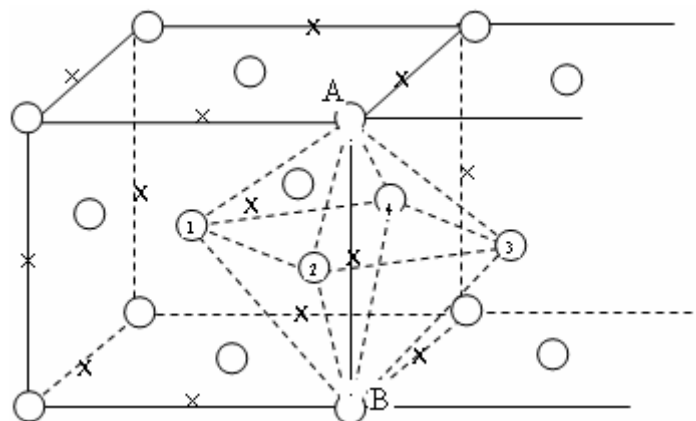
SPT = 12, khối lượng riêng $d = \frac{4M}{Na^3}$.



Hình 8
Mạng lưới lập phương tâm mặt



Hình 9
Vị trí hốc O, kí hiệu ★



Hình 10.
Vị trí các hốc O, kí hiệu x

Trong tế bào lập phương mặt tâm có 26% khoảng trống là các hốc O và hốc T.

+ Hốc O:

Tâm tế bào có 1 hốc O (hình 9).

Giữa các cạnh đều có hốc O chung cho 4 tế bào (hình 10).

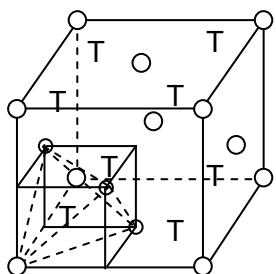
Vậy mỗi tế bào có $1 + 12 \times 1/4 = 4$ hốc O.

+ Hốc T: Mỗi tế bào có 8 hốc T nằm trong tế bào ở các tọa độ: $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ (hình 11).

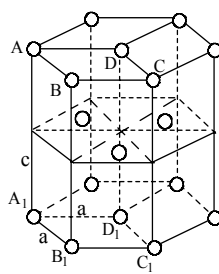
Mạng lưới lục phương: Thông số tế bào mạng là a, c (hình 12). Mỗi tế bào có 2 nguyên tử. Quan hệ giữa bán kính nguyên tử và thông số tế bào là $r = \frac{a}{2}$.

$$\text{Độ chắc đặc } C = \frac{\text{Thể tích 2 nguyên tử}}{\text{Thể tích tế bào}}$$

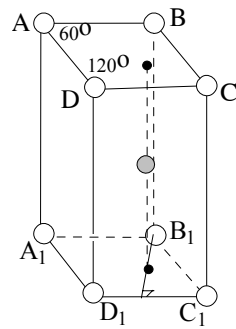
$$\text{Thể tích 2 nguyên tử } V_1 = 2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3; \text{ Thể tích tế bào } V_2 = a \times b \times c$$



Hình 11
Vị trí các hốc T

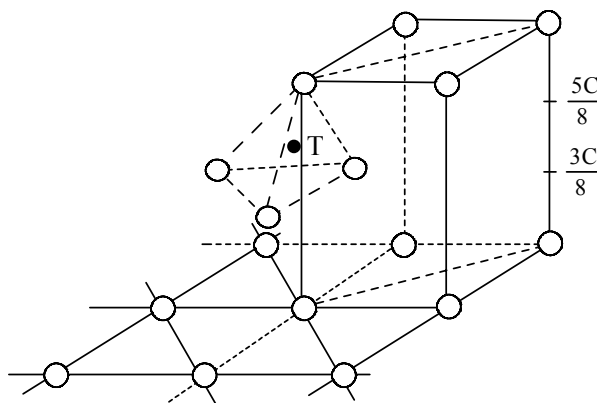


(a)

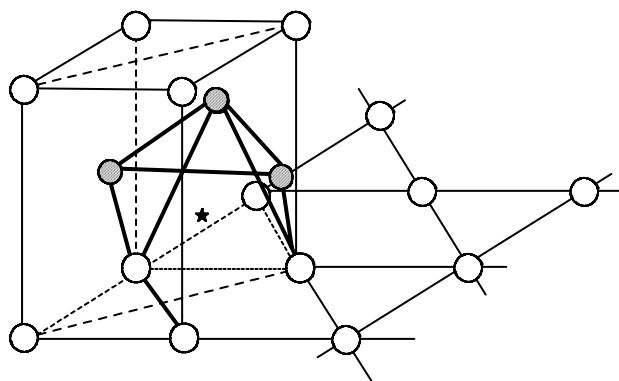


(b)

Hình 12
Khối gồm 3 tế bào (a), tế bào mạng lưới lục phương (b)



Hình 13
Vị trí các hốc T (kí hiệu •)



Hình 14
Vị trí các hóc O (kí hiệu ★)

$$b = \frac{a\sqrt{3}}{2}; \quad V_2 = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}c; \quad \text{mặt khác } \frac{a}{c} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}};$$

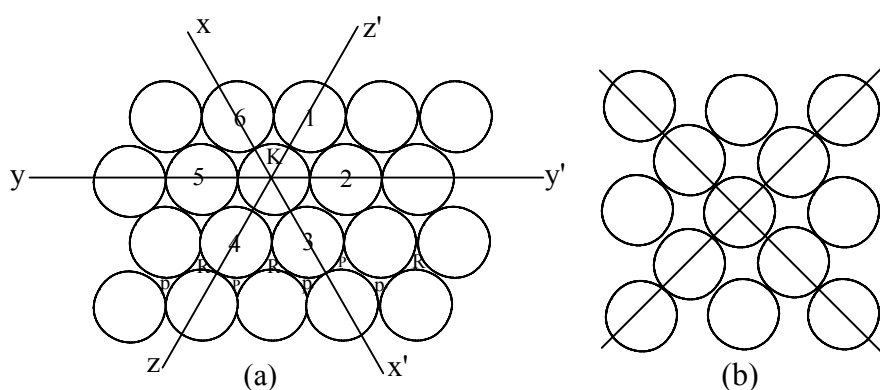
$$\text{Do đó } C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

$$\text{SPT} = 12; \text{ Khối lượng riêng } d = \frac{4M}{Na^2\sqrt{3}c}$$

Mỗi tế bào có 2 hóc O và 4 hóc T (hình 13 và 14).

1.1.2 Mô tả cấu trúc theo kiểu xếp khít các khối cầu

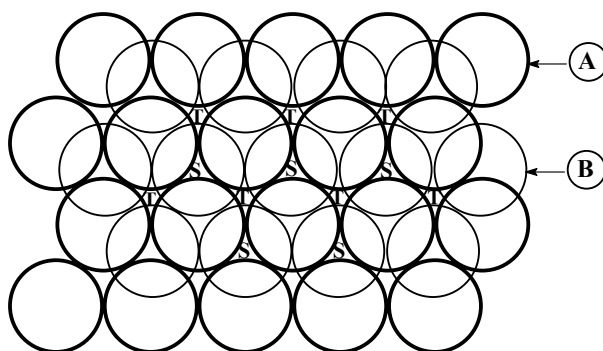
Theo nguyên lý xếp khít, thì khi không có sự định hướng của liên kết, các tiểu phân tạo thành tinh thể có khuynh hướng sắp xếp sao cho khoảng không gian tự do có thể tích bé nhất, nghĩa là có độ chắc đặc lớn nhất. Nếu các tiểu phân tạo thành tinh thể đều có dạng quả cầu với đường kính bằng nhau thì có 2 kiểu xếp khít gọi là xếp khít lục phương (kiểu ABABA...) và xếp khít lập phương (kiểu ABCABCAB...). Hình 15 trình bày cách xếp khít của một lớp quả cầu đỏ. Trong lớp xếp khít này (gọi là lớp A) mỗi một quả cầu (ví dụ quả cầu K) được bao quanh bằng 6 quả cầu khác. Trong hình b, mỗi quả cầu chỉ tiếp xúc với 4 quả cầu khác, đây không phải là mặt xếp khít. Trong lớp xếp khít có 3 hướng xếp khít (XX', YY', ZZ') (hình 15a), ở hình 15b chỉ có 2 hướng xếp khít. Trong mặt xếp khít này có các dây lỗ trống R và dây lỗ trống P.

**Hình 15**

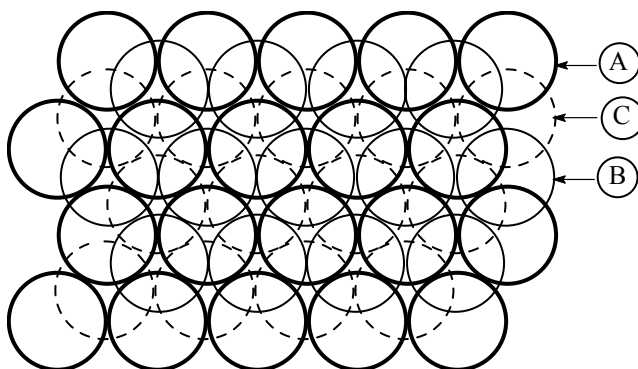
Mặt phẳng gồm các quả cầu xếp khít nhất (a), cách xếp không khít (b)

Bây giờ chúng ta đặt lớp xếp khít thứ 2 (gọi là lớp B) lên trên lớp A. Muốn cho không gian tự do có thể tích bé nhất thì phải đặt sao cho các quả cầu của lớp B nằm đúng vị trí lõm giữa 3 quả cầu của lớp A và ngược lại, các quả cầu của lớp A phải nằm đúng các vị trí lõm của lớp B. Muốn vậy thì các quả cầu của lớp B hoặc là phải nằm vào tất cả các vị trí P, hoặc là phải nằm vào tất cả các vị trí R của lớp A (xem hình 15). Ta được 2 lớp xếp khít (hình 16).

Để đặt lớp thứ 3 lên lớp thứ 2 ta có 2 cách. Nếu đặt sao cho các quả cầu của lớp thứ 3 nằm vào vị trí S của lớp thứ 2 (hình 16) thì tất cả các quả cầu của lớp 3 đều trùng vào vị trí tương ứng của lớp thứ nhất. Nghĩa là chu kì lặp lại của các lớp là 2, các lớp xếp theo thứ tự ABABA. Kiểu xếp khít như vậy gọi là xếp khít lục phương.

**Hình 16**

Hai lớp xếp khít A và B



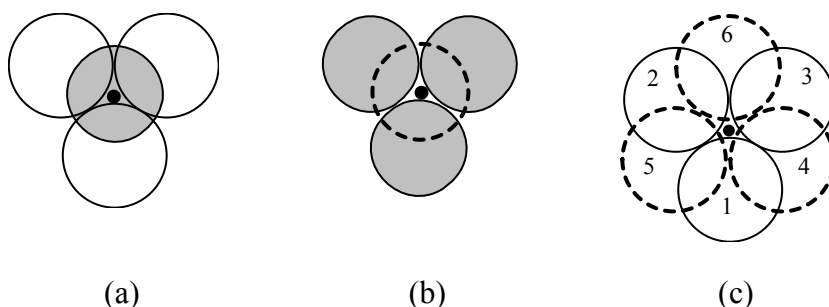
Hình 17

Ba lớp xếp khít ABC tạo thành kiểu xếp khít lập phương

Nếu đặt lớp thứ 3 sao cho các quả cầu nằm lọt vào vị trí T (xem hình 16) thì sẽ hình thành một lớp mới (lớp C), đến lớp thứ 4 mới lặp lại chu kì tức là lớp A. Cách xếp như vậy gọi là xếp khít lập phương và thứ tự liên tục của các lớp là ABCABCAB... (hình 17). Xếp khít lập phương và xếp khít lục phương là hai kiểu cấu trúc đơn giản và quan trọng nhất. Ngoài ra cũng còn có nhiều kiểu xếp khít với thứ tự các lớp phức tạp hơn, ví dụ ABCACB... hoặc ABAC... tạo thành những chu kì lặp lại lớn hơn (xem cấu trúc tinh thể của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - hình 29).

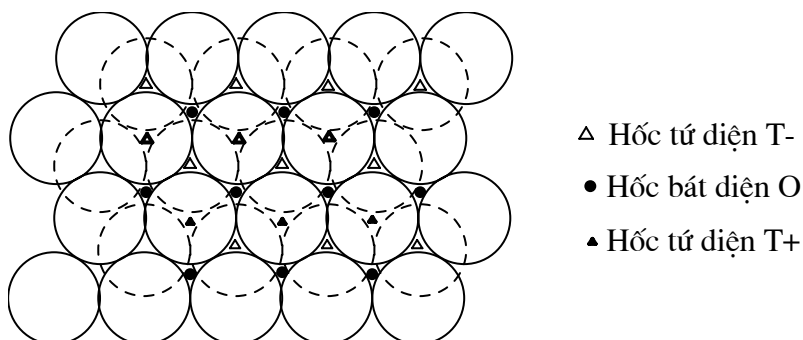
Trong 2 kiểu xếp khít lục phương và xếp khít lập phương, mỗi quả cầu đều tiếp xúc với 12 quả cầu khác ($\text{SPT} = 12$).

Độ chắc đặc của cả 2 kiểu xếp khít này đều bằng nhau và bằng 0,74. Điều này có nghĩa là trong cả hai kiểu xếp khít nhất đó vẫn còn 26% thể tích là các khoảng trống. Có hai loại hốc trống gọi là hốc trống tứ diện (hốc T) và hốc trống bát diện (hốc O). Hốc T là khoảng không gian giữa 4 khối cầu xếp khít vào nhau. Tùy thuộc vào khối cầu đỉnh của tứ diện nằm ở trên hoặc ở dưới mà phân thành hốc T+ hoặc T- (hình 18). Hốc O là khoảng không gian nằm giữa 6 quả cầu xếp khít của 2 lớp sát nhau, sáu quả cầu gồm 4 quả cùng nằm trên một mặt phẳng và 2 quả nằm về hai phía của mặt phẳng đó.

**Hình 18**

Các hốc trống trong mạng lưới xếp khít nhất Hốc T+ (a), Hốc T- (b), Hốc O (c)

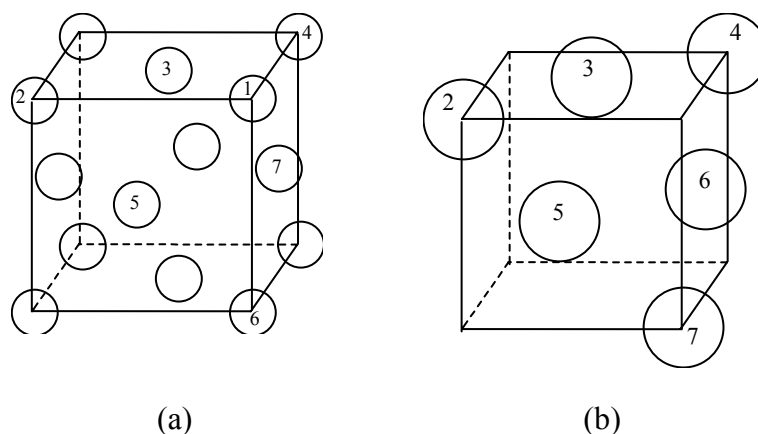
Việc chọn mặt phẳng chứa 4 quả cầu có thể lấy tự do theo nhiều cách. Ví dụ, các quả 1264 hoặc 2345 hoặc 1356. Hình 19 trình bày các hốc trống giữa 2 lớp xếp khít. Mạng tinh thể của các oxit gồm các ion O^{2-} xếp khít, còn các cation được phân bố vào các hốc T và O. Vì rằng trọng tâm của tứ diện gần đáy hơn đỉnh nên cation ở hốc T không đứng vào vị trí chính giữa 2 lớp, còn cation ở hốc O thì nằm đúng chính giữa 2 lớp. Các cation khi chui vào hốc T và O sẽ làm giãn nở phân mạng oxit.

**Hình 19**

Sự phân bố các hốc trống giữa hai lớp xếp khít (lớp cầu phía trên vẽ vòng)

đậm, lớp cầu phía dưới vẽ đường chấm chấm)

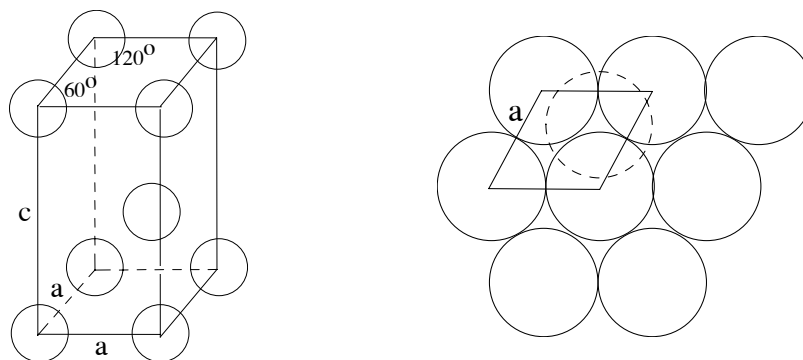
Tế bào mạng của kiểu gói ghém chắc đặc lập phương (hay còn gọi là lập phương tâm mặt) được trình bày trên hình 20a, còn hình 21 trình bày tế bào mạng của kiểu gói ghém chắc đặc lục phương.

**Hình 20**

Tế bào mạng lập phương tâm mặt được tạo thành từ kiểu gói ghém các quả cầu theo kiểu chặt đặc lập phương

Kiểu gói ghém chặt đặc lập phương trùng với kiểu tế bào lập phương tâm mặt (hình 20a). Nói chung điều này không dễ dàng thấy được, vì rằng các mặt của tế bào lập phương không trùng với lớp xếp khít, trong đó mỗi quả cầu chỉ tiếp xúc với 4 quả cầu khác chứ không phải 6 quả. Trong tế bào lập phương tâm mặt thì lớp xếp khít là các mặt song song với mặt phẳng 111. Để thấy được rõ hơn, ta bỏ đi quả cầu vị trí 1 của hình 20a thì thấy ngay lớp dưới đó gồm các quả cầu 2, 3, 4, 5, 6, 7 (hình 20b) nằm trên cùng một mặt phẳng (song song với mặt 111). Từ đó ta có thể kết luận rằng cấu trúc gói ghém chặt đặc lập phương có 4 mặt xếp khít trực giao với đường chéo của khối lập phương.

Tế bào mạng kiểu lục phương trùng với kiểu gói ghém chặt đặc lục phương, điều này dễ thấy được trên hình 21, ở đây các mặt cơ sở của mạng đều trùng với mặt xếp khít.

**Hình 21**

Tế bào mạng lục phương được tạo thành từ sự gói ghém chặt đặc lục phương các khối cầu

Đa số các kim loại đều kết tinh theo một trong ba kiểu lập phương tâm mặt (ABCABC...), lục phương (ABAB...) và lập phương tâm khối. Bảng 2 cho biết kiểu tế bào, thông số tế bào của một số kim loại.

Bảng 2 Cấu trúc và thông số tế bào mạng lưới của một số kim loại						
Lập phương tâm mặt (kiểu ABCABC...)		Lục phương (kiểu ABAB...)			Lập phương tâm khối	
Kim loại	a (Å)	Kim loại	a (Å)	c (Å)	Kim loại	a (Å)
Cu	3,6150	Be	2,2859	3,5843	Fe	2,8664
Ag	4,0862	Mg	3,2095	5,2104	Cr	2,8839
Au	4,0786	Zn	2,6650	4,9470	Mo	3,1472
Al	4,0494	Cd	2,9793	5,6181	W	3,1648
Ni	3,5238	Ti	2,9500	4,6860	Ta	3,3058
Pd	3,8898	Zr	3,2320	5,1470	Ba	5,0250
Pt	3,9231	Ru	2,7058	4,2819		
Pb	4,9506	Os	2,7341	4,3197		
		Re	2,7600	4,4580		

Việc một kim loại nào đó kết tinh theo kiểu mạng lưới này hay mạng lưới khác là một vấn đề cho đến nay vẫn chưa rõ. Trong đó hai kiểu cấu trúc lập phương tâm mặt và lục phương đều có độ chắc đặc lớn ($C = 0,74$) còn độ chắc đặc của kiểu lập phương tâm khối nhỏ hơn ($C = 0,68$). Kết quả tính toán cho thấy năng lượng mạng lưới của các kim loại có cấu trúc lục phương và lập phương tâm mặt gần tương tự nhau, do đó sự khác nhau về cấu trúc có thể do sự khác nhau về cấu trúc vùng của chúng.

Có một số kim loại có biến hoá thù hình, nghĩa là có thể có các kiểu cấu trúc khác nhau. Ví dụ sắt, tùy thuộc vào nhiệt độ có thể có cấu trúc lập phương tâm khối (Fe- α) hoặc lập phương tâm mặt (Fe- γ); coban ngoài kiểu cấu trúc lập phương tâm mặt và lục phương lại còn có thể tạo ra các dạng khác với chu kì lặp lại của các lớp xếp khít phức tạp hơn. Ở đây là trường hợp ứng với dạng đa hình đặc biệt (polytypism) khi mà sự khác nhau về cấu trúc của những dạng thù hình chỉ xảy ra theo một hướng. Trong các kim loại có cấu trúc gói ghém chắc đặc của tất cả các lớp nguyên tử kích thước giống nhau, còn sự khác nhau về cấu trúc chỉ là cách sắp xếp lên nhau của các lớp đó. Tuy rằng chỉ có hai cách chính sắp xếp các lớp là ABC (lập phương tâm mặt) và AB (lục phương) nhưng cũng có thể hình thành rất nhiều kiểu sắp xếp luân phiên phức tạp hơn. Đó là trường hợp của coban kim loại. Có những vật liệu trong đó có dạng thù hình với chu kì lặp lại giữa các lớp xếp khít tới vài trăm lớp nguyên tử. Sự hình thành những cấu trúc như vậy đang là vấn đề chưa giải thích được. Ví dụ như có kiểu cấu trúc với chu kì lặp lại tới vài trăm lớp, dày tới $\approx 500\text{\AA}$. Cũng có quan điểm cho rằng chu kì lặp lại lớn như vậy liên quan với cơ chế xoắn ốc khi tinh thể lớn dần sinh ra biến vị xoắn.

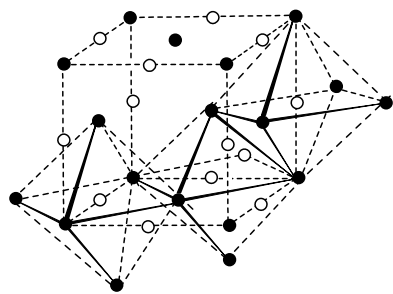
1.1.3 Mô tả cấu trúc bằng cách nối các khối đa diện trong không gian

Ví dụ tinh thể muối ăn (NaCl) có thể mô tả bằng cách nối các khối bát diện $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ qua một cạnh chung (hình 22), mạng tinh thể như vậy được trình bày ở hình 23.

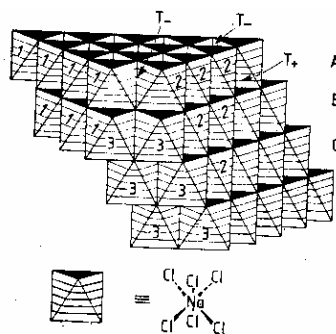
Tuy nhiên không phải toàn khối không gian được lấp đầy bằng các bát diện, mà vẫn còn để lại các khoảng trống, đối với tinh thể NaCl thì đó là các khoảng trống tứ diện như trên hình 23.

Kiểu mô tả như vậy rất thuận lợi cho cách trình bày mạng tinh thể của silicat. Ví dụ mạng tinh thể SiO_2 được trình bày bằng cách nối các tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qua đỉnh, mạng tinh thể

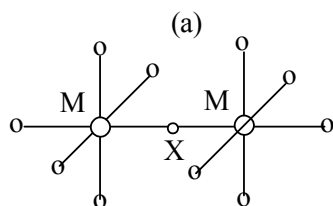
khoáng vật sét được trình bày theo cách nối các tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$ với các bát diện $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ qua đỉnh, mạng tinh thể zeolit được mô tả theo cách nối các bát diện cột $[\text{Si}_{24-x}\text{Al}_x\text{O}_{48}]^{x+}$ qua các mặt bên (xem phần silicat). Vì các đa diện đều có cation nằm ở tâm, anion ở các đỉnh, nên nối các đa diện qua đỉnh, cạnh hoặc các mặt chung thì phải lưu ý đến lực đẩy giữa các cation, đặc biệt là các cation có kích thước bé và điện tích lớn, ví dụ như Si^{4+} . Tất nhiên mạng lưới bền nếu cách nối sao cho lực đẩy này bé nhất, nghĩa là khoảng cách giữa các cation xa nhất. Hình 24 và bảng 3 cho thấy khoảng cách giữa các cation giảm dần khi nối các đa diện qua đỉnh, cạnh, mặt.

**Hình 22**

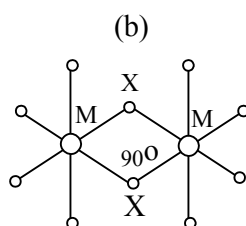
Tế bào mạng NaCl được hình thành theo cách nối các bát diện theo cạnh chung

**Hình 23**

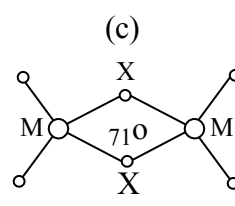
Mạng tinh thể NaCl được xây dựng theo cách nối các bát diện $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ qua cạnh chung



$$M - M = 2MX \\ (M - O, X - O)$$



$$M - M = \sqrt{2} MX = 1,411MX$$



$$M - M = \sqrt{2(1 - \cos 71^\circ)} MX \\ = 1,16M$$

Hình 24

Khoảng cách cation-cation khi nối các bát diện qua đỉnh (a); qua cạnh (b) và khi nối các tứ diện qua cạnh (c)

Đa diện	Khoảng cách M-M khi nối 2 đa diện		
	Bằng đỉnh	Bằng cạnh	Bằng mặt
Hai tứ diện	2MX	1,16MX	0,67MX
Hai bát diện	2MX	1,41MX	1,16MX

Bảng 3

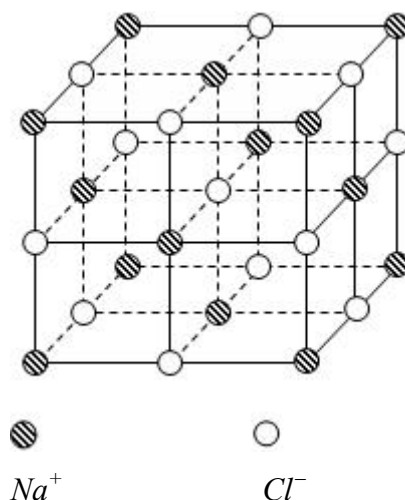
Khoảng cách giữa các tâm đa diện cạnh nhau MX_4 và MX_6

1.2 Cấu trúc tinh thể của các oxit và một số hợp chất quan trọng

Để sát với đối tượng nghiên cứu vật liệu vô cơ, trong phần mô tả cấu trúc tinh thể dưới đây sẽ trình bày loại hợp chất điển hình nhất là oxit và hợp chất giữa các oxit như M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , AB_2O_4 , ABO_3 , AB_2O_7 ,... và silicat. Các hợp chất vô cơ khác (halogenua, sunfua, nitrua,...) sẽ được nói đến khi có cấu trúc tương tự với oxit.

1.2.1 Cấu trúc tinh thể của một số oxit

1.2.1.1 Oxit có công thức chung MO



Hình 25
Tế bào mạng lưới kiểu NaCl

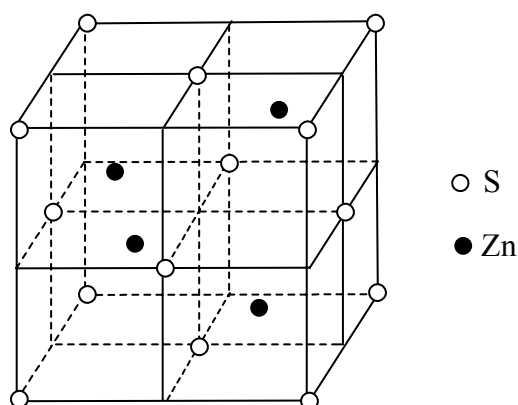
Oxit kim loại hoá trị 2 nếu có tỷ lệ $r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$ nằm trong khoảng 0,414 đến 0,732 và có liên kết chủ yếu là liên kết ion thì có mạng lưới tinh thể thuộc kiểu NaCl. Ta có thể biểu diễn mạng lưới tinh thể này theo cả 3 phương pháp trên. Ở đây biểu diễn tế bào mạng. Có thể xem tế bào mạng của loại này gồm hai phân mạng lập phương mặt tâm của cation M^{2+} và của anion O^{2-} lồng vào nhau một khoảng bằng $1/2$ cạnh của lập phương. Mỗi tế bào gồm 4 phân tử MO, SPT của cation và anion đều bằng nhau và bằng 6.

Bảng 4					
Một số hợp chất cấu trúc theo kiểu NaCl					
Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)
MgO	4,2130	MgS	5,2000	MgSe	5,462
CaO	4,8105	CaS	5,6948	CaSe	5,924
SrO	5,1600	SrS	6,0200	SrSe	6,246
BaO	5,5390	BaS	6,3860	BaSe	6,600
TiO	4,1770	MnS	5,2240	CaTe	6,660
MnO	4,4450	SnAs	5,7248	BaTe	7,000
FeO	4,3070	TiC	4,3285	UC	4,955
CoO	4,2600	LaN	5,3000	ScN	4,440
NiO	4,1769	TiN	4,2400	UN	4,890
CdO	4,6653				

Hợp chất có tỷ lệ r_{cation}/r_{anion} nằm giữa 0,225 và 0,414 và liên kết chủ yếu là ion thì có cấu trúc kiểu ZnS.

ZnS có hai dạng thù hình là blend (hoặc còn có tên là sphalerit) và vuazit.

Blend có tế bào tinh thể lập phương tâm mặt của S^{2-} , ion Zn^{2+} nằm ở 4 trong 8 hốc tứ diện của phân mạng lập phương tâm mặt S^{2-} đó (hình 26). Tọa độ của Zn^{2+} là: $1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 1/4, 3/4$ và $1/4, 3/4, 3/4$. Hằng số mạng của blend $a = 5,43\text{Å}$; $d = 4,092$. Bảng 5 giới thiệu các hợp chất có cấu trúc kiểu blend.



Hình 26
Tế bào mạng của blend (ZnS)

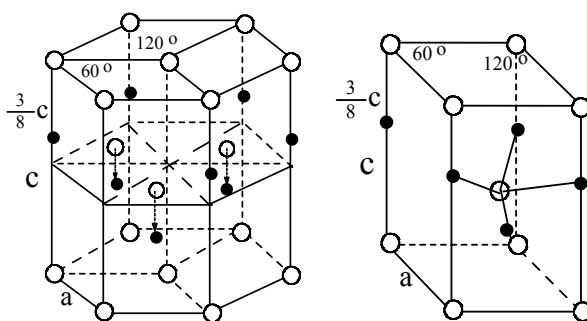
Bảng 5									
Một số hợp chất cấu trúc kiểu blend									
Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)
CuF	4,255	BeS	4,8624	β -CdS	5,818	BN	3,616	GaP	5,448
CuCl	5,416	BeSe	5,070	CdSe	6,077	BP	4,538	GaAs	5,653
γ -CuBr	5,690	BeTe	5,54	CdTe	6,481	BAs	4,777	GaSb	6,095
γ -CuI	6,051	β -ZnS	5,406	HgS	5,852	AlP	5,451	InP	5,869
γ -AgI	6,495	ZnSe	5,667	HgSe	6,085	AlAs	5,662	InAs	6,058
β -MnS	5,600	ZnTe	6,102	HgTe	6,453	AlSb	6,135	InSb	6,478
β -MnSe	5,880	β SiC	4,358						

Khi đun nóng tới 1020°C thì blend chuyển thành vuazit. Tế bào mạng của vuazit có phân mạng S^{2-} gói ghém chắc đặc lục phương (hình 27). Các ion Zn^{2+} chiếm hết tất cả hốc tứ diện T^+ , còn các hốc tứ diện T^- và hốc bát diện O đều để trống.

Hình 27 trình bày một tế bào mạng của vuazit. Có thể hình dung tế bào mạng này gồm hai phân mạng xếp khít lục phương cation và anion lồng vào nhau một khoảng bằng 3/8 chiều cao. Trong thực tế hai phân mạng này lồng vào nhau không đúng với giá trị 3/8 (0,375) chiều cao, mà tùy theo từng loại cation giá trị dịch chuyển đó khác nhau (giá trị u trong bảng 6).

Hằng số mạng của vuazit $a = 3,811\text{Å}$; $c = 6,234\text{Å}$; $d = 3,98 \div 4,08$.

Một trong những tính chất đặc trưng của phân mạng xếp khít lục phương là giá trị c/a . Trường hợp lí tưởng thì tỷ số đó bằng 1,633. Các giá trị đó trên bảng 6 đều khác với 1,633, điều này chứng tỏ rằng các mặt không hoàn toàn xếp khít.



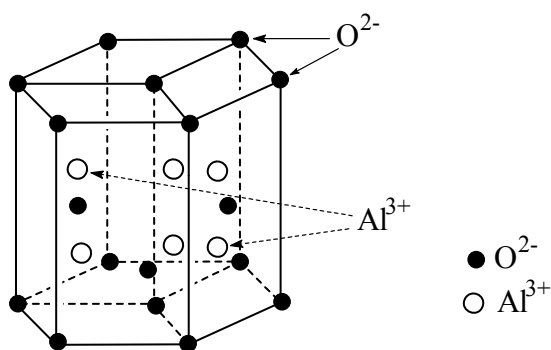
Hình 27
Tế bào mạng kiểu vuazit

Bảng 6 Giới thiệu một số hợp chất có cấu trúc vuazi									
Chất	a (Å)	c (Å)	u	c/a	Chất	a (Å)	c (Å)	u	c/a
ZnO	3,2495	5,2069	0,345	1,602	MnS	3,976	6,432		1,618
ZnS	3,8110	6,2340		1,636	MnSe	4,120	6,720		1,631
ZnSe	3,9800	6,5300		1,641	AlN	3,111	4,978	0,385	1,600
ZnTe	4,2700	6,9900		1,637	GaN	3,180	5,166		1,625
BeO	2,6980	4,3800	0,378	1,623	InN	3,533	5,693		1,611
CdS	4,1348	6,7490		1,632	TaN	3,050	4,940		1,620

1.2.1.2 Oxit có công thức M_2O_3

Đó là các oxit Al_2O_3 (corun), Fe_2O_3 (hêmatit), Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Ti_2B_3 ,... Al_2O_3 có nhiều dạng thù hình. Điều này cũng dễ hiểu vì tỷ lệ $r_{Al^{3+}}/r_{O^{2-}} = 0,42$ tức là nằm giữa hai số phối trí là 4 và 6. Trong các dạng thù hình chỉ có 3 dạng quan trọng là α , β , γ .

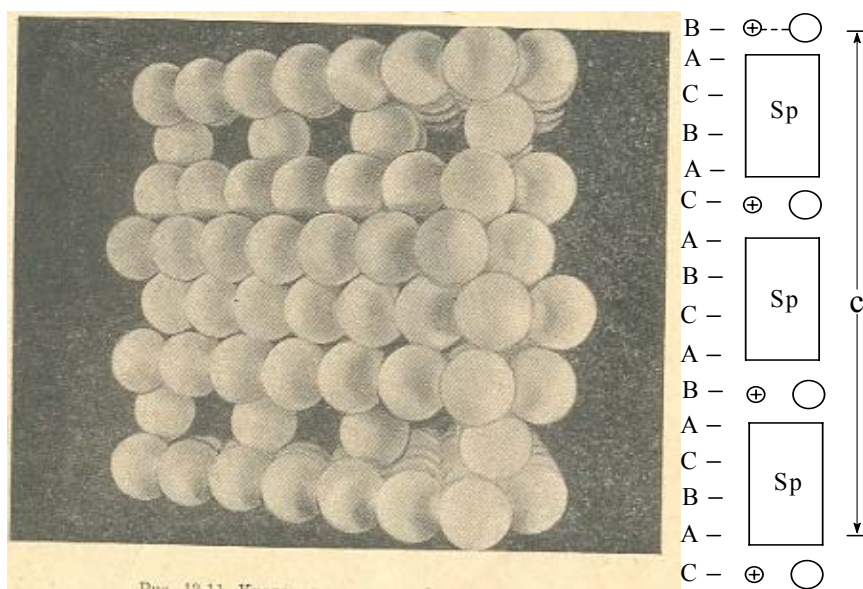
α - Al_2O_3 là dạng thù hình bền vững nhất, loại này còn có tên là corun, tinh thể corun gồm phân mạng xếp khít lục phương của ion oxi. Cation Al^{3+} chiếm 2/3 hốc bát diện, còn hốc T^+ và T^- đều bỏ trống.



Hình 28
Cấu trúc tinh thể corun Al_2O_3

Khoảng cách giữa hai lớp xếp khít oxi bằng $2,16\text{\AA}$. Tế bào nguyên tố của corun thuộc hệ mặt thoi, chiều dài cạnh bằng $5,12\text{\AA}$, góc nhọn giữa các cạnh bằng $59^\circ 17'$. Tế bào nguyên tố có 4 ion nhôm và 6 ion oxi. Các oxit có cấu tạo giống corun gồm hêmatit Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Ti_2O_3 .

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tên gọi $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ để chỉ một nhóm hợp chất có công thức $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$. Giá trị của n thay đổi từ 8 đến 11. M là cation hoá trị +1 như Cu^+ , Ga^+ , Tl^+ , In^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , X là các cation Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} . Quan trọng nhất trong các loại hợp chất này là natri $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M là Na^+ , X là Al^{3+}) đã được biết từ lâu như là một sản phẩm phụ khi sản xuất thuỷ tinh. Natri $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ được hình thành trong nồi thuỷ tinh khi tương tác giữa Na_2O có trong khối nóng chảy với Al_2O_3 trong thành phần gạch chịu lửa. Tên gọi $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ rất dễ làm người ta nhầm lẫn với một dạng thù hình của tinh thể Al_2O_3 , nhưng do thói quen đã dùng từ lâu nên bây giờ không thay đổi nữa. Thực ra vai trò Na_2O như là một tác nhân ổn định cấu trúc tinh thể của loại hợp chất này. Hình 29 trình bày mạng anion trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Trên hình này cho thấy cứ 4 lớp oxy gói ghém chắc đặc lại có một lớp chỉ có 1/4 ion O^{2-} còn 3/4 vị trí O^{2-} để trống. Các ion Na^+ được phân bố trong lớp thiếu oxy đó. Do bán kính ion O^{2-} rất lớn hơn bán kính của Na^+ , mặt khác lớp này rất rộng nên Na^+ chuyển động khá dễ dàng theo mặt phẳng của lớp này.



Hình 29
Các lớp oxy xếp khít trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Mạng tinh thể $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ chứa các bloc tương tự spinen (Sp). Bloc Sp gồm 4 lớp oxy gói ghém chắc đặc luân phiên theo thứ tự ABCA đặc trưng của cấu trúc lập phương. Ion Al^{3+} chiếm một số vị trí tứ diện và bát diện giữa hai lớp oxy. Các bloc Sp tách biệt nhau bằng một lớp thiếu oxy, ion Na^+ định vị trong lớp thiếu oxy đó. Tế bào mạng lưới lục phương có các thông số $a = 5,60\text{\AA}$, $c = 22,50\text{\AA}$. Các lớp oxy trực giao với trục c . Tế bào của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có chứa 2 bloc Sp. Cấu trúc spinen ở đây được xem như cấu trúc MgAl_2O_4 chứa khuyết tật (xem hình 35). Trong spinen MgAl_2O_4 có tỷ lệ ion Mg^{2+} và Al^{3+} là 1 : 2 trong khi đó spinen của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ chỉ có Al^{3+} (không kể đến các ion hợp kim hoá như Li^+ , Na^+), do đó để cân bằng điện tích trong các bloc spinen phải có chứa các lỗ trống Al^{3+} .

Tinh thể của các oxit đất hiếm có mức oxy hoá +3 thường dùng trong vật liệu gốm có cấu trúc khác với cấu trúc corun vì bán kính Ln^{3+} lớn hơn bán kính của Al^{3+} . Theo Holsmit, có thể phân thành 3 loại oxit đất hiếm: loại A có cấu trúc mặt thoi hoặc lục phương, loại B thuộc hệ đơn tà, loại C thuộc hệ lập phương. Oxit đất hiếm cũng có nhiều dạng thù hình.

Bảng 7 Tính chất của các dạng thù hình của Al_2O_3						
Dạng thù hình	Hệ tinh thể	Dạng	D (g/cm^3)	Chỉ số khúc xạ		Biến hoá khi nung
				ng	np	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corun)	lục phương	Bản, mặt thoi	3,99	1,786	1,76	2050°C nóng chảy
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	lục phương		3,3÷3,4	1,680	1,65	1600°C thành α
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	lập phương	Bát diện	3,6			1200°C thành α

- Loại A (kiểu La_2O_3) có La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 .
- Loại B có Ge_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Cd_2O_3 , Lu_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 (trên 2000°C).
- Loại C (kiểu Tl_2O_3 hoặc Mn_2O_3) có: Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Cd_2O_3 , Lu_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tu_2O_3 , Yb_2O_3 .

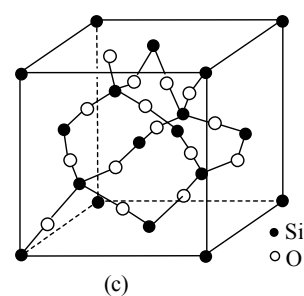
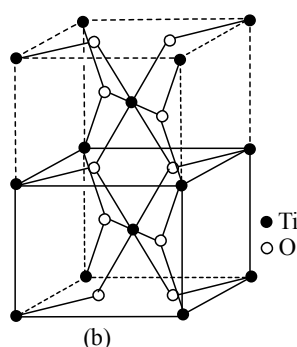
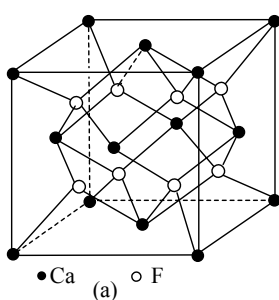
Các oxit Sc_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3 và Tl_2O_3 cũng có cấu trúc loại C như oxit đất hiếm (thuộc hệ lập phương, mỗi tế bào có 16 phân tử).

1.2.1.3 Oxit có công thức MO_2

Tùy thuộc vào tỷ lệ $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ hợp chất loại này có 3 kiểu cấu trúc là kiểu florit (CaF_2), kiểu rutin (TiO_2) và kiểu oxit silic (SiO_2).

Kiểu florit: Các anion chiếm hốc tứ diện trong phân mạng lập phương mặt tâm của cation. Hay có thể hình dung khi phân chia ô mạng cơ sở lập phương mặt tâm của cation thành 8 khối lập phương bé bằng nhau thì các anion nằm ở tâm của 8 khối lập phương bé đó. SPT của cation bằng 8 còn của anion bằng 4. Mỗi tế bào có 4 phân tử AB_2 .

Oxit, sunfua, selenua kim loại hoá trị một có cấu trúc kiểu antiflorit, nghĩa là vẫn giống kiểu florit CaF_2 nhưng ở đây vị trí của ion canxi lại do ion oxi chiếm, còn vị trí của ion flo thì cation kim loại kiềm chiếm.



Hình 30

Tế bào của các hợp chất có công thức AB_2A) kiểu florit, b) kiểu rutin, c) kiểu silic oxit (cristobalit)

Bảng 8							
Các hợp chất có cấu trúc florit và antiflorit							
florit				antiflorit			
Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)	Hợp chất	a (Å)
CaF ₂	5,4626	PbO ₂	5,3490	Li ₂ O	4,6114	K ₂ O	6,449
SrF ₂	5,8000	CeO ₂	5,4110	Li ₂ S	5,7100	K ₂ S	7,406
SrCl ₂	6,9767	PrO ₂	5,3920	Li ₂ Se	6,0020	K ₂ Se	7,962
BaF ₂	6,2001	ThO ₂	5,6000	Li ₂ Te	6,5170	K ₂ Te	8,168
BaCl ₂	7,3110	UO ₂	5,3720	Na ₂ O	5,5550	Rb ₂ O	6,740
CdF ₂	5,3895	NpO ₂	5,4334	Na ₂ S	6,5390	Rb ₂ S	7,650
HgF ₂	5,5373	PuO ₂	5,3860	Na ₂ Se	6,823		

Kiểu rutin TiO₂: Tế bào mạng lưới thuộc hệ tứ phương khối tâm của cation Ti⁴⁺ còn anion tạo thành bát diện đều bao quanh titan (2 ion oxi nằm ở mặt trên dọc theo một đường chéo, 2 ion oxi nằm ở mặt dưới cùng theo hướng đường chéo đó, 2 ion oxi nữa nằm ngay trong tế bào nhưng theo hướng đường chéo khác). Mỗi tế bào mạng có 2 phân tử TiO₂. Số phối trí của titan bằng 6, còn của oxi bằng 3. Toạ độ của Ti là (0 0 0), (1/2 1/2 1/2) của oxi là (x x 0), (\bar{x} \bar{x} 0), (1/2+x, 1/2-x, 1/2), (1/2-x, 1/2+x, 1/2). Kết quả thực nghiệm xác định được x = 0,3 (xem hình 30b và 31).

Bảng 9							
Một số hợp chất có cấu trúc tinh thể kiểu rutin							
Chất	a (Å)	c (Å)	x	Chất	a (Å)	c (Å)	x
TiO ₂	4,5937	2,9581	0,305	SnO ₂	4,7373	3,1864	0,307
CrO ₂	4,4100	2,9100		TaO ₂	4,7090	3,0650	
GeO ₂	4,3950	2,8590	0,307	WO ₂	4,8600	2,7700	
IrO ₂	4,4900	3,1400		CoF ₂	4,6951	3,1796	0,306
β-MnO ₂	4,3960	2,8710	0,302	FeF ₂	4,6966	3,3091	0,300
MoO ₂	4,8600	2,7900		MgF ₂	4,6230	3,0520	0,303
NbO ₂	4,7700	2,9600		MnF ₂	4,8734	3,3099	0,305
OsO ₂	4,5100	3,1900		NiF ₂	4,6506	3,0836	0,302
PbO ₂	4,9460	3,3790		PbF ₂	4,9310	3,3670	
RuO ₂	4,5100	3,1100		ZnF ₂	4,7034	3,1335	0,303

Có thể mô tả cấu trúc mạng tinh thể rutin theo kiểu xếp khối như hình 31. Phân mạng anion oxi xếp khối theo kiểu lục phương (ABAB). Cation titan chiếm 1/2 số hốc bát diện theo trật tự: cứ một dãy hốc bát diện bỏ trống đến một dãy hốc bát diện bị chiếm hết. Trật tự này thay đổi luân phiên theo 1/2 đơn vị của c.

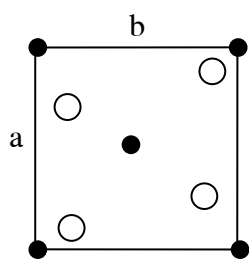
Kiểu silic oxit

Silic oxit (SiO_2) có nhiều dạng thù hình, ở đây nói về một trong các dạng đó gọi là cristobalit (hình 30c). Cristobalit thuộc hệ lập phương. Nguyên tử Si chiếm các đỉnh, tâm các mặt và 4 trong 8 hốc tứ diện theo hai hướng đường chéo khác nhau (hoặc có thể hình dung chia khối hình lập phương thành 8 khối lập phương nhỏ bằng nhau thì Si là tâm của 4 khối lập phương nhỏ đó). Oxi là cầu nối giữa các nguyên tử silic. Mỗi tế bào có 8 phân tử SiO_2 . Số phối trí của Si bằng 4, của oxi bằng 2.

Ngoài cristobalit ra SiO_2 còn rất nhiều dạng hình thù khác nữa là: thạch anh, tridimit, cristobalit.

Mỗi dạng chính như vậy còn tồn tại dưới nhiều dạng phụ.

- Các dạng ẩn tinh: canceledoan, mã não, jat (ngọc).
- Dạng vô định hình: thủy tinh thạch anh, opal.

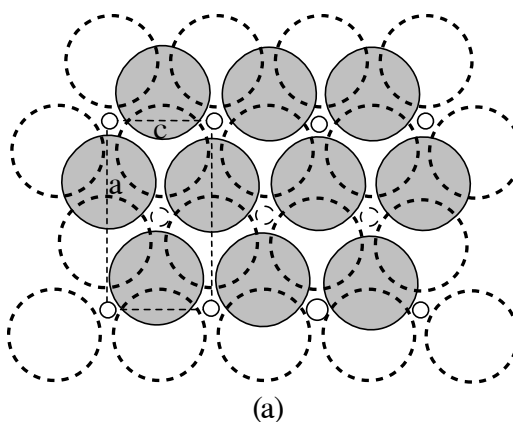


(b)

Toạ độ các nguyên tử

● Si^{4+} 0, 0, 0 - 0.5, 0.5, 0.5

○ O^{2-} 0, 0.3, 0.3 - 0, 0.7, 0.7
0.8, 0.2, 0.5 - 0.2, 0.8, 0.5



(a)

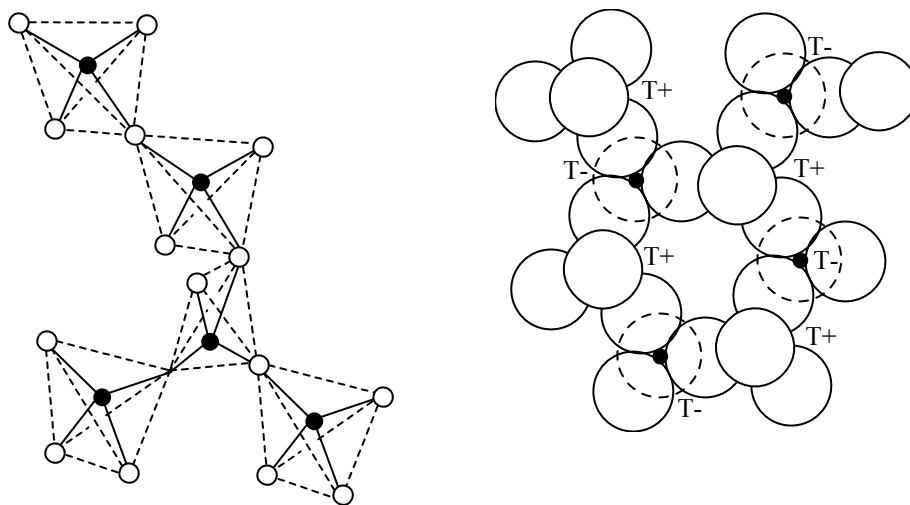
Hình 31

a) Cấu trúc rutin biểu diễn theo mặt phẳng xếp khít của ion oxi

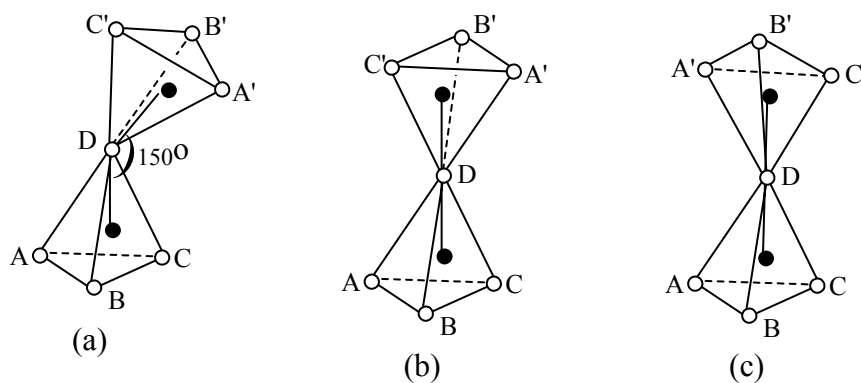
b) Hình chiếu của tế bào mạng rutin trên mặt đáy

Để mô tả cấu trúc của các dạng SiO_2 thì tốt nhất là dùng phương pháp ghép các tứ diện với nhau qua đỉnh oxi chung (hình 32). Điểm khác nhau của 3 dạng tinh thể chính (thạch anh, tridimit, cristobalit) là vị trí tương đối của 2 tứ diện SiO_4^{4-} (hình 33).

Ở thạch anh α ta có góc liên kết Si-O-Si bằng 150° , ở tridimit, và cristobalit thì góc liên kết Si-O-Si bằng 180° . Từ thạch anh biến thành cristobalit chỉ cần nắn thẳng góc Si-O-Si từ 150° thành 180° , trong khi đó để chuyển thành α tridimit thì ngoài việc nắn thẳng góc này còn phải xoay tứ diện SiO_4^{4-} quanh trục đối xứng một góc bằng 180° .

**Hình 32**

Cách ghép các tứ diện SiO_4 (• Si^{4+} , ○ O^{2-})

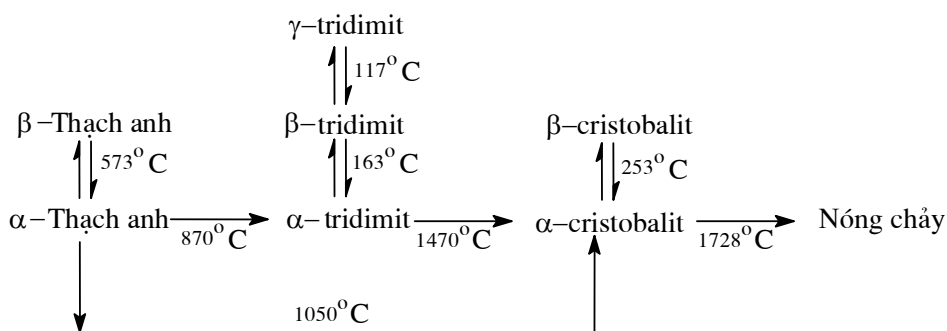
**Hình 33**

Sơ đồ tổ hợp hai tứ diện SiO_4

a) Thạch anh; b) Cristobalit α ; c) Tridimit α

Sự khác nhau của các dạng thù hình thứ cấp α , β , γ chỉ do mức độ khác nhau của góc liên kết Si-O-Si.

Quá trình chuyển hoá của các dạng thù hình α -thạch anh \rightarrow α -tridimit \rightarrow α -cristobalit đều là quá trình độc biến, còn quá trình chuyển hoá các dạng thù hình thứ cấp $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ đều là quá trình hỗ biến.

**Hình 34**

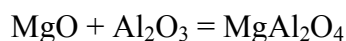
Sơ đồ biểu diễn sự chuyển hoá giữa các dạng thù hình của SiO_2

Trong thực tế nhiệt độ chuyển hoá các dạng thù hình của SiO_2 còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như sự có mặt của nhiều chất khoáng hoá, chế độ nâng nhiệt v.v... Trên đây chỉ nêu lên các dạng thù hình của SiO_2 ở áp suất khí quyển. Dưới áp suất cao còn có các dạng thù hình khác nữa (xem giản đồ trạng thái của SiO_2 ở hình 92 và bảng 30).

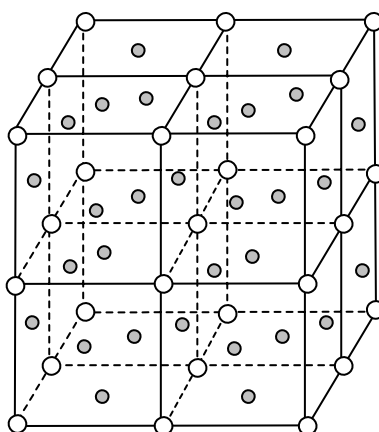
1.2.2 Hợp chất giữa các oxit

1.2.2.1 Spinen

Spinen là tên gọi khoáng vật có công thức MgAl_2O_4 . Có thể xem spinen như là hợp chất của hai oxit: oxit bazơ của kim loại hoá trị 2 và oxit lưỡng tính của kim loại hóa trị 3.



Spinen là đại diện cho một loạt các hợp chất có công thức tổng quát AB_2O_4 . Trong đó A là cation hoá trị 2 và B là cation hoá trị 3. Mạng lưới spinen gồm các ion oxi gói ghém chắc đặc lập phương tâm, các cation A^{2+} và B^{3+} được sắp xếp vào các hốc tứ diện và bát diện (T^+ , T^- , O). Mỗi tế bào mạng gồm 8 phân tử AB_2O_4 , nghĩa là có 8 khối lập phương bé (hình 35) trong đó có 32 ion oxi, 8 cation A^{2+} và 16 cation B^{3+} . Ta có thể tính toán số cation, số anion và số hốc tứ diện T, số hốc bát diện O khi tưởng tượng ghép 8 khối lập phương tâm mặt lại với nhau.

**Hình 35**

Tế bào mạng của spinen

Số ion oxi gồm:

$$\begin{array}{lcl}
 8 \text{ đỉnh của lập phương lớn:} & 8 \times 1/8 = 1 & \\
 6 \text{ mặt lập phương lớn :} & 6 \times 1/2 = 3 & \\
 12 \text{ mặt nhỏ trong lập phương:} & 12 \times 1 = 12 & \\
 24 \text{ mặt nhỏ phía ngoài :} & 24 \times 1/2 = 12 & \\
 12 \text{ cạnh của lập phương lớn:} & 12 \times 1/4 = 3 & \\
 \text{Tâm của lập phương lớn} & = 1 &
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 8 \times 1/8 = 1 \\ 6 \times 1/2 = 3 \\ 12 \times 1 = 12 \\ 24 \times 1/2 = 12 \\ 12 \times 1/4 = 3 \\ = 1 \end{array}} \right\} \text{ Tổng số có 32 oxi}$$

Số hóc T (còn gọi là phân mạng A). Mỗi lập phương nhỏ có 8 hóc tứ diện nằm trong lập phương đó. Tế bào mạng spinen có 8 lập phương nhỏ. Như vậy mỗi tế bào spinen có $8 \times 8 = 64$ hóc T.

Số hóc O (còn gọi là phân mạng B) gồm:

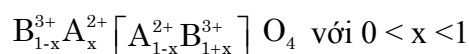
$$\begin{array}{lcl}
 8 \text{ tâm của 8 lập phương bé:} & 8 \times 1 = 8 & \\
 24 \text{ cạnh biên của lập phương bé:} & 24 \times 1/4 = 6 & \\
 24 \text{ cạnh giữa của 6 mặt biên:} & 24 \times 1/2 = 12 & \\
 6 \text{ cạnh nằm trong lập phương:} & 6 \times 1 = 6 &
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 8 \times 1 = 8 \\ 24 \times 1/4 = 6 \\ 24 \times 1/2 = 12 \\ 6 \times 1 = 6 \end{array}} \right\} \text{ Tổng số hóc O là 32}$$

Như vậy, mỗi tinh thể spinen có $64 + 32 = 96$ hóc T và O. Mà số cation chỉ có $8 + 16 = 24$ cation. Nghĩa là chỉ $1/4$ số hóc trống chứa cation, còn $3/4$ hóc trống để không.

Nếu 8 cation A nằm trong 8 hóc trống T, còn 16 cation B nằm vào hóc O thì gọi là mạng lưới spinen thuận, ký hiệu $A[BB]O_4$.

Nếu 8 cation A nằm trong 8 hóc trống O, còn 16 cation B phân làm hai: 8 cation nằm vào hóc T, 8 cation nằm vào hóc O thì gọi là spinen nghịch đảo, ký hiệu $B[A.B]O_4$.

Nếu 24 cation A và B được phân bố một cách thống kê vào các hóc T và hóc O thì gọi là spinen trung gian.



Kết quả nghiên cứu cho thấy cấu trúc lập phương tâm mặt của phân mạng oxi bị biến dạng khi cation chui vào hóc T và hóc O. Thể tích hóc T bé hơn thể tích hóc O nên khi cation chui vào phân mạng A làm cho không gian của hóc T tăng lên bằng cách nới rộng cả 4 ion oxi (giãn nở không gian tứ diện). Để đặc trưng cho sự giãn nở không gian tứ diện người ta đưa vào một khái niệm gọi là *thông số oxi*. Thông số oxi được xác định bằng phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X hoặc giản đồ neutron. Sự chuyển dịch ion oxi như vậy làm tăng thể tích không gian tứ diện và giảm thể tích không gian bát diện, kết quả làm cho thể tích của chúng gần bằng nhau.

Mối liên hệ giữa thông số oxi (W) và kích thước hóc T (r_A), kích thước hóc trống O (r_B) được biểu diễn bằng hệ thức:

$$r_A = (W - 0,25) \times a\sqrt{3} - r_O \quad (7)$$

$$r_B = (0,625 - W) \times a - r_O \quad (8)$$

Trường hợp mạng lưới lập phương lí tưởng thì $W = 0,375$.

a là hằng số mạng lưới spinen (Å), r_A và r_B là bán kính khối cầu nằm trong không gian tứ diện và không gian bát diện, r_O là bán kính oxy.

Số tinh thể kết tinh theo mạng lưới spinen khá phổ biến trong hợp chất vô cơ. Trong công thức tổng quát AB_2O_4 thì A^{2+} có thể là Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Pb, Fe, Co, Ni. Cation B^{3+} có thể là Al, Cr, Fe, Mn, ít khi gặp Ga, In, La, V, Sb, Rh. Tổ hợp các cation đó lại cho thấy có rất nhiều hợp chất spinen. Tuy nhiên cũng cần phải nói thêm rằng không phải tất cả các hợp chất có công thức AB_2O_4 đều kết tinh theo hệ lập phương như spinen. Ví dụ như $BeAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$ thuộc hệ hình thoi, còn $SrAl_2O_4$ thuộc hệ tứ phương. Trong khi đó một số hợp chất oxit ứng với công thức A_2BO_4 (ứng với A^{2+} , B^{4+}), ví dụ Mg_2TiO_4 lại kết tinh theo hệ lập phương và được sắp xếp vào nhóm spinen. Đó là các hợp chất như titanat, stanat của coban, sắt(II), magiê, kẽm,... Ngoài các oxit phức tạp ra, còn có các spinen có anion là chalcogen (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) hoặc halogen. Ví dụ Li_2NiF_4 .

Do khả năng thay thế đồng hình, đồng hoá trị hoặc không đồng hoá trị các cation trong spinen oxit làm cho số lượng hợp chất spinen tăng lên rất lớn.

Ví dụ tổ hợp các cation trong spinen oxit cho ta các loại sau:

Spinen	$MgAl_2O_4$	Mg_2TiO_4	$LiAlTiO_4$	$Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$	$LiNiVO_4$	Na_2WO_4
Tổ hợp cation	2;3	2;4	1;3;4	1;3	1;2;5	1;6

Các hợp chất spinen có giá trị rất lớn trong kỹ thuật. Chúng được sử dụng làm bột màu, vật liệu chịu lửa, vật liệu kỹ thuật điện tử, đá quý,... Do đó vấn đề nghiên cứu tổng hợp spinen và các tính chất, cơ, điện của chúng là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Theo độ dẫn điện, có thể đánh giá được cấu tạo bên trong của spinen. Ví dụ Fe_3O_4 và Mn_3O_4 đều có cấu trúc spinen, nhưng trong khi Mn_3O_4 là chất điện môi (không dẫn điện) còn Fe_3O_4 lại có độ dẫn điện cao như kim loại. Đó là do Fe_3O_4 có cấu trúc spinen đảo: $Fe^{3+}_T[Fe^{2+}Fe^{3+}]_O O_4$, còn Mn_3O_4 có cấu trúc spinen thuận: $Mn^{2+}_T[Mn^{3+}]_O O_4$. Trong mạng tinh thể spinen Fe_3O_4 , các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} được phân bố trong các bát diện. Các bát diện này tiếp xúc với nhau theo một cạnh chung, do đó cation sắt có mức oxi hoá khác nhau mà ở gần nhau nên trao đổi điện tích dễ dàng, lỗ trống dương có thể chuyển từ Fe^{2+} sang Fe^{3+} . Còn mạng tinh thể spinen Mn_3O_4 thì Mn^{3+} nằm trong bát diện, Mn^{2+} nằm trong tứ diện. Bát diện và tứ diện chỉ tiếp xúc với nhau qua đỉnh, nghĩa là các cation Mn^{3+} và Mn^{2+} nằm cách xa nhau hơn so với khoảng cách Fe^{2+} và Fe^{3+} trong Fe_3O_4 . Điều này làm cho sự trao đổi điện tích trong Mn_3O_4 khó khăn hơn nhiều.

Bảng 10							
Tính chất của một số spinen							
Công thức	Tinh thể	a (Å)	Độ cứng	d (g/cm ³)	t_{nc}°	Giãn nở (-10 ⁵)	$R(900^{\circ}C)$
$MgAl_2O_4$	Lập phương	(8,09)	8	3,57	2135	0,593	$75,3 \cdot 10^4$
$ZnAl_2O_4$	-nt-	(8,09)	7,5-8	4,58	1930	0,596	$18,6 \cdot 10^4$
$CoAl_2O_4$	-nt-	(8,1)	>7	4,37	1960	-	$11,7 \cdot 10^4$
$NiAl_2O_4$	-nt-	(8,04)	-	4,45	2020	-	$36,4 \cdot 10^4$
$CuAl_2O_4$	-nt-		-	4,58	Không tương hợp		-
$MnAl_2O_4$	-nt-		-	4,12	-	-	-
$FeCr_2O_4$	-nt-		>7	4,392	1780	0,90	-

MgCr ₂ O ₄	-nt-	(8,31)	6	4,429	2330	0,96	10,3.10 ²
ZnCr ₂ O ₄	-nt-	(8,31)	>7	5,393	-	+	97,2.10 ²
FeCr ₂ O ₄	-nt-	(8,34)	-	4,998	2180	0,85	54,7.10
CoCr ₂ O ₄	-nt-	(8,31)	-	5,580	-	-	40,1.10
NiCr ₂ O ₄	-nt-		-	5,160	-	-	-
MnCr ₂ O ₄	-nt-		>7	4,870	-	-	-
CuFe ₂ O ₄	-nt-		-	5,700	-	-	-
MgFe ₂ O ₄	-nt-	(8,36)	6,65	4,560	1750	1,15	25,1
ZnFe ₂ O ₄	-nt-	(8,42)	6,5	5,330	-	-	78,0
CdFe ₂ O ₄	-nt-		-	5,800	-	-	-
MnFe ₂ O ₄	-nt-		6	4,900	-	-	-
FeFe ₂ O ₄	-nt-	(8,40)	6	5,210	1598	1,53	5,4(300°)
NiFe ₂ O ₄	-nt-	(8,35)	5	5,340			51,3
CoCo ₂ O ₄	-nt-	-		6,073	P.hủy	-	-
MgCo ₂ O ₄	-nt-		-	4,960	-	-	-
MgV ₂ O ₄	-nt-	(8,42)	-	4,240	-	-	-
CaV ₂ O ₄	-nt-		-	4,570	-	-	-
MnV ₂ O ₄	-nt-	(8,52)	-	-	-	-	-
BeAl ₂ O ₄	Hình thoi	-	8,5	3,720	1870 ph	0,573	
BaAl ₂ O ₄	Lập phương		8	-	1820		
Mg ₂ TiO ₄	Lập phương		>6	3,560		1,12	
Zn ₂ TiO ₄	Lập phương			5,360			
Mn ₂ SnO ₄	Lập phương			4,640	1850	-	-

Vai trò của sự xen phủ obitan d cũng ảnh hưởng mạnh đến tính dẫn điện. Ví dụ spinen LiMn₂O₄ và LiV₂O₄ đều có cấu trúc giống nhau là Li[Mn³⁺Mn⁴⁺]₂O₄, Li[V³⁺V⁴⁺]₂O₄.

Trong cả hai spinen, ở vị trí bát diện đều chứa đồng thời một loại cation có mức độ oxi hoá khác nhau là +3 và +4. Tuy nhiên, sự xen phủ d trong vanadi lớn hơn trong mangan, điều này được phản ánh ở tính chất điện, LiMn₂O₄ là chất bán dẫn theo cơ chế nhảy, còn LiV₂O₄ là chất dẫn điện kiểu kim loại.

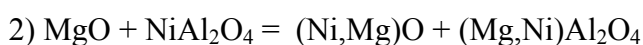
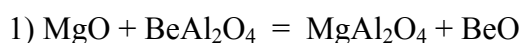
Vấn đề nghiên cứu tổng hợp spinen và nghiên cứu tính chất quang, cơ nhiệt, điện, từ của chúng là đối tượng của nhiều nhà hoá học vô cơ. Theo độ dẫn điện có thể đánh giá gián tiếp về cấu tạo bên trong của spinen cũng như của dung dịch rắn spinen. Về độ dẫn điện thì có thể xếp các spinen thuộc về loại hợp chất bán dẫn và có thể phân thành 3 nhóm:

- Aluminat có độ dẫn điện rất bé (điện trở riêng ở 990oC R = 105÷106 ôm.cm), cromit có độ dẫn điện trung bình (R ở 990oC từ 103÷104 ôm.cm), ferit có độ dẫn điện cao (R ở 990oC từ 10÷102 ôm.cm) riêng FeFe₂O₄ có độ dẫn điện gần bằng độ dẫn điện của kim loại.

Trong aluminat, tính dẫn điện được quyết định bởi cation hoá trị 2, còn cromit và ferit (trừ hợp chất FeO) lại được quyết định bởi cation hoá trị 3.

Một trong các đặc tính quan trọng của spinen là dễ dàng tạo thành dung dịch rắn thay thế với nhau do thông số mạng của chúng gần bằng nhau.

Ví dụ, các hệ spinen $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ - $FeFe_2O_4$ có giản đồ trạng thái thuộc kiểu tính tan không hạn chế. Cromit cũng dễ trộn lẫn với ferit. Một số spinen có thể tạo dung dịch rắn với nhôm oxit, đặc biệt với $\gamma-Al_2O_3$ có mạng lưới giống với mạng lưới tinh thể của spinen. Nói chung, tính chất của spinen được quyết định bởi tính chất và hàm lượng của các oxit hợp phần. Khi tổng hợp spinen hoặc khi hình thành dung dịch kiểu spinen đều có sự tăng thể tích của pha tinh thể. Một nét đặc trưng cần quan tâm là phản ứng thay thế trong spinen, ví dụ các aluminat với oxit có 3 kiểu tương tác:

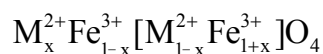


3) Các aluminat trộn lẫn hoàn toàn còn các oxit thì trộn lẫn không hoàn toàn. Ví dụ trong các hệ oxit kẽm.

Đặc tính rất quan trọng đối với kỹ thuật của spinen là độ chịu lửa cao, bền với các tác nhân oxi hoá cũng như tác nhân khử (xem bảng 10).

Trong các spinen trên đây thì $FeFe_2O_4$ có ý nghĩa quan trọng nhất, trong đó sắt ở hai mức oxi hoá là II và III. Dựa vào kết quả nghiên cứu độ dẫn điện và từ tính có thể kết luận được rằng $FeFe_2O_4$ thuộc kiểu spinen nghịch đảo, nghĩa là Fe^{II} nằm trong hốc O còn Fe^{III} một nửa nằm trong hốc O, một nửa nằm trong hốc T.

Với các ferit có thể biểu diễn bằng công thức tổng quát sau:

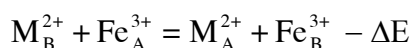


Trong đó cation nằm trong hốc T được đặt ở ngoài dấu móc, còn nằm trong hốc O thì để trong dấu móc.

Khi $x = 1$ ta có spinen thuận, $x = 0$ ta có spinen nghịch đảo. Spinen trung gian thì $0 < x < 1$. Đại lượng x gọi là mức độ nghịch đảo của spinen cho biết lượng M^{2+} nằm trong hốc T. Sự phụ thuộc giữa mức độ nghịch đảo và nhiệt độ có thể biểu diễn bằng hệ thức:

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = e^{-\Delta E/kT} \quad (9)$$

k là hằng số Bonzman, T là nhiệt độ tuyệt đối, ΔE là biến thiên năng lượng tự do của phản ứng:



trong đó: A, B để chỉ phân mạng A và phân mạng B trong AB_2O_4 .

Như vậy, mức độ nghịch đảo liên quan đến điều kiện chế hoá nhiệt của ferit. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ neutron cho thấy cấu trúc của spinen thuận có ferit kẽm và ferit cadimi $Zn[Fe_2O_4]$, $Cd[Fe_2O_4]$. Spinen nghịch đảo có $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}O_4]$, $Fe^{3+}[CoFe^{3+}O_4]$, $Fe^{3+}[NiFe^{3+}O_4]$, $Fe^{3+}[Li_{0.5}Fe_{1.5}O_4]$. Spinen trung gian gần thuận ($x = 0,8$) $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Mn_{0.2}Fe_{1.8}O_4]$. Spinen trung gian gần nghịch ($x = 0,1$) $Mn_{0.1}Fe_{0.9}[Mn_{0.9}Fe_{1.1}O_4]$.

Có ba yếu tố ảnh hưởng đến sự phân bố các cation A và B vào vị trí tứ diện, bát diện.

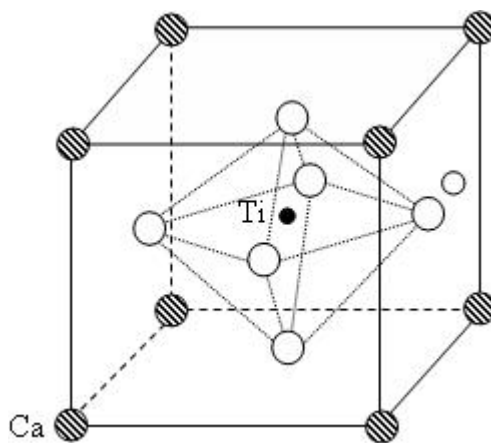
a) Bán kính ion: Hốc T có thể tích bé hơn hốc O do đó chủ yếu các cation có kích thước bé hơn được phân bố vào hốc T. Thông thường $r_{A^{2+}}$ lớn hơn $r_{B^{3+}}$ nghĩa là xu thế chủ yếu là tạo thành spinen nghịch đảo.

b) Cấu hình electron: Tùy thuộc vào cấu hình electron của cation mà chúng thích hợp với một kiểu phối trí nhất định. Ví dụ Zn^{2+} , Cd^{2+} (có cấu hình $3d^{10}$) chủ yếu chiếm các hốc T và tạo nên spinen thuận, còn Fe^{2+} và Ni^{2+} (có cấu hình $3d^6$ và $3d^8$) lại chiếm hốc O và tạo thành spinen nghịch đảo.

c) Năng lượng tĩnh điện: Năng lượng tĩnh điện của mạng spinen (năng lượng Madelung) tạo nên bởi sự gần nhau của các ion khi tạo thành cấu trúc spinen. Sự phân bố sao cho các cation A^{2+} nằm vào hốc T, B^{3+} nằm vào hốc O là thuận lợi về năng lượng nhất.

1.2.2.2 Perôpkit

Perôpkit là tên gọi của khoáng vật có công thức $CaTiO_3$. Mạng lưới của perôpkit thuộc hệ lập phương, cation titan nằm ở tâm lập phương, 6 ion oxi nằm ở tâm các mặt, 8 ion canxi nằm ở các đỉnh (hình 36). Mỗi tế bào có chứa một phân tử $CaTiO_3$.



Hình 36
Tế bào mạng $CaTiO_3$

Cũng có thể mô tả tế bào perôpkit theo một cách khác. Ví dụ tế bào mạng của $SrTiO_3$ như trên hình 37a cho ta thấy:

Ion titan nằm ở các đỉnh, có tọa độ $(0, 0, 0)$ có số phối trí bằng 6; độ dài liên kết Ti – O bằng $a/2 = 3,905/2 = 1,956\text{Å}$.

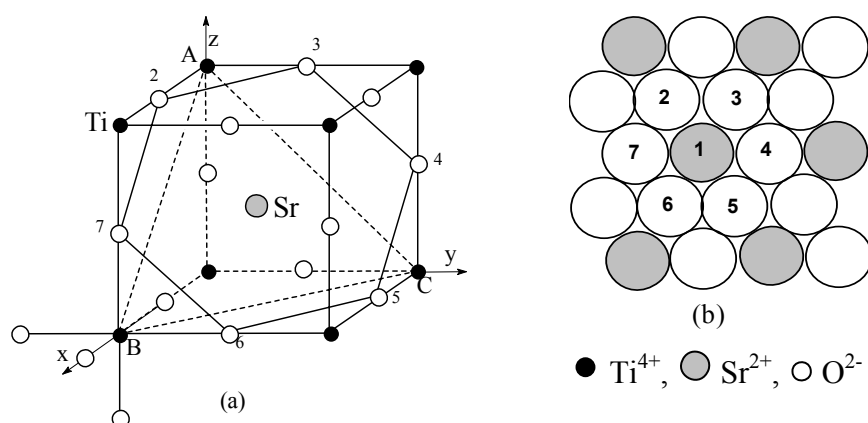
Ion stronti ở tâm tế bào, có tọa độ $(1/2, 1/2, 1/2)$. Số phối trí 12, khoảng cách Sr – O bằng $a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,76\text{Å}$, ion oxi nằm ở tâm các cạnh có tọa độ $(0, 0, 1/2)$. Mỗi ion oxi được bao quanh bằng 2 ion titan (với khoảng cách $1,953\text{Å}$) và 4 ion Sr (với khoảng cách $2,76\text{Å}$). Trong cấu trúc perôpkit các ion oxi không tạo thành mặt phẳng xếp khít nhất, nhưng cùng với ion Sr tạo thành mặt phẳng xếp khít nhất. Để thấy rõ điều này nên so sánh với mạng lưới NaCl. Ở đây ion Cl nằm ở giữa các cạnh và ở tâm của tế bào. Trên hình 37b có vẽ mặt phẳng xếp khít theo kiểu lập phương. Mặt phẳng đó chứa ion Sr (đánh số 1) và 6 ion oxi (đánh số 2, 3, 4, 5, 6, 7). Mặt phẳng này song song với mặt phẳng 111 chứa ion Ti A, B, C.

Trong mặt xếp khí ion Sr chiếm 1/4 nguyên tử, còn 3/4 là ion oxi. Kiểu cấu trúc perôpkit bao gồm một số lớn hợp chất vô cơ công thức tổng quát ABX_3 , trong đó X có thể là ion oxi hoặc halogen.

Trường hợp chung A là cation có kích thước lớn, B là cation có kích thước bé. Cation A cùng với X tạo thành kiểu gói ghém chắc đặc lập phương mặt tâm, còn ion với kích thước bé B nằm ở tâm khối lập phương đó. Tổng điện tích dương của A và B phải bằng tổng điện tích âm của X. Do đó các tổ hợp có thể có của hợp chất ABO_3 là +1 và +5, +2 và +4, +3 và +3 với hợp chất ABX_3 (X là halogen) chỉ có một trường hợp duy nhất là +1 và +2.

Bảng 11 giới thiệu một số hợp chất kết tinh theo kiểu perôpkit. Hợp chất có cấu trúc perôpkit đóng vai trò quan trọng trong vật liệu áp điện, vật liệu bán dẫn. Hầu hết hợp chất perôpkit có công thức ABO_3 đều có tính chất xecnhet điện. Theo Holsmit thì giữa tính chất xecnhet điện và cấu trúc perôpkit ABO_3 có mối liên hệ được đánh giá bằng yếu tố têlêrăng (t).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (10)$$



Hình 37

a) Tế bào mạng của $SrTiO_3$; b) mặt xếp khí

Bảng 11 Các hợp chất kết tinh theo kiểu perôpkit	
Điện tích cation	Hợp chất perôpkit
+1 và +5	$NaNbO_3$, $KNbO_3$, $AgNbO_3$, $AgTaO_3$,
+2 và +4	$SrTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrHfO_3$, $SrSnO_3$, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $BaPrO_3$, $BaThO_3$
+3 và +3	$LaAlO_3$, $TiTiO_3$, $LaCrO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$
+1 và +2	$KMgF_3$, $KNiF_3$, $KZnF_3$

Yếu tố têlêrăng t này nằm trong khoảng 0,95 đến 1 thì ta có cấu trúc lập phương và có tính xecnhet điện, t nhỏ hơn 0,95 thì thuộc loại lập phương biến dạng và không có tính xecnhet điện.

Ở đây, cần lưu ý một điều là trong tính toán chúng ta xuất phát từ quan niệm cho rằng liên kết trong perôpkit thuần túy là liên kết ion. Như ở trên chúng ta đều biết điều này không thực sự đúng, do đó không thể áp dụng quy tắc của Golsmit một cách máy móc được.

Trong mạng lưới tinh thể perôpkit thường có lỗ trống cation A, còn cation B thì hầu như chưa gặp lỗ trống. Có thể xem cấu trúc của WO_3 thuộc dạng perôpkit mà không có cation A. Hợp chất Na_xWO_4 ($x = 0,3 \div 1$) có mạng lưới đơn giản cấu trúc perôpkit biến dạng trong mọi giá trị của x.

Người ta cũng đã gặp perôpkit có lỗ trống anion. Ví dụ titanatsronti có công thức $\text{SrTiO}_{2,5}$ đồng hình với cấu trúc lập phương của SrTiO_3 , trong đó có lỗ trống O^{2-} .

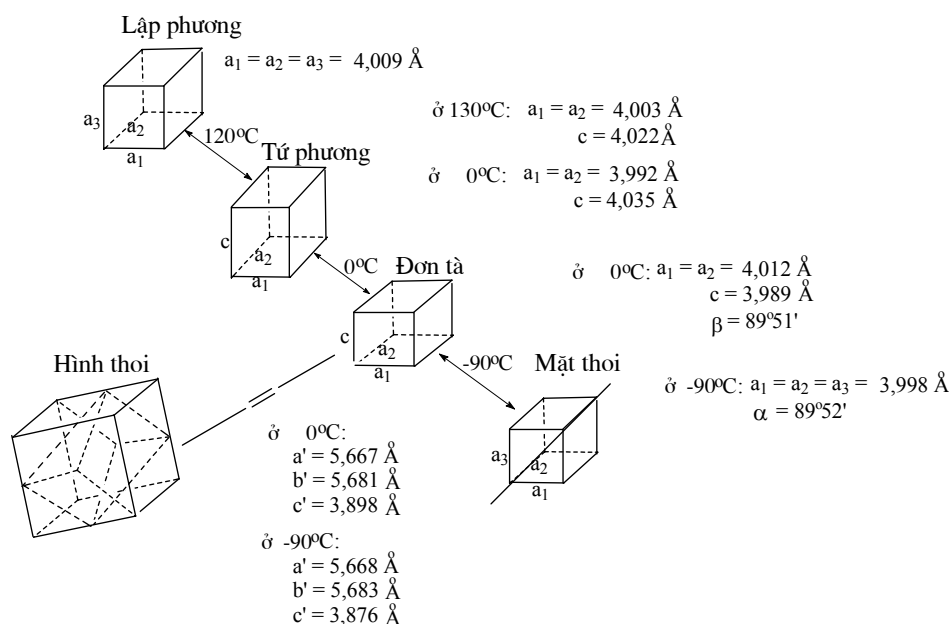
Một trong các hợp chất quan trọng của nhóm perôpkit là BaTiO_3 . Đây là chất áp điện đầu tiên thu được dưới dạng gốm và được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật hiện đại.

Bari titanat có 2 dạng thù hình chính. Trên 1460°C barititanat tồn tại dưới dạng lục phương, không có tính áp điện; dưới 1460°C chuyển thành dạng lập phương và có tính áp điện. Nhưng khi làm nguội xuống dưới 1460°C dạng lục phương có thể chưa chuyển thành lập phương và tồn tại ở dạng không bền đến nhiệt độ phòng. Một tính chất lí thú của dạng lập phương là biến hoá mạng lưới khi thay đổi nhiệt độ.

Khi làm lạnh đến 120°C , tế bào perôpkit bị kéo dài theo một cạnh làm cho mạng lưới từ lập phương biến thành tứ phương, c/a lớn hơn 1. Sự chuyển pha lúc này kèm theo biến đổi bất thường về điện môi chứng tỏ có phát sinh sự phân cực của tế bào. Làm lạnh tiếp tục đến 0°C lại xảy ra biến hoá thù hình thứ hai. Sự thay đổi cấu trúc lúc này có thể hình dung như kéo dài khối lập phương dọc theo đường chéo của một mặt bên. Ở nhiệt độ thấp hơn nữa (-90°C) có sự biến hoá thù hình thứ 3, lần này tế bào bị kéo dài theo đường chéo của khối lập phương tạo thành khối mặt thoi (xem hình 38).

Ở tất cả ba nhiệt độ đó hướng của momen lưỡng cực xecnet điện đều song song với hướng kéo dài tế bào mạng. Đó là do sự chuyển dịch vị trí của ion titan trong bát diện oxi. Ban đầu khi hạ nhiệt độ sẽ hướng về phía một ion oxi, sau đó hướng về phía giữa hai ion oxi và cuối cùng hướng về giữa ba ion oxi. Cách giải thích này đã được Kay H. F. và Vonsden đưa ra từ năm 1949.

Cũng như spinen, các hợp chất có cấu trúc perôpkit có thể tạo thành dung dịch rắn thay thế với nhau trong một giới hạn rất lớn. Ví dụ PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , BaSnO_3 , BaHfO_3 , KNbO_3 , có thể tạo thành dãy dung dịch rắn không hạn chế với BaTiO_3 .

**Hình 38**Biến hoá của tế bào mạng BaTiO₃

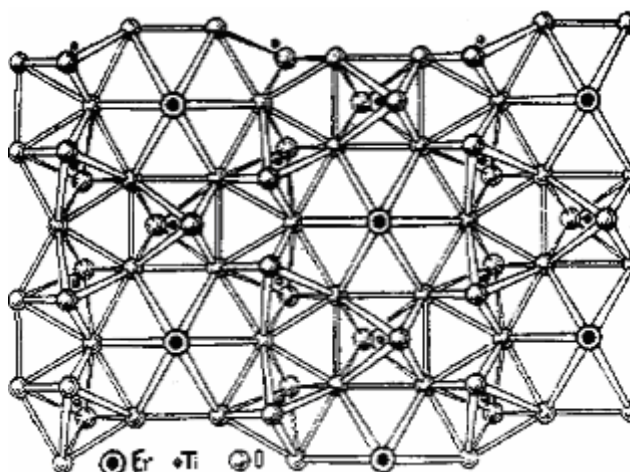
Sự thay thế Ba²⁺, Ti⁴⁺ trong barititanat bằng các cation hoá trị 2 và bằng Zr⁴⁺ có thể cải thiện nhiều tính chất vật lý của gốm áp điện bari titanat. Gốm PZT là một loại dung dịch rắn như vậy. Ở đây Pb²⁺ thay thế Ba²⁺ còn Zr⁴⁺ thay thế Ti⁴⁺, loại gốm PZT hiện tại vẫn còn giữ vai trò trong kỹ thuật.

1.2.2.3 Pyrôclo A2B2O7.

Pyrôclo là tên gọi của nhóm khoáng vật chứa đất hiếm có công thức không ổn định (Na,Ca,...)₂(Nb,Ti...)O₆.F.OH. Chữ pyros từ gốc Hylạp có nghĩa là lửa, cloros có nghĩa là màu lục. Loại khoáng vật này khi thử bằng phản ứng ống thổi thì có màu lục. Thành phần khoáng vật này rất không ổn định (bảng 12).

Bảng 12					
Thành phần của một số mẫu khoáng vật pyrôclo					
Chất	Hàm lượng (%)	Chất	Hàm lượng (%)	Chất	Hàm lượng (%)
Nb ₂ O ₅	0÷63	Na ₂ O	1÷6	(Ce,La) ₂ O ₃	2÷15,3
Ta ₂ O ₅	0÷77	K ₂ O	0÷1,4	(Y,Er) ₂ O ₃	0÷5,1
TiO ₂	2÷13	CaO	4÷18,1	SnO ₂	0÷4,1
ThO ₂	0÷5	MnO	0÷7,7	ZrO ₂	0÷5,7
UO ₂	0÷11,4	FeO	0÷10	WO ₃	0÷0,3
UO ₃	0÷15,5	Fe ₂ O ₃	0÷9,8	H ₂ O	0÷6

Ngoài ra còn chứa một ít Sb₂O₅, MgO, PbO, HfO₂, SiO₂, Al₂O₃, SrO, BeO, CuO, GeO₂.



Hình 39
Cấu trúc pyrôclo $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Khoáng vật pyrôclo thuộc hệ lập phương. Mạng tinh thể tương tự florit CaF_2 . Khi chuyển từ florit thành pyrôclo thì vị trí của F^- bị chiếm bởi O^{2-} . Nhưng mỗi tế bào mạng có một ion O^{2-} bị khuyết, 7 ion O^{2-} còn lại bị chuyển dịch làm cho vị trí lí tưởng ban đầu biến đổi. Trong công thức tổng quát của pyrôclo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ thì A là cation có kích thước lớn hơn được bao quanh bằng 8 ion O^{2-} tạo thành một khối lập phương biến dạng. Cation nhỏ B^{4+} nằm trong bát diện dạng BO_6^{8-} . Các bát diện BO_6 nối với nhau qua đỉnh tạo thành một dãy dây xích dọc gần song song với nhau. Các dây xích này lại nối với nhau qua bát diện BO_6 để lập nên dãy dây xích ngang trực giao với dãy dây xích dọc (hình 39).

Vị trí trung gian giữa các bát diện BO_6 được xếp bằng các ion A. Nhóm pyrôclo có giá trị nhất trong vật liệu mới là titanat đất hiếm có công thức tổng quát là $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Theo tính toán của nhiều tác giả thì chỉ có những nguyên tố đất hiếm nào có bán kính thỏa mãn hệ thức:

$$1,22 < \frac{r_{\text{Ln}^{3+}}}{r_{\text{Ti}^{4+}}} < 1,5$$

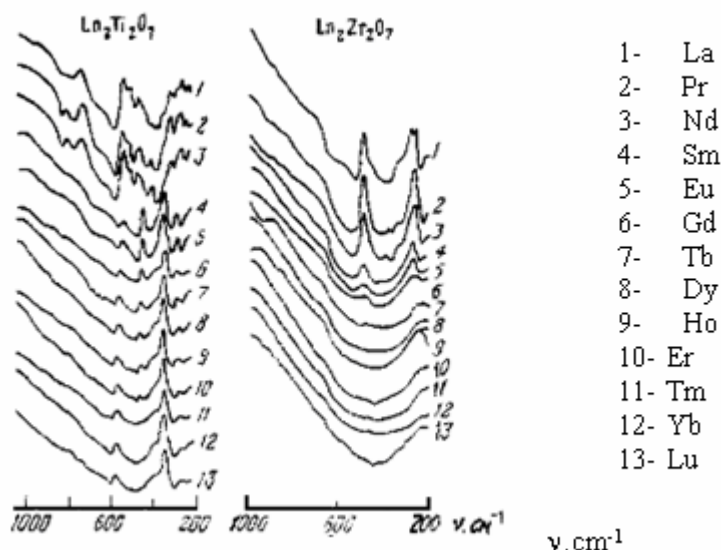
thì hợp chất titanat mới có cấu trúc pyrôclo.

Bảng 13 cho biết bán kính của các ion đất hiếm và tỷ số $\frac{r_{\text{Ln}^{3+}}}{r_{\text{Ti}^{4+}}}$ ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0,64\text{\AA}$).

Bảng 13								
Bán kính của một số cation đất hiếm								
Ion	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	
r (Å)	1,061	1,034	1,013	0,995	0,979	0,964	0,050	
$r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$	1,660	1,610	1,580	1,550	1,530	1,500	1,480	
Ion	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
r (Å)	0,938	0,923	0,908	0,894	0,889	0,899	0,858	0,84
$r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$	1,460	1,440	1,420	1,400	1,390	1,390	1,34	1,32

Như vậy là từ La đến Pm thì các titanat $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ kết tinh theo hệ đơn tà, còn tất cả các đất hiếm còn lại (từ Sm đến Lu) thì titanat $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ kết tinh theo hệ lập phương kiểu pyrôclo. Trong dãy này có sự phụ thuộc tuyến tính giữa thông số mạng a và bán kính ion Ln^{3+} .

Sự chuyển từ cấu trúc florit đến pyrôclo làm xuất hiện các vạch siêu cấu trúc trên giản đồ tia X, đặc biệt trên giản đồ phổ hồng ngoại chúng ta thấy một cách khá rõ rệt sự chuyển pha pyrôclo khi xét hệ titanat và zirconat đất hiếm ($R_{\text{Zr}^{4+}} = 0,82\text{\AA}$ (xem hình 40).



Hình 40.
Phổ hồng ngoại của titanat và zirconat đất hiếm

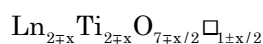
Đối với hệ titanat, các pic đặc trưng cho cấu trúc pyrôclo chỉ có từ Sm đến Lu. Còn với hệ zirconat thì pic đặc trưng cho pha pyrôclo lại chỉ thấy đối với La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, với cation đất hiếm có bán kính bé hơn Gd thì không tạo thành pha có trật tự.

Đặc tính của pyrôclo là tính bất hợp thức. Tính bất hợp thức ở đây là do hai nguyên nhân.

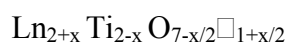
a) Có sự thay thế một phần Ti^{4+} bằng các ion đất hiếm Ln^{3+} , lúc này sẽ xuất hiện lỗ trống bổ sung trong phân mạng anion.

b) Có sự thay thế một phần Ln^{3+} bằng Ti^{4+} .

Do đó công thức tổng quát của pyrôclo có thể viết



Nếu thay thế 1 ion Ln^{3+} vào trí Ti^{4+} thì thiếu một điện tích dương, để đảm bảo cân bằng về điện phải loại ra một điện tích âm, hay nói cách khác loại ra 1/2 vị trí ion oxi, do đó lúc đầu chỉ có một lỗ trống của ion oxi bây giờ thêm 1/2 lỗ trống oxi và công thức tổng quát sẽ là:



Trong dãy titanat đất hiếm đã có nhiều công trình nghiên cứu khá kỹ cấu trúc của $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ và $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X và giản đồ neutron. Tế bào mạng lưới của $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ có chứa 16 Er^{3+} , mỗi ion Er^{3+} được bao quanh bằng 8 ion oxi trong đó 2 ion nằm ở vị trí đối diện nhau và cách nhau một khoảng $2,185\text{\AA}$, còn 6 ion oxi còn lại nằm trên cùng một mặt phẳng cách nhau $2,471\text{\AA}$ (hình 39).

1.2.2.4 Pha siêu dẫn 1:2:3

Gốm siêu dẫn nhiệt độ cao (gần 100 K) là loại vật liệu mới được ra đời vào cuối năm 1986, hiện nay nhịp độ nghiên cứu quanh lĩnh vực này đang được phát triển với quy mô chưa từng thấy. Trong vòng 4, 5 năm ở thập kỷ 80 của thế kỷ XX, mỗi năm có tới hàng nghìn công trình nghiên cứu tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và các tính chất của loại vật liệu này. Tài liệu số 9 trình bày tổng quan về lĩnh vực này cho đến năm 1988.

Cho đến nay đã biết được nhiều loại gốm có tính siêu dẫn nhiệt độ cao, trong đó loại quan trọng nhất có công thức ứng với thành phần $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. ở đây R là Y hoặc Ln. Lần lượt theo thứ tự số nguyên tử ytri, bari, đồng trong công thức này, người ta gọi tắt là pha gốm 1:2:3. Gốm $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ có cấu trúc tinh thể thuộc hệ hình thoi. Có thể xem cấu trúc của pha này như là dẫn xuất của peropkit được nhân ba giá trị trục C theo trật tự Ba-Y-Ba. Tế bào mạng của pha 1:2:3 gồm các lập phương peropkit có đỉnh là nguyên tử Cu, hai lập phương có tâm là bari kẹp giữa một lập phương có tâm là ytri.

Đặc tính quan trọng của cấu trúc pha 1:2:3 là vị trí của đồng không giống nhau do sự bố trí các lỗ khuyết oxi. Nguyên tử Cu ở vị trí 1 là tâm của mặt hình vuông trong mặt phẳng bc. Như vậy số phối trí của nguyên tử Cu này là 4. Nguyên tử Cu ở vị trí thứ 2 nằm trong khối chóp có đáy là hình vuông. Như vậy số phối trí của nguyên tử Cu này là 5 (xem hình 41).

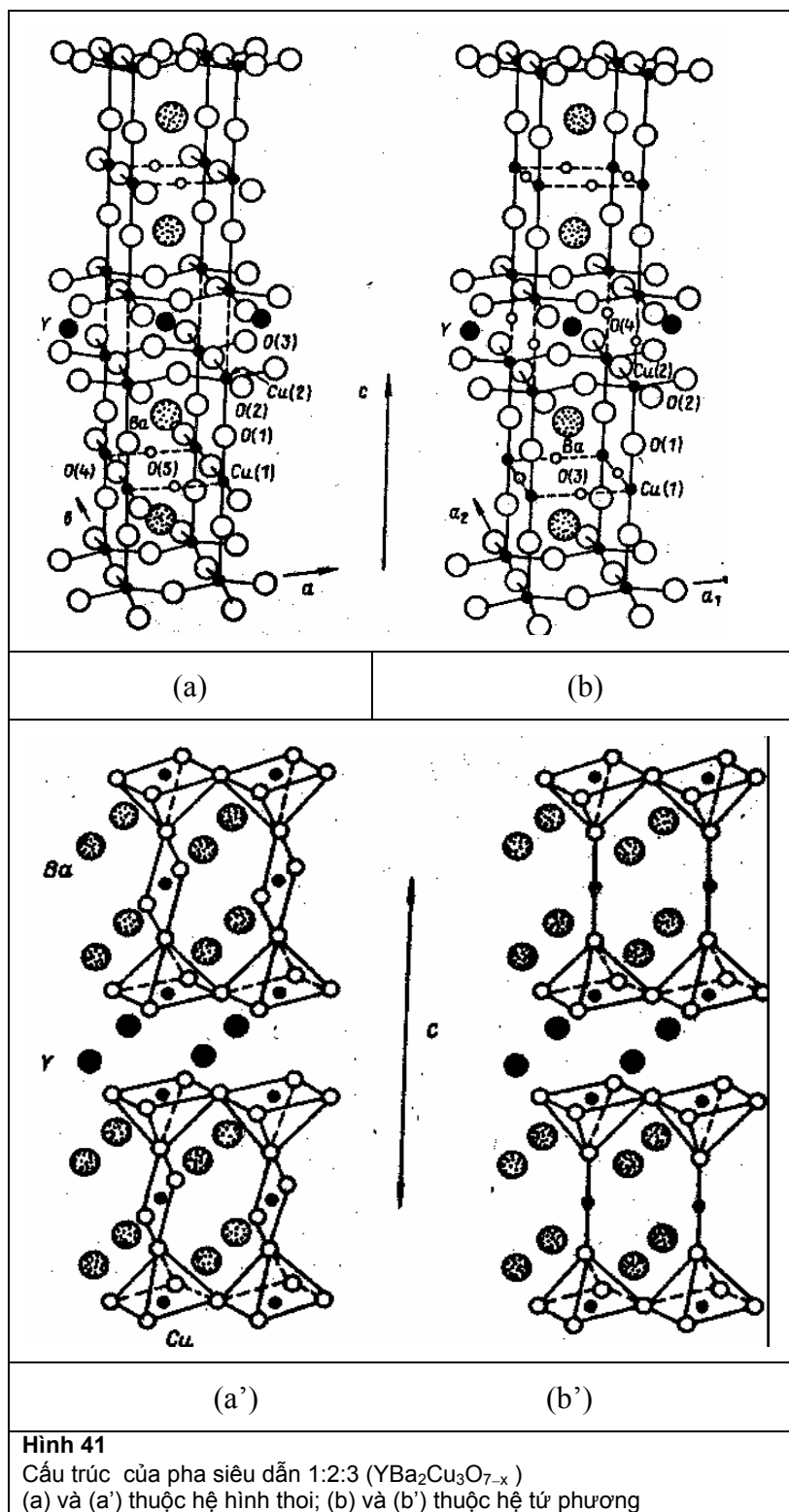
Các hình chóp CuO_5 và mặt CuO_4 tạo thành từng lớp song song với mặt ab. Hai hình chóp CuO_5 kẹp giữa một lớp CuO_4 . Hai hình chóp quay đỉnh về phía hình vuông CuO_4 và nối với nhau qua cầu oxi.

Tuỳ theo điều kiện tổng hợp (đặc biệt là áp suất riêng phần của oxi trong hệ phản ứng) số lỗ trống oxi thay đổi. Do đó hệ số của oxi trong công thức không xác định (bằng $7-x$) và trạng thái oxi hoá của đồng cũng thay đổi làm ảnh hưởng đến tính chất điện của gốm.

Cuprat lantan La_2CuO_4 có cấu trúc tinh thể của K_2NiF_4 là chất bán dẫn nhưng khi chế hoá nhiệt ở áp suất riêng phần P_{O_2} cao, hoặc tạo ra các khuyết tật cation trong các phân mạng thì có thể biến thành trạng thái siêu dẫn ở 40K. Có thể giải thích điều này như sau: Hợp chất cuprat khi mới điều chế có các khuyết tật sôtki (xem chương sau) vừa có lỗ trống cation vừa có lỗ trống anion do đó sản phẩm thu được có công thức $\text{La}_{2-2x}\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4-4x}$. Ở áp suất riêng phần cao của oxi, thì oxi có thể lấp đầy các lỗ trống anion, do đó một số cation đồng (II) sẽ chuyển thành các mức oxi hoá cao $\text{La}_{2-2x}\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$.

Hoặc có thể điều chế pha siêu dẫn cuprat lantan bằng phản ứng tổng hợp với tỷ lệ dư CuO dưới áp suất bình thường của oxi. Lúc này giai đoạn ban đầu tạo thành các lỗ trống anion và hình thành hợp chất trung gian $\text{La}_{1,9}\text{Cu}^{2+}\text{O}_{3,85}$. Hợp chất này có khả năng chiếm lấy oxi để tạo nên $\text{La}_{1,9}\text{Cu}^{2+3+}\text{O}_4$.

Phương pháp thứ ba tạo thành cuprat siêu dẫn là hợp kim hoá La_2CuO_4 bằng các oxit kiềm thổ. Ví dụ hợp kim hoá bằng stronti thì thu được pha tinh thể $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ với giá trị x từ 0,15 đến 0,2. Có thể thay thế Cu bằng kim loại chuyển tiếp 3d khác.



1.2.2.5 Silicat

Silicat là loại hợp chất phổ biến nhất trong vỏ Quả Đất cũng như trong vật liệu vô cơ. Cấu trúc của silicat được tạo thành từ sự gói ghém chắc đặc các ion oxi. Trong các hốc trống của bộ khung anion đó được sắp xếp các cation kim loại và đặc biệt ion Si^{4+} chiếm tỷ lệ lớn

nhất. Tùy thuộc vào kích thước của cation mà chúng được xếp vào các hốc trống tứ diện, bát diện, lập phương, lục phương. Các silicat tự nhiên thông thường có các cation Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} ... Khi tỷ lệ r_c/r_a nằm giữa 0,41 và 0,732 thì cation có SPT 6, khi tỷ lệ đó nằm giữa 0,732 và 1 thì cation có SPT 8. Bảng 14 giới thiệu SPT của một số cation chủ yếu trong silicat.

Bảng 14 Bán kính ion và số phối trí của vài ion quan trọng trong silicat					
Nguyên tử	Ion	Bán kính ion (Å) (hệ thống Pauling)	r_c/r_a	SPT	Đơn vị cấu trúc
Oxi	O^{2+}	1,36	-	-	-
Silic	Si^{4+}	0,39	0,29	4	tứ diện
Nhôm	Al^{3+}	0,57	0,42	4	tứ diện
				6	bát diện
Sắt	Fe^{3+}	0,59	0,59	6	bát diện
	Fe^{2+}	0,83	0,63	6	bát diện
Magiê	Mg^{2+}	0,78	0,57	6	bát diện
Natri	Na^{+}	0,98	0,725	6	bát diện
				8	lập phương
Canxi	Ca^{2+}	1,06	0,8	8	lập phương
Kali	K^{+}	1,33	1,0	12	lục phương

Trong silicat có nhiều ion có thể nằm trong các đơn vị cấu trúc khác nhau. Ví dụ Al vừa có thể nằm trong tứ diện vừa có thể nằm trong bát diện. Na vừa có thể nằm trong bát diện vừa có thể nằm trong khối lập phương...

Có thể biểu diễn mạng lưới silicat bằng cách sắp xếp các khối tứ diện SiO_4 và bát diện $\text{M}(\text{OH})_6$ (M có thể là Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ...) theo mạng lưới 3 chiều trong không gian. Sự hình thành các khoáng vật thường xảy ra sự thay thế cation trong mạng lưới. Bởi vậy, công thức khoáng vật thường được viết dưới dạng tổng quát. Ví dụ khoáng vật almandin thuộc nhóm grênat có công thức lí thuyết là $\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$. Nhưng vị trí nút mạng của Al^{3+} có thể thay thế bằng Fe^{3+} ..., vị trí của Fe^{2+} thường bị thay thế bằng Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} . Khả năng thay thế đó phụ thuộc vào sự có mặt của cation M^{2+} , M^{3+} trong quá trình hình thành mạng lưới almandin, nhiệt độ, pH... Do đó công thức khoáng vật almandin thường được viết dưới dạng tổng quát: $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]_3$, trong công thức này cần hiểu một phân tử có chứa tổng số 3 cation M^{2+} và hai cation M^{3+} . Nếu kết quả phân tích pha (phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp DTA, phương pháp hiển vi phân cực...) cho biết mẫu của ta chỉ có một khoáng vật almandin duy nhất, thì từ kết quả phân tích hoá học của mẫu ta có thể viết được công thức chính xác của phân tử almandin. Sau đây là phương pháp xác định công thức cấu tạo. Ví dụ từ kết quả thành phần hoá học ở bảng 15 ta có:

Cứ 2,472 nguyên tử oxi thì có 0,615 nguyên tử silic, trong phân tử almandin có 12 nguyên tử oxi, vậy một phân tử almandin có 2,985 hoặc quy tròn là 3 nguyên tử silic. Cũng tính như vậy ta có số nguyên tử kim loại trong một phân tử almandin ghi ở cột 6 của bảng 15 và công thức cấu tạo của mẫu nghiên cứu là $(\text{Fe}_{2,315}^{2+}\text{Mg}_{0,366}\text{Mn}_{0,169}\text{Ca}_{0,155})(\text{Al}_{1,961}\text{Fe}_{0,038}^{3+})[\text{SiO}_4]_3$.

Từ phần trăm khối lượng của các nguyên tố trong mẫu nghiên cứu và các thông số tế bào mạng, tỷ trọng (g/cm^3), ta có thể tính toán số nguyên tử của mỗi tế bào mạng. Ví dụ mẫu của chúng ta có tỷ trọng là d , thể tích của một tế bào là $V(\text{\AA}^3)$ hoặc $V \cdot 10^{-24}(\text{cm}^3)$. Khối lượng của một tế bào là $V \cdot d \cdot 10^{-24} \text{g}$. Thành phần phần trăm khối lượng của nguyên tố khảo sát là Q , tổng số phần trăm của các nguyên tố là T , ta tính được khối lượng của nguyên tố đó trong một tế bào là $Q \cdot V \cdot d \cdot 10^{-24} / T$.

Bảng 15 Thành phần hoá học của mẫu almandin					
Oxit (1)	%khối lượng (2)	Số pt. oxit (3)	Số cation (4)	Số ion O^{2-} (5)	(6)
SiO_2	36,96	0,615	0,615	1,230	2,985 \rightarrow 3
Al_2O_3	20,65	0,205	0,406	0,609	1961 0.038 } 1,999 \rightarrow 2
Fe_2O_3	0,70	0,004	0,008	0,012	
FeO	34,30	0,477	0,477	0,477	2,315 0.169 0,366 0,155 } 3,005 \rightarrow 3
MnO	2,45	0,035	0,035	0,035	
MgO	3,17	0,077	0,077	0,077	
CaO	1,81	0,032	0,032	0,032	
Tổng	100,04			2,472	

Nguyên tử lượng của nguyên tố đó là A . Nếu gọi số nguyên tử có trong T gam mẫu là R (giá trị ghi trong cột 4) thì số nguyên tử trong một tế bào là:

$$Z = \frac{Q \cdot V \cdot d \cdot 10^{-24}}{A \cdot 1.6602 \cdot 10^{-24}} = \frac{R \cdot V \cdot D}{1.6602 \cdot T} \quad (16) \text{ vì } Q/A = R$$

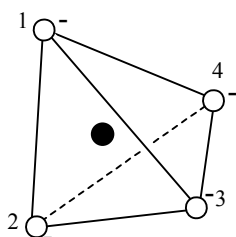
Ví dụ almandin có tế bào mạng thuộc hệ lập phương, cạnh $a = 11,54 \text{\AA}$. Tỷ trọng $d = 4,22 \text{ g/cm}^3$. Trên bảng 15 có tổng là 100,04. Trong 100,04 gam mẫu có chứa 2,472 nguyên tử oxi ($R = 2,472$). Do đó số nguyên tử oxi có trong một tế bào là:

$$\frac{(11,54)^3 \cdot 4,22 \cdot 2,472}{1,6602 \cdot 100,04} = 96,51$$

Kết quả thu được là số lẻ, điều này là do sai số khi phân tích thành phần hoá học, khi xác định giá trị a , d . Nhưng kết quả khảo sát nhóm không gian của hệ tinh thể grênat cho thấy số nguyên tử oxi, kim loại M^{2+} , M^{3+} , silic trong một tế bào nguyên tố chỉ có thể là 16, 24, 32, 48, 96. Vậy ở đây ta lấy giá trị là 96.

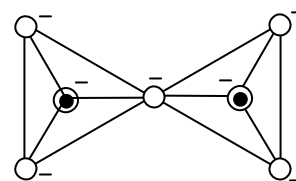
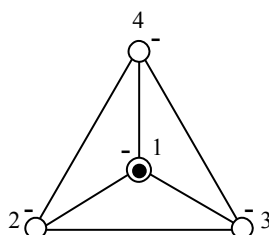
Silicat được phân thành các lớp sau đây:

1) *Octosilicat*: (còn gọi là nezosilicat), gồm các tứ diện riêng lẻ SiO_4^{4-} . Bốn hoá trị dư được bão hoà bằng một cation hoá trị 4+ (ví dụ zircon ZrSiO_4), hoặc bằng hai cation hoá trị 2+ (ví dụ fosterit Mg_2SiO_4 , faialit Fe_2SiO_4). Các cation Fe^{2+} và Mg^{2+} có kích thước gần bằng nhau do đó có thể thay thế lẫn nhau trong fosterit và trong faialit để tạo thành một dãy dung dịch rắn liên tục có tên gọi là olivin (hoặc còn gọi là peridot) với công thức $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.



Hình 42

Tứ diện SiO_4^{4-} trong mạng octosilicat (\bullet Si^{4+} , \circ O^{2-})



Hình 43

Sorosilicat

Octosilicat thường kết tinh trong hệ tinh thể đối xứng cao, có độ rắn cao, chỉ số khúc xạ cao. Đôi khi có chứa ion O^{2-} không liên kết trực tiếp với silic. Lớp silicat này có các nhóm sau:

Nhóm olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$

Nhóm grênat $(\text{Ca,Fe,Mn,Mg})_3(\text{Al,Fe,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$

Nhóm silicat nhôm $\text{Al}_2[\text{OSiO}_4]$, topazơ $\text{Al}_2[\text{F}_2\text{SiO}_4]$, và sphen $\text{CaTi}[\text{OSiO}_4]$

Silimanit có ba dạng thù hình đều có công thức chung $\text{Al}_2[\text{OSiO}_4]$ gọi là silimanit, andaluzit, disten.

2) *Sorosilicat*: Đơn vị cấu trúc gồm hai tứ diện có một oxi chung. Như vậy trong đơn vị cấu trúc có 6 hoá trị chưa bão hoà và công thức của bộ khung anion là $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Ví dụ khoáng vật lêlilit $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Anion OH^- có thể kết hợp với nhóm anion này. Ví dụ khi kết hợp thêm 2 anion OH^- thì được ion phức $[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2]^{8-}$ như khoáng vật laosonit $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mạng lưới của lớp này có khi có mặt tứ diện độc lập.

Ví dụ epidot $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3[\text{O.OH.SiO}_4.\text{Si}_2\text{O}_7]$

và idôrcazơ $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2[(\text{OH})_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)]$

Bảng 16.

Một vài khoáng vật thuộc lớp octosilicat

Khoáng vật	Công thức	Hệ tinh thể	d	H	Chỉ số khúc xạ
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$	hình thoi	3,3	6,5–7,0	1,67–1,87 1,63–1,83
Zircon	ZrSiO_4	tứ phương	4,7	7,5	1,92–1,96 1,96–2,02
Phenacit	$\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$	mặt thoi	3–4	7,5–8,0	1,64–1,67
Willemite	$\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$	mặt thoi	3,9–4,2	5,5	1,69–1,72
Pyrop	$\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	3,51	7,0–7,5	1,70
Almandin	$\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	4,25	7,0	1,83
Sposartit	$\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	4,18	7,0–7,5	1,80
Grossulair	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	3,53	6,5	1,73
Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	3,75	7,0	1,89
Uvarovit	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$	lập phương	3,77	7,0	1,86

Silimanit ⁺	Al ₂ [OSiO ₄]	hình thoi	3,30	6–7	1,67–1,65
O'claso	AlBe[OHSiO ₄]	đơn tà	3,10	7,5	1,67–1,65
Topazo	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	hình thoi	3,4–3,6	8,0	1,62–1,61
Sphen	CaTi[(OSiO ₄)]	đơn tà	3,50	5,5	2,09–1,90
Datolit	CaB[(OH)SiO ₄]	đơn tà	2,8–3	5–5,5	1,67–1,63

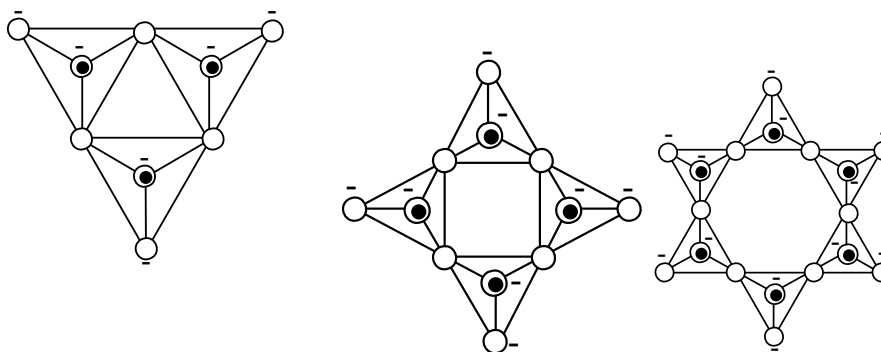
3) Xiclosilicat (silicat mạch vòng)

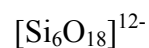
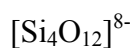
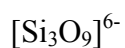
Bảng 17					
Một vài khoáng vật thuộc lớp silicat vòng					
Tên	Công thức	Hệ tinh thể	d	H	Chỉ số
Benitôit	BaTi[Si ₃ O ₉]	Lục phương	3,7	6,5	Khúc xạ
Catapleit	Na ₂ Zn[Si ₃ O ₉]	Lục phương	2,8	6,0	
Endialit	(Na,Ca,Fe) ₆ Zr[OH.Si ₃ O ₉]	Mặt thoi	3,0	5,5	
Axinit	Ca ₂ (Fe,Mn)Al ₂ [OH.BO ₃ Si ₃ O ₁₂]	Tam tà	3,3	6,5-7	1,7-1,68
Beryl	Al ₂ Be ₃ [Si ₆ O ₁₈]	Lục phương	2,7	7,5-8	1,6-1,58
Cordierit	Mg ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	Hình thoi	2,6	7-7,5	1,54-1,63
(Fe và Mn có thể thay thế Mg tới 10%)					
Tuốcmalin R ⁺ , R ²⁺	₃ Al ₆ [(OH) BO ₃] Si ₆ O ₁₈	Mặt thoi	3,5	7,5	1,65-1,7
Dựa vào thành phần hóa học người ta phân biệt					
Tuốcmalin kiềm (Enbaite) Na(Al,Li) ₃ Al ₆ [(OH) ₄ BO ₃] ₃ Si ₆ O ₁₈					
Tuốcmalin magiê (Dravit) Na Mg ₃ Al ₆ [(OH) ₄ BO ₃] ₃ Si ₆ O ₁₈					
Tuốcmalin sắt (Schor) NaFe ₃ Al ₆ [(OH) ₄ BO ₃] ₃ Si ₆ O ₁₈					
Tuốcmalin canxi magiê (uvit) CaMg ₃ Al ₅ [(OH) ₄ BO ₃] ₃ Si ₆ O ₁₈					
Diôpta	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈].6H ₂ O	Mặt thoi	3,3	5	1,65-1,7

Đơn vị cấu trúc gồm 3, 4, 6 tứ diện nối nhau qua đỉnh oxy để tạo thành vòng (hình 44). Những vòng đó có thể độc lập hoặc chồng lên nhau tạo thành không gian trống chứa các cation có kích thước lớn hơn (Ca, K...) chiếm. Bảng 17 giới thiệu vài khoáng vật thuộc lớp này.

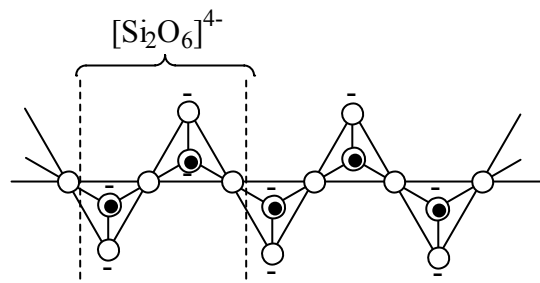
4) Inosilicat (Silicat mạch) có hai nhóm:

+ *Nhóm pyrôxen*: Các tứ diện nối nhau bằng 2 oxy. Công thức khung anion có thể viết [SiO₃]²⁻ hoặc [Si₂O₆]⁴⁻ (hình 45, bảng 18).





Hình 44
Xiclosilicat

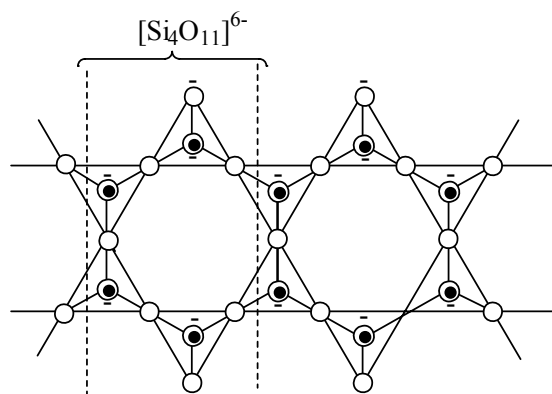


Hình 45
Nhóm pyrôxen

Bảng 18 Một vài khoáng vật nhóm pyrôxen					
Tên	Công thức	Tinh thể	d	H	Chỉ số khúc xạ $n_g - n_p$
Điôpzit	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	đơn tà	3	5	1,694-1,664
Jadeit	$\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	đơn tà	3,4	7	1,667-1,665
Ôgít	$\text{Ca}(\text{MgFeAl})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	đơn tà	3,5	5,5	1,711-1,686
Spodulen	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	đơn tà	3,2	6,5	1,676-1,661
Enstatit	$(\text{MgFe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	hình thoi	3,5	5,5	1,77-1,73

Một phần MgO có thể thay thế bằng FeO. Trong enstatit chứa dưới 5% FeO. Nếu FeO có giá trị giữa 5 đến 14% thì gọi là bronzit, nếu FeO có trên 14% thì gọi là hypecten.

+ *Nhóm amphibôn*: Công thức của bộ khung anion là $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Tâm của mỗi lục giác có thể có nhóm OH^- lúc đó công thức của bộ khung anion là $[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{7-}$.



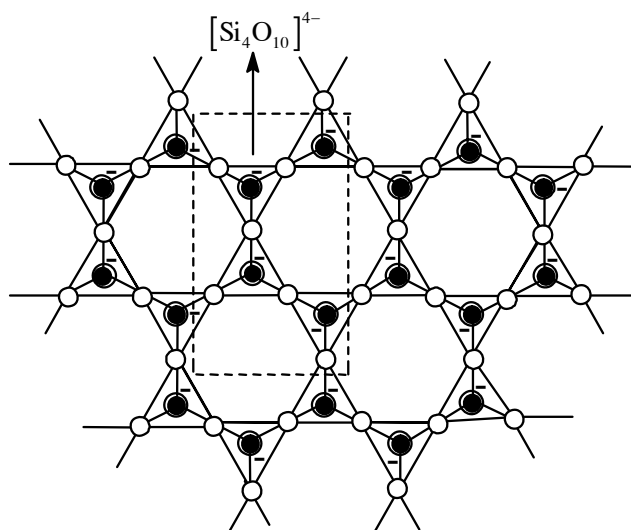
Hình 46
Nhóm amphibôn

Bảng 19. Một vài khoáng vật nhóm amphibôn					
Tên	Công thức	Tinh thể	d	H	Chỉ số khúc xạ $n_g - n_p$
Trêmolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$	đơn tà	2,3	5-6	1,633 - 1,60
Actinot	$\text{Ca}_2(\text{MgFe})_5[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$	đơn tà			1,634 - 1,61
Glaucophan	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[(\text{OH}.\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$	đơn tà	3,0	6-6,5	1,63 - 1,61
Wollastonit	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	tam tà	2,9	5	1,634 - 1,62
Rodonit	$\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$	tam tà	3,5	6	1,76 - 1,72

5) *Phylosilicat* (silicat lớp): Các mạch pyroxen hoặc amphibôn kết hợp lại với nhau tạo thành mặt phẳng lớn vô hạn. Nếu xét một đơn vị nhỏ nhất đủ đặc trưng cho cả lớp thì trong cấu trúc này mỗi tứ diện chỉ còn một oxi chưa bão hoà hoá trị. Do đó công thức của bộ khung anion có thể viết dưới dạng $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Những lớp phẳng này chồng lên nhau và cùng quay đỉnh tứ diện SiO_4^{4-} vào nhau. Giữa hai lớp có chứa ion OH^- và các cation kim loại. Do đó công thức cấu trúc của bộ khung anion có cả nhóm OH^- ví dụ $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)]^{6-}$.

Silic trong tứ diện có thể bị thay thế bằng nhôm đến 50% nguyên tử. Sáu đỉnh của 6 tứ diện SiO_4^{4-} tạo thành các mặt lục giác, ion OH^- nằm ở tâm của lục giác đó. Phía đáy các tứ diện cũng có những mặt lục giác. Khi hai mặt đáy chồng lên nhau sẽ tạo nên các khoảng trống dạng khối lục lăng. Các cation kim loại có kích thước lớn (số phối trí 12) nằm trong khối lục lăng này.

Tal ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), mica $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, biotit $\text{K}(\text{MgFe})_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ và các khoáng vật sét thuộc lớp phylosilicat.



Hình 47
Nhóm phylosilicat

Bảng 20 Một vài khoáng vật thuộc lớp phylosilicat					
Tên	Công thức	Tinh thể	d	H	Chỉ số khúc xạ
Tal	$\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	đơn tà	2,7	1	1,58-1,54
Pyrofililit	$\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	đơn tà			
Apofilit	$\text{KCa}_4[\text{F}.\text{Si}_8\text{O}_{20}]$	tứ phương	2,3	4,5	1,53
Muscovit	$\text{KAl}_2[(\text{OH}.\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	đơn tà			1,565-1,535

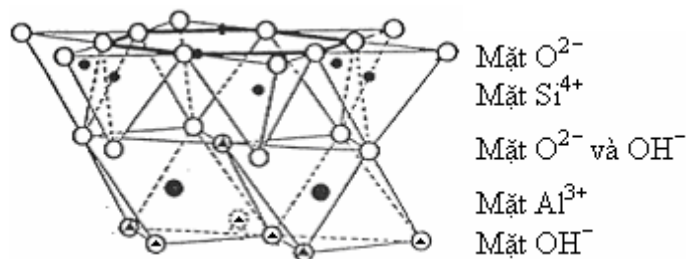
Phlogopit	$\text{KMg}_3[(\text{OH.F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	đơn tà	2,9	3	1,60-1,56
Biotit	$\text{K}(\text{MgFe})_3[(\text{OH.F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	đơn tà	3	3	1,66-1,60
Lepidolit	$\text{KLi}_2\text{Al}[(\text{OH.F})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	đơn tà	3	3	1,56-1,54

Trong phyllosilicat có một nhóm đặc biệt là khoáng vật sét. Vì khoáng vật sét còn có nhiều ứng dụng trong hóa vật liệu nên dưới đây chúng ta xét kỹ hơn.

Khoáng vật sét

Khoáng vật sét có cấu trúc lớp, mỗi lớp gồm một hoặc hai lá tứ diện SiO_2^{4-} và một lá bát diện $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, hai lá tứ diện cùng quay đỉnh về lá bát diện. Tại các nút chung của tứ và bát diện ion OH^- của bát diện được thay thế bằng O^{2-} của tứ diện. Tùy theo cách sắp xếp của lá tứ diện (Te) và lá bát diện (Oc) mà phân thành các nhóm sét sau đây:

a) *Nhóm caolinit (Te-Oc)*. Caolinit là khoáng vật đại diện cho nhóm này. Mỗi lớp caolinit gồm có một lá tứ diện (Te) và một lá bát diện (Oc) (xem hình 48). Vì rằng bán kính O^{2-} và OH^- đều lớn hơn rất nhiều bán kính Si^{4+} , Al^{3+} , nên có thể hình dung mạng tinh thể caolinit gồm các anion O^{2-} và OH^- gói ghém chắc đặc, còn các cation Si^{4+} và Al^{3+} được sắp xếp vào các hốc trống của phân mạng anion đó.



Hình 48
Cấu trúc tinh thể caolinit

Để xác định tế bào mạng của caolinit, chúng ta xem mặt lục giác gồm các ion oxi là đáy. Từ đó dựng các mặt phẳng thẳng đứng (theo trục c) cắt lần lượt qua mặt oxi, mặt oxi và hidroxil và mặt hidroxil (hình 49).

Cạnh a của tế bào khoảng 5 đến 5,44Å, cạnh b khoảng 9 đến 9,422Å. Kích thước mặt đáy này gần như không thay đổi với tất cả các loại khoáng sét. Còn chiều cao (cạnh c) đối với mạng caolinit có giá trị khoảng 7,1 đến 7,15Å.

Trên hình vẽ cho thấy với một tế bào caolinit có:

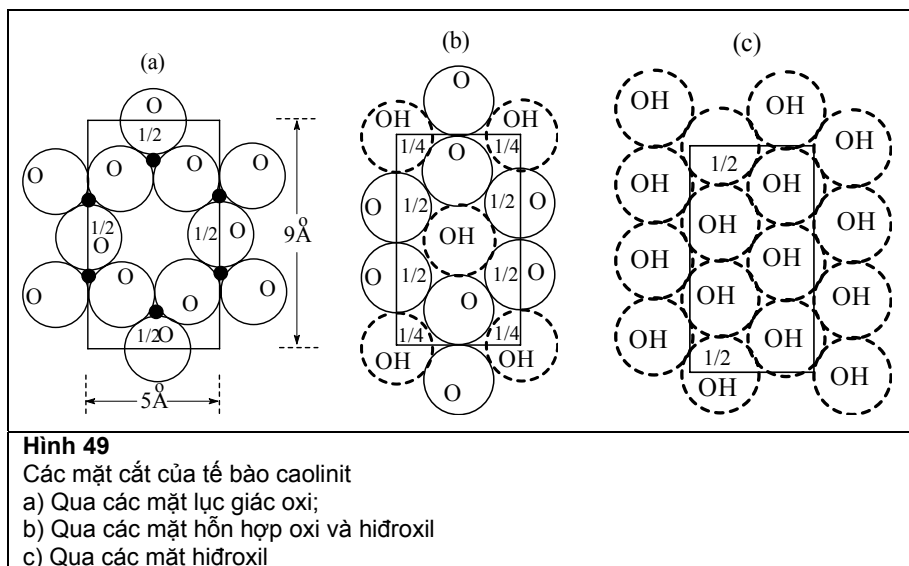
- Mặt lục giác oxi gồm:	$4 + 4/2 = 6\text{O}^{2-}$ $2 + 4/2 = 4\text{Si}^{4+}$
- Mặt hỗn hợp gồm:	$2 + 4/2 = 4\text{O}^{2-}$ $1 + 4/4 = 2\text{OH}^-$ $3 + 2/2 = 4\text{Al}^{3+}$
- Mặt hidroxil:	$5 + 2/2 = 6\text{OH}^-$

Như vậy công thức của một tế bào caolinit là $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Viết dưới dạng oxit là $2(\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O})$. Ta có thể tính được khối lượng riêng của caolinit như sau. Mỗi tế bào có 2 phân tử $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$, nghĩa là khối lượng một tế bào bằng $(2 \times 102) + (4 \times 60) + (4 \times 18) = 516 \rightarrow 516/6,02.10^{23} \text{g}$.

Thể tích một tế bào là $5 \times 9 \times 7,1 = 319,5 \text{ \AA}^3 = 319,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Vậy $d = 516 / (6,02 \cdot 10^{23} \times 319,5 \cdot 10^{-24}) = 2,68 \text{ g/cm}^3$

Nét đặc trưng của khoáng vật caolinit là liên kết hiđrô giữa mặt gồm các ion O^{2-} và mặt gồm các ion OH^- làm cho các lớp gắn với nhau. Cấp hạt của caolinit thường lớn hơn các khoáng vật sét khác.



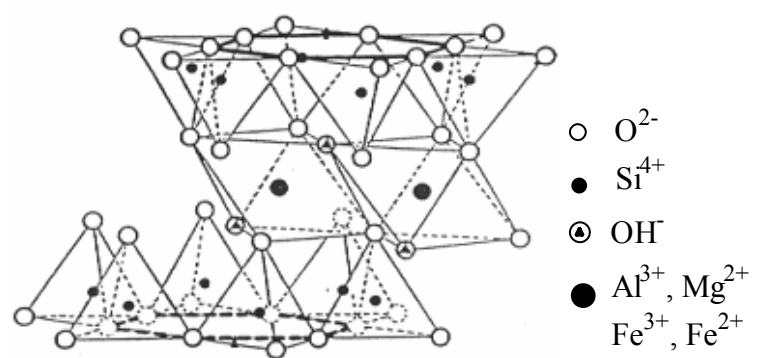
b) Nhóm monmorillonit (Te-Oc-Te)

Sơ đồ cấu trúc của nhóm này gồm một lá bát diện nằm giữa hai lá tứ diện. Theo cách xác định trên đây thì một tế bào mạng monmorillonit có:

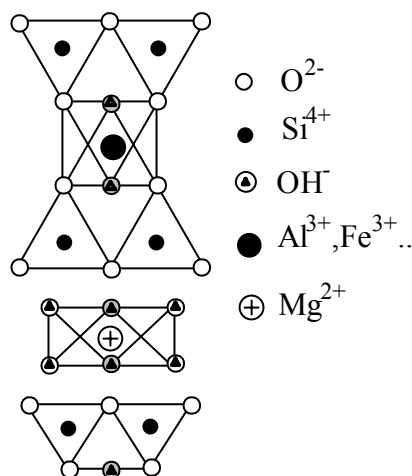
- Mặt lục giác oxi gồm:	$4 + 4/2 = 6\text{O}^{2-}$ $2 + 4/2 = 4\text{Si}^{4+}$	Te
- Mặt hỗn hợp gồm :	$2 + 4/2 = 4\text{O}^{2-}$ $1 + 4/4 = 2\text{OH}^-$ $3 + 2/2 = 4\text{Al}^3$ $2 + 4/2 = 4\text{O}^{2-}$ $1 + 4/4 = 2\text{OH}^-$	Oc
- Mặt lục giác oxi gồm:	$2 + 4/2 = 4\text{Si}^{4+}$ $4 + 4/2 = 6\text{O}^{2-}$	Te

Tổng cộng $2(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$

Nghĩa là mỗi tế bào ứng với 2 phân tử $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Như vậy tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong monmorillonit lớn gấp 2 lần tỷ lệ đó trong caolinit. Giữa các lớp monmorillonit không có liên kết hiđrô, do đó cấp hạt thường bé hơn nhiều so với caolinit.



Hình 50
 Mạng lưới tinh thể monmorillonit



Hình 51
Mạng lưới tinh thể clorit

Nét đặc trưng monmorillonit là thường xuyên có sự thay thế Al^{3+} trong vị trí bát diện bằng các ion Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ... và thay thế vị trí Si^{4+} trong tứ diện bằng Al^{3+} . Điện tích dương thiếu do sự thay thế không cùng điện tích đó được bù trừ bằng các cation trao đổi. Dung tích trao đổi cation của nhóm khoáng sét này có thể đạt từ $90 \div 150$ mđlg/100 gam mẫu. Các cation trao đổi này thường xuyên có kèm theo các phân tử nước hydrat.

c) Nhóm hidromica (Te-Oc-Te)

Cấu trúc tinh thể cũng giống như của nhóm monmorillonit, nhưng ở hidromica cation bù trừ chỉ là K^+ . Vì rằng kích thước của K^+ lớn hơn nhiều của Na^+ , Mg^{2+} cho nên vị trí K^+ được giữ khá chắc không tham gia phản ứng trao đổi.

d) Nhóm clorit (Te-Oc-Te-Oc)

Giữa các lớp của monmorillonit còn có thêm một lớp bát diện bruxit $[Mg(OH)_6]^{4-}$ (hình 51).

7) Tectosilicat (silicat với cấu trúc 3 chiều)

Có thể hình dung mạng tinh thể tectosilicat gồm các tứ diện SiO_4^{4-} nối với nhau qua đỉnh oxy như trong tinh thể SiO_2 . Nhưng ở đây vị trí của Si^{4+} bị thay thế bằng Al^{3+} có khi tới 50%. Số điện tích dương thiếu do sự thay thế đó được bù trừ bằng các ion dương có số phối trí lớn như Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Do đó lớp silicat này gọi là aluminosilicat. Có 3 nhóm tectosilicat là phenpat, phenpatoit, zeolit.

a) *Nhóm phenpat*: Phenpat là khoáng vật phổ biến nhất của vỏ quả đất (chiếm 50% khối lượng). Công thức của phenpat thay đổi từ $X[AlSi_3O_8]$ đến $Y[Al_2Si_2O_8]$ tùy theo cation X và Y người ta phân thành 2 nhóm:

- Phenpat kiềm (octozơ và microlin) đều có công thức chung $K[AlSi_3O_8]$ nhưng octozơ thuộc hệ đơn tà, tỷ trọng 2,6, độ rắn 6 có thể chứa một ít natri (dưới dạng anbit), sắt, bari, rubiđi, còn microlin thuộc hệ tam tà.

Anbit	(0 ÷ 10%An, 90 ÷ 100%Ab)
Olgoclazơ	(10 ÷ 30%An, 70 ÷ 90% Ab)
Ađesin	(30 ÷ 50%An, 50 ÷ 70%Ab)
Labrade	(50 ÷ 70%An, 30 ÷ 50% Ab)
Bitonit	(70 ÷ 90%An, 10 ÷ 30% Ab)
Anoctit	(90 ÷ 100%An, 0 ÷ 10%Ab)

- Phenpat kiềm thổ (plagiocla). Nhóm này gồm một dãy dung dịch rắn liên tục của các khoáng vật từ anbit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ đến anoctit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Các khoáng vật trung gian được phân loại theo thành phần phần trăm của anbit (Ab) và anoctit (An).

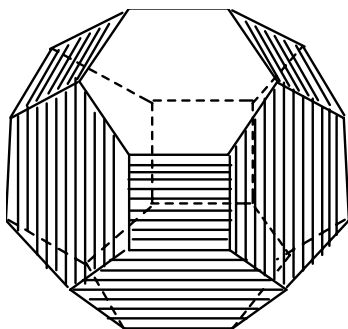
b) *Nhóm phenpatoit*: Là loại alumosilicat natri và kali xuất hiện ở các khối macma nghèo silic, giàu kiềm. Trong đó có loxit $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ thuộc hệ tứ phương, có thể chứa một lượng rất ít natri và rubidi, anaxim $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, nephelin $\text{KNa}_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{14}]$.

c) *Nhóm zeolit*: Zeolit là alumosilicat natri, canxi ngậm nước. Công thức tổng quát của zeolit là $\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Trong đó M là Na^+ , Ca^{2+} ; A là Si^{4+} , Al^{3+} . Tổng số ion Si^{4+} và Al^{3+} bằng y, nghĩa là $a_{\text{Si}} + a_{\text{Al}} = y$ với điều kiện $a_{\text{Al}} < a_{\text{Si}}$.

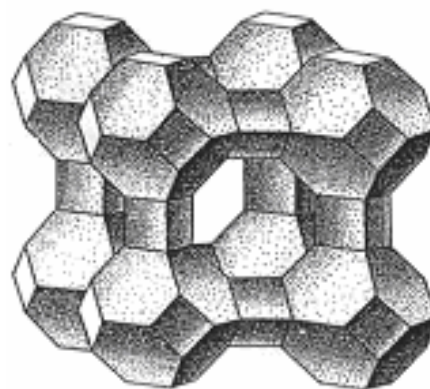
Cơ sở cấu trúc của mạng tinh thể zeolit là tứ diện SiO_4^{4-} . Các tứ diện đó nối với nhau qua cả 4 đỉnh để tạo thành bộ khung 3 chiều trong không gian. Do sự thay thế Si^{4+} bằng Al^{3+} nên bộ khung xuất hiện điện tích âm. Cation bù trừ cho điện tích âm đó nằm ở các hốc, các khoảng trống của bộ khung zeolit. Do sự thay thế như vậy nên bộ khung zeolit có mạch liên kết

-Si-O-Al-O-Si-. Do tương tác tĩnh điện nên không thể có hai tứ diện AlO_4^{5-} ở sát nhau, điều đó có nghĩa là trong zeolit không có mạch liên kết -O-Al-O-Al-O-. Các tứ diện nối với nhau qua đỉnh tạo thành những bát diện cắt. Hình 52 là một bát diện cắt có đỉnh là Si^{4+} và Al^{3+} .

Mỗi bát diện cắt có 24 đỉnh do đó công thức của một bát diện cắt là: $\text{M}_x^+\text{Si}_{24-x}\text{Al}_x\text{O}_{48} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Mỗi bát diện cắt có 6 mặt hình vuông và 8 mặt lục giác đều. Khi các bát diện cắt nối với nhau qua mặt hình vuông sẽ tạo nên mạng lưới không gian thuộc hệ lập phương đơn giản, gọi là zeolit A. Tế bào mạng của zeolit A như vậy có chứa một bát diện cắt. Do đó là công thức zeolit A đúng bằng công thức bát diện cắt. Khi lượng nhôm đạt giá trị tối đa thì $x = 12$, giả sử cation trao đổi chỉ có Na^+ thì lượng nước hấp thụ đạt 27 phân tử và công thức natri zeolit A là $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Hằng số mạng lưới của zeolit này là 12,3Å. Khoảng trống bên trong của tế bào mạng zeolit A có đường kính 11,4Å (thường được gọi là hốc α). Khoảng trống bên trong của hốc bát diện cắt có kích thước bằng 6,6Å (gọi là hốc β).



Hình 52
Bát diện cắt, đơn vị cơ sở của mạng lưới zeolit



Hình 53
Zeolit A

Khi các bát diện cắt nối với nhau qua mặt lục giác thì tạo thành mạng lập phương phức tạp kiểu kim cương. Zeolit thuộc kiểu này có 3 loại gọi là zeolit X, zeolit Y, faujazit. Tế bào lập phương này có cạnh $a = 25\text{\AA}$. Mỗi tế bào có 192 tứ diện $(\text{SiAl})\text{O}_4$. Ví dụ faujazit có thành phần: $\text{Na}_{13}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$. Tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp mà thu được sản phẩm có tỷ lệ Si/Al khác nhau. Đối với zeolit X và Y, số tứ diện AlO_4 trong một tế bào mạng liên hệ với tỷ lệ Si/Al theo hệ thức sau:

$$N_{\text{Al}} = \frac{192}{1 + \text{Si} / \text{Al}} \quad (11)$$

Với zeolit X số cation Al^{3+} trong một tế bào nguyên tố thay đổi từ 77 đến 96, trong zeolit Y con số đó thay đổi từ 48 đến 76. Khi thay thế Al^{3+} vào vị trí của Si^{4+} , hằng số mạng của zeolit X và Y bị thay đổi từ 25\AA đến $24,6\text{\AA}$. Breck và Flanigen đã khảo sát trên 37 mẫu zeolit X và Y với các phương pháp phân tích chính xác thành phần Al trong tinh thể và xác định giá trị a của mạng lập phương đã xác lập được hệ thức:

$$a = 0,00868 N_{\text{Al}} + 24,191 \quad (12)$$

ở đây N_{Al} là số ion nhôm có trong một tế bào mạng zeolit X hoặc Y.

Zeolit có rất nhiều ứng dụng trong nền công nghiệp hiện đại để làm chất trao đổi ion, hấp thụ chọn lọc, rây phân tử, chất mang xúc tác và cả làm chất xúc tác trong kỹ nghệ hoá học, đặc biệt là trong công nghiệp chế biến dầu mỏ.

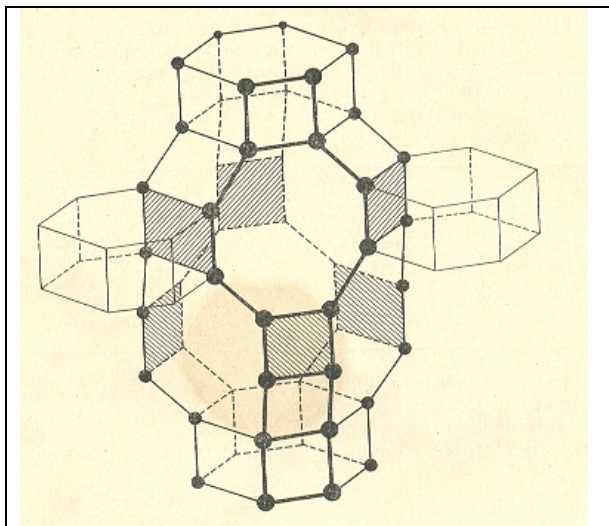
1.3 Những nét đặc biệt của tinh thể cộng hoá trị và tinh thể kim loại

Cấu tạo tinh thể và tính chất của các hợp chất cacbua, nitrua, borua, silixua kim loại có nhiều nét riêng biệt do kiểu liên kết hoá học. Khác với các hợp chất trình bày ở phần trên có liên kết ion là chủ yếu, trong tinh thể của cacbua, nitrua, silixua kim loại thì liên kết cộng hoá trị là chính hoặc liên kết hỗn tạp giữa cộng hoá trị – ion – kim loại.

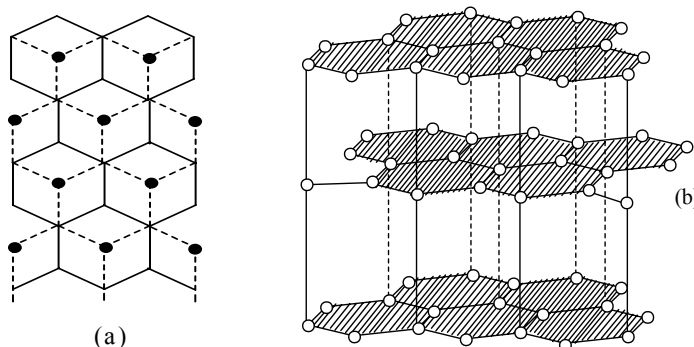
Liên kết cộng hoá trị rất bền vững nên những hợp chất loại này có độ rắn và nhiệt độ nóng chảy cao, giòn. Trong khi đó liên kết kim loại truyền cho cacbua, nitrua, borua, silixua một số đặc tính của kim loại như dẻo, có độ dẫn điện cao, siêu dẫn ở nhiệt độ thấp.

Độ bền và hướng của liên kết cộng hoá trị phụ thuộc vào số lượng tử của điện tử liên kết. Ví dụ liên kết của các obitan p bền hơn liên kết của obitan s. Với kim loại chuyển tiếp thì lại

do liên kết của obitan d. Mặt khác hợp chất gồm có liên kết cộng hoá trị thì vai trò quan trọng lại là liên kết của các obitan lai hoá. Vùng xen phủ của các obitan lai hoá lớn hơn do đó loại hợp chất này có liên kết rất bền và tính định hướng thể hiện rất rõ rệt. Số phối trí của các nguyên tử trong tinh thể có liên kết cộng hoá trị không lớn như trong tinh thể có liên kết ion.



Hình 54
Cách nối các bát cụt qua mặt lục giác
các đỉnh là Si^{4+} hoặc Al^{3+} tại tâm của tứ diện Si(Al)O_4

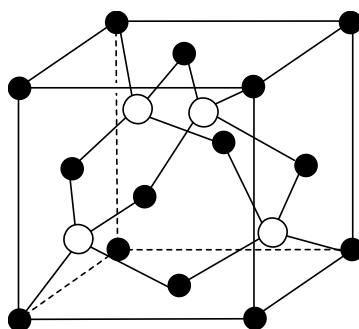


Hình 55
Cấu trúc graphit

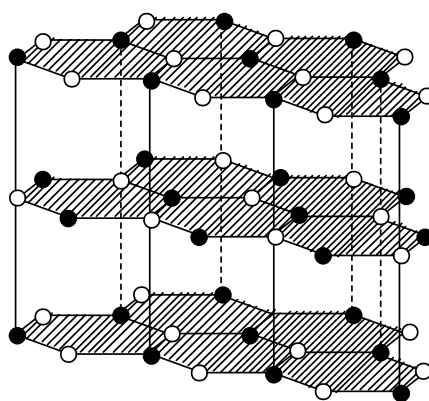
Đối với tinh thể có liên kết kim loại thì có một số đặc tính khác hẳn. Đó là không tuân theo quy luật hoá trị, các nút mạng gần nhau và có thể là các nguyên tử của cùng một nguyên tố. Một số loại chất dùng trong vật liệu gốm mà có liên kết kim loại (ví dụ berilit, aluminat) có thể xem như hợp chất giữa các kim loại, hoặc là hợp kim có trật tự.

Để khảo sát các hợp chất có liên kết cộng hoá trị dùng trong vật liệu vô cơ chúng ta nhắc lại cấu trúc của graphit.

Trong graphit 1 điện tử s và 2 điện tử p của cacbon tạo thành lai hoá sp^2 . Các obitan lai hoá này tạo thành 3 liên kết với 3 nguyên tử cacbon khác trong cùng một mặt phẳng. Điện tử hoá trị thứ tư liên kết yếu với nguyên tử cacbon ở mặt khác. Do đó mạng lưới graphit gồm các lớp liên kết với nhau bằng một lực khá yếu. Các đỉnh của hình lục giác trong cùng một lớp nằm về phía trên hoặc phía dưới đúng ở tâm của hình lục giác của lớp giữa (hình 55a và b).



Hình 56
Kiểu cấu trúc blend (ZnS), kim cương (● Zn, ○ S)



Hình 57
Cấu trúc của nitrua bo (● B, ○ N)

Do cấu trúc như vậy nên graphit có tính đẳng hướng mạnh. Graphit thuộc mạng lưới lục phương.

Kim cương gồm các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 . Sự xen phủ của các obitan lai hoá sp^3 tạo thành mạng lưới không gian 3 chiều. Số phối trí của cacbon ở đây bằng 4. Kim cương thuộc hệ lập phương. Mạng lưới của kim cương giống mạng lưới của blend (hình 56), cùng với loại cấu trúc này có cacbua silic (SiC).

Cấu tạo tinh thể của nitrua bo cũng tương tự cấu tạo graphit. Điểm khác nhau chỉ ở chỗ cách bố trí giữa các lớp lục giác: ở nitrua bo thì các đỉnh của lục giác nằm thẳng hàng theo trục c, như vậy giữa các lớp có mạch liên kết luân phiên $-N-B-N-B-N-$. Liên kết giữa các nguyên tử trong cùng một lớp cũng bền hơn liên kết giữa các lớp.

Cả hai kiểu cấu trúc của graphit và nitrua bo ở áp suất và nhiệt độ cao đều có thể trở thành cấu trúc lập phương kiểu blend. Ở áp suất cao hơn nữa hợp chất NB có thể trở thành cấu trúc zinkit ZnO.

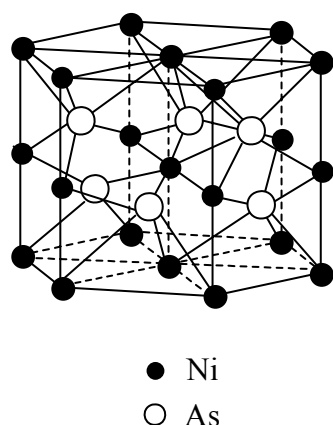
Cacbua, nitrua, borua, silisua của các nguyên tố chuyển tiếp có các kiểu liên kết hoá học hỗn tạp. Nhiều hợp chất trong nhóm này có cấu tạo mạng lưới khá đơn giản. Theo đặc tính cấu tạo tinh thể có thể phân hợp chất nhóm này thành hai loại là pha xâm nhập và pha thay thế.

Nếu tỷ lệ giữa bán kính nguyên tử phi kim (X) và của kim loại (M) trong hợp chất đó không lớn hơn 0,59 thì các nguyên tử kim loại tạo thành mạng gói ghém chắc đặc thông thường như trong mạng kim loại (lập phương mặt tâm và lục phương), còn phần tử phi kim xâm nhập vào các khoảng trống. Điều này thoả mãn với cacbua, nitrua và một phần borua của kim loại chuyển tiếp. Bán kính của nguyên tử silic quá lớn do đó silisua cấu tạo theo kiểu thay thế. Ngoài yếu tố hình học ra cấu trúc tinh thể của hợp chất nhóm này còn phụ thuộc vào thành phần hoá học, điều kiện bên ngoài (áp suất, nhiệt độ) và một số yếu tố khác nữa.

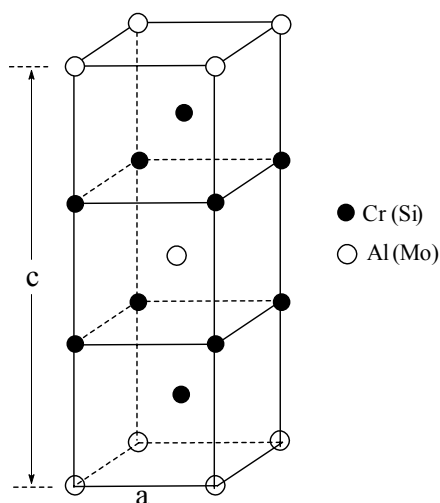
Đứng về quan điểm vật liệu gốm thì cacbua, nitrua có thành phần AX có cấu tạo kiểu NaCl, trong đó các nguyên tử kim loại có kiểu gói ghém chắc đặc lập phương, còn phi kim chui vào các hốc bát diện. Ví dụ tinh thể TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC, TiN, ZrN, CrN, HfN, UN...

Cacbua của wolfram và của molipđen có mạng lưới tinh thể giống kiểu cấu trúc của NiAs (hình 58). Trong các cacbua này nguyên tử kim loại chiếm vị trí của niken, còn cacbon chiếm vị trí của As. Đó là mạng lưới lục phương. Mỗi tế bào mạng có 6 nguyên tử cacbon, 6 nguyên tử wolfram hoặc molipđen. Số phối trí của chúng đều bằng 6 nhưng dạng đa diện phối trí thì khác nhau: nguyên tử cacbon nằm ở tâm của lăng trụ tam giác, còn các nguyên tử cacbon phối trí quanh nguyên tử kim loại thì phức tạp hơn. Các tinh thể với liên kết ion thì chưa gặp kiểu cấu trúc này.

Gốm cacbua có cấu trúc chuyển tiếp từ pha xâm nhập đến pha thay thế. Borua là hợp chất hoá học có thành phần rất khác nhau M_1B , M_2B , MB , M_3B_4 , MB_2 , M_2B_5 , MB_4 , MB_6 và MB_{12} . Mạng tinh thể rất phức tạp, trong đó vừa có liên kết cộng hoá trị vừa có liên kết kim loại.



Hình 58
Cấu trúc tinh thể nikenlin NiAs



Hình 59
Cấu trúc Cr_2Al

Trong gốm thì phổ biến nhất có điborua MB_2 , ở đây M là Cr, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W... Tất cả các borua này đều có mạng tinh thể giống nhau và giống mạng tinh thể của AlB_2 . Đây là một kiểu cấu trúc phức tạp gồm các lớp nguyên tử bo như trong graphit phân bố chính xác lớp này trên lớp kia. Các nguyên tử kim loại nằm ở tâm các lăng trụ lục giác của nguyên tử bo. Như vậy là tạo nên các lớp luân phiên: lớp mặt phẳng lục giác của bo và lớp mặt phẳng hình thoi của nguyên tử kim loại. Cấu trúc như vậy thuộc hệ lục phương. Mỗi tế bào nguyên tố có một nguyên tử bo và một nguyên tử kim loại.

Bảng dưới đây giới thiệu một số loại tinh thể có liên kết cộng hoá trị thường sử dụng trong vật liệu gốm.

Bảng 21.
Một số loại tinh thể có liên kết cộng hoá trị thường sử dụng trong vật liệu gốm

Công thức	Hệ	Kiểu mạng	Hằng số mạng (Å) a, b và c	Số phân tử trong một tế bào
C	Lục phương	Graphit	2,46 6,71	4
	Lục phương	Kim cương	3,567	8
β -SiC	Lục phương	Sphalerit	4,357	4
TiC	-nt-	NaCl	4,328	4
ZrC	-nt-	NaCl	4,678	4
HfC	-nt-	NaCl	4,487	4
NbC	-nt-	NaCl	4,41	4
TaC	-nt-	NaCl	4,454	4
MoC	Lục phương	MoC	2,901 2,768	1
WC	-nt-	MoC	2,903 2,833	1
TiN	-nt-	NaCl	4,23	4
ZrN	-nt-	NaCl	4,64	4
NbN	Lập phương	NaCl	4,42	4
	Lục phương	ZnO	3,05 4,94	2
UN	Lập phương	NaCl	4,89	4
BN	Lục phương	BN	2,51 6,69	4
MoB ₂	Lục phương	AlB ₂	3,05 3,113	1
ZrB ₂	-nt-	—	3,03 3,22	1
TiB ₂	-nt-	—	3,03 3,23	1
NbB ₂	-nt-	—	3,09 3,31	1
γ -CrB ₂	-nt-	—	2,97 3,07	1
MoSi ₂	Tứ phương	MoSi ₂	3,20 7,89	2
WSi ₂	-nt-	—	3,22 7,88	2

Để xét cấu trúc của silixua trong gốm có thể khảo sát hợp chất MoSi₂. Loại hợp chất này thường gặp trong hợp chất giữa các kim loại, ví dụ Cr₂Al (hình 59). Trong tinh thể MoSi₂ thì Mo chiếm vị trí của Al, còn Si chiếm vị trí của Cr. Thông số tế bào mạng gồm cạnh đáy a và chiều cao c. Tế bào gồm 3 tầng có các đa diện phối trí phức tạp.

Quanh Si có 5 nguyên tử Mo, quanh Mo có 8 nguyên tử Si. Mỗi tế bào có 2 nguyên tử Mo và 4 nguyên tử Si cùng cấu trúc như WSi₂, ReSi₂. Cấu trúc của một số đisilixua quan trọng khác gồm luân phiên những lớp lục giác gói ghém chắc đặc, trong đó các nguyên tử kim loại chuyển tiếp được bao quanh bằng 6 nguyên tử Si, còn nguyên tử Si được bao quanh bằng 3 nguyên tử kim loại. Sự luân phiên khác nhau của các lớp như vậy có thể tạo thành mạng lưới lục phương (VSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂) hoặc hình thoi (TiSi₂).

1.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến kiểu cấu trúc tinh thể

Một chất rắn tồn tại dưới dạng tinh thể nào đó được quyết định bởi nhiều yếu tố: kích thước các tiểu phân (nguyên tử, ion, phân tử,...), kiểu liên kết giữa các tiểu phân, cấu hình điện tử của các nguyên tử, ion,... Do đó việc dự đoán cấu trúc một hợp chất mới là một việc rất phức tạp, chỉ có thể giải quyết được trong trường hợp đã dự định trước chất của ta tổng hợp thuộc về một hệ tinh thể nào đó: ví dụ tổng hợp một pha mới có cấu trúc spinel, hoặc có cấu trúc perôpkit,...

Trong phạm vi khảo sát cấu trúc của các loại vật liệu vô cơ chúng ta chỉ khảo sát 3 yếu tố sau đây: Công thức của hợp chất (tức là nói tới tính hợp thức, hoá trị của các nguyên tố), bản chất liên kết giữa các nguyên tử, kích thước tương đối giữa các ion.

1.4.1 Tính hợp thức – SPT của các nguyên tử

Có một mối liên hệ giữa SPT của các nguyên tử và công thức tổng quát của hợp chất. Ví dụ hợp chất bậc hai có công thức là A_xB_y ta có tỷ lệ:

$$\frac{\text{SPT của A}}{\text{SPT của B}} = \frac{y}{x} \quad (13)$$

Nguyên tắc này đúng với đa số các hợp chất chỉ trừ trường hợp hợp chất có liên kết giữa các nguyên tử cùng loại (A-A, B-B), ví dụ trong các hợp chất hữu cơ có mạch C-C thì không áp dụng được.

Chúng ta xét một vài hợp chất:

- Hợp chất có công thức chung AB thì SPT của A bằng SPT của B. Ví dụ trong tinh thể NaCl, SPT của Na^+ và SPT của Cl^- đều bằng 6, trong tinh thể ZnS (blend) SPT của Zn^{2+} và của S^{2-} đều bằng 4.

- Hợp chất có công thức chung AB_2 thì SPT của A gấp đôi SPT của B. Ví dụ trong SiO_2 , Si^{4+} có SPT bằng 4, O^{2-} có SPT bằng 2, trong TiO_2 , Ti^{4+} có SPT bằng 6, O^{2-} có SPT bằng 3, trong CaF_2 , Ca^{2+} có SPT bằng 8, F^- có SPT bằng 4.

- Hợp chất có công thức $A_xB_yC_z$ trong đó A và B là cation, C là anion. Kí hiệu SPT trung bình của cation là $\overline{\text{SPT}}_{\text{cation}}$ ta có:

$$\overline{\text{SPT}}_{\text{cation}} = \frac{x(\text{SPT}_A) + y(\text{SPT}_B)}{x + y}$$

và liên quan với $\text{SPT}_{\text{anion}}$ bằng hệ thức
$$\frac{\overline{\text{SPT}}_{\text{cation}}}{\text{SPT}_{\text{anion}}} = \frac{z}{x + y}$$

từ đó ta có hệ thức: $x(\text{SPT}_A) + y(\text{SPT}_B) = z(\text{SPT}_C)$

Ví dụ perôpkit CaTiO_3 , Ti^{4+} nằm trong bát diện (SPT bằng 6), Ca^{2+} có SPT là 12, ta tính được SPT của oxi bằng $12 + 6 = \text{SPT}$ của O nhân 3. Nghĩa là SPT của O bằng 6. Quả vậy, xung quanh ion O^{2-} có 4 ion Ca^{2+} và 2 ion Ti^{4+} .

Spinen MgAl_2O_4 có ion Mg^{2+} nằm trong tứ diện, ion Al^{3+} nằm trong hốc bát diện vậy 4 lần SPT của O^{2-} bằng $4 + 2 \times 6$.

$$\text{SPT của } \text{O}^{2-} = 16/4 = 4$$

Quả vậy, ion O^{2-} trong spinen được bao quanh bằng 3 ion Mg^{2+} và 1 ion Al^{3+} .

1.4.2 Ảnh hưởng của kiểu liên kết

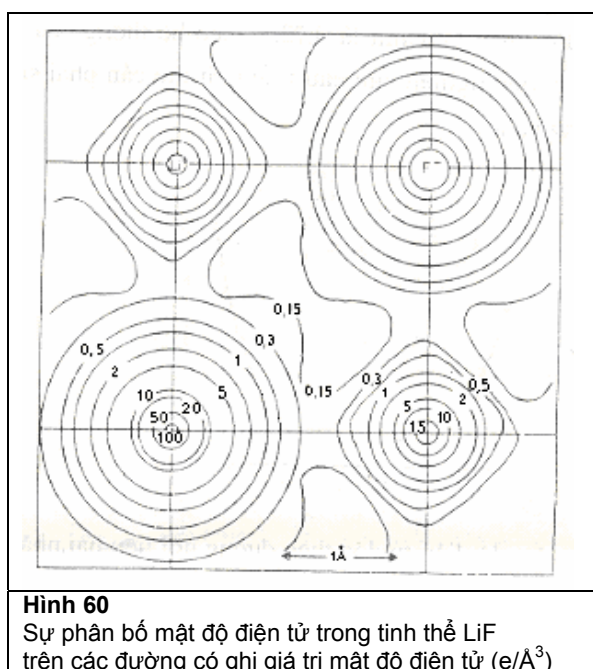
Bản chất liên kết giữa các nguyên tử ảnh hưởng đáng kể đến SPT của các nguyên tử đó và do đó ảnh hưởng trực tiếp tới kiểu cấu trúc tinh thể. Hợp chất liên kết ion có cấu trúc đối xứng cao, số phối trí đạt giá trị cực đại. Liên kết cộng hoá trị có đặc tính định hướng, số phối trí phụ thuộc vào số liên kết có thể có. Do đó trong cấu trúc với liên kết cộng hoá trị thì SPT của nguyên tử thường không lớn và thường bé hơn SPT trong cấu trúc với liên kết ion tương ứng nếu kích thước của các ion hợp phần gần bằng kích thước của nguyên tử có cấu trúc cộng hoá trị đó.

Ví dụ, xét cấu trúc trong dãy SrO, BaO, HgO. Các oxit SrO, BaO có cấu trúc NaCl, trong đó ion M^{2+} nằm ở vị trí bát diện, nghĩa là có SPT bằng 6, trong khi đó HgO có cấu trúc khác

hắn. Số phối trí của thủy ngân trong HgO bằng 2. HgO có cấu trúc mạch gồm các mảnh O-Hg-O. Ta có thể giải thích được điều đó khi lưu ý đến cấu hình điện tử của Hg có lớp vỏ bên ngoài là $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Ở trạng thái kích thích nguyên tử Hg có cấu hình $4f^{14}5d^{10}6s^16p^1$. Các obitan lai hoá sp của Hg xen phủ với obitan của oxi tạo thành liên kết cộng hoá trị với cấu hình phân tử dạng đường thẳng.

1.4.3 Ảnh hưởng của bán kính nguyên tử, ion

Khái niệm bán kính nguyên tử, bán kính ion tuy rằng không chính xác và còn cần phải bàn cãi nhiều nữa, nhưng có thể nói rằng nếu không có thông tin về kích thước ion trong mạng lưới tinh thể thì không thể có được những thành tựu hiện nay về hoá tinh thể. Cho đến nay chúng ta vẫn dùng những số liệu về bán kính ion của Paoling-Arenc (dựa trên cơ sở tính toán theo cơ học lượng tử) và của Golsmit-Belop-Bôki (dựa vào xác định thực nghiệm theo phương pháp nghiên cứu cấu trúc bằng tia X). Từ năm 1970, Shannon và Prêuit lại đưa ra thêm một hệ thống kích thước ion khác. Cơ sở của hệ thống kích thước ion do Shannon và Prêuit dựa vào kỹ thuật hiện đại của phương pháp nhiễu xạ tia X để xây dựng bức tranh phân bố mật độ điện tử trong tinh thể. Theo số liệu của Shannon và Prêuit thì cation có bán kính lớn hơn còn anion có bán kính bé hơn so với các giá trị của hệ thống Paoling cũng như của Golsmit đưa ra trước đây. Ví dụ theo Paoling thì bán kính ion của Na^+ và F^- là $0,98\text{\AA}$ và $1,36\text{\AA}$, còn theo Shannon và Prêuit thì bán kính của Na^+ tùy thuộc vào số phối trí mà có các giá trị từ $1,14$ đến $1,30\text{\AA}$, bán kính của F^- bằng $1,19\text{\AA}$. Hình 60 và hình 61 giới thiệu bức tranh phân bố mật độ điện tử trong mặt 100 của tinh thể LiF và sự thay đổi mật độ điện tử dọc theo đường thẳng nối hai nhân.

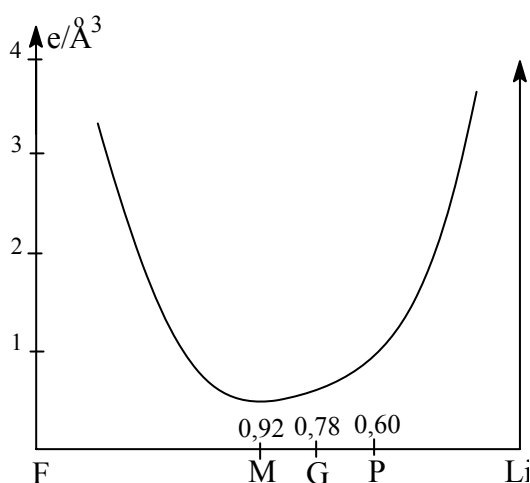


Từ những bức tranh mật độ điện tử của các chất rắn có cấu trúc chủ yếu là liên kết ion tương tự như hình 60 cho phép rút ra một số nhận xét sau:

+ Vẫn có thể xem ion như chủ yếu có dạng khối cầu.

+ Ion có hai phần: phần khối cầu bên trong tập trung mật độ cao của điện tử (phần này tương đối ổn định), phần bên ngoài có mật độ điện tử khá thấp và dao động tùy thuộc vào số phối trí cũng như sự khác nhau về độ âm điện giữa các nguyên tố trong hợp chất đó. Như vậy, không thể xem ion là khối cầu tích điện và rắn chắc như quan niệm trước đây mà khối cầu đó có phần ngoài “đàn hồi”.

+ Không thể xác định được chính xác biên giới giữa các ion vì rằng không có khu vực ứng với sự giảm mật độ điện tử đến giá trị không. Như vậy, không thể xác định được chính xác bán kính ion. Việc xác định bán kính ion phụ thuộc vào phương pháp phân chia vị trí biên giới đó. Ví dụ bán kính Li^+ theo Paolung là 0,60Å, theo Golsmit là 0,78Å, theo hệ thống của Shannon là 0,92Å. Bởi vậy trong việc nghiên cứu cấu trúc tinh thể cần phải sử dụng một hệ thống đơn vị thống nhất. M- ứng với giá trị cực tiểu, G và P ứng với bán kính ion Li^+ theo Golsmit và theo Paolung.



Hình 61

Biến thiên mật độ điện tử trong LiF dọc theo đường nối liên hai nhân

Kiểu cấu trúc tinh thể phụ thuộc rất mạnh vào tỉ lệ bán kính cation (R_c) và bán kính anion (R_a) (xem bảng 22)

Bảng 22 Tỷ lệ R_c/R_a , SPT của cation, kiểu cấu trúc của các hợp chất AB		
R_c/R_a	Số phối trí	Kiểu cấu trúc
$1 > R_c/R_a > 0,732$	8	Kiểu CsCl
$0,732 > R_c/R_a > 0,414$	6	Kiểu NaCl
$0,414 > R_c/R_a > 0,225$	4	Kiểu blend ZnS, vuazit ZnS

Cần lưu ý rằng khả năng sử dụng quy tắc tỷ lệ bán kính của ion để đoán biết SPT và kiểu cấu trúc rất hạn chế. Thực ra quy tắc này chỉ có ích để giải thích khuynh hướng chung mà thôi. Giá trị tuyệt đối của tỷ lệ bán kính R_c/R_a phụ thuộc vào hệ đơn vị bán kính ta sử dụng. Nếu sử dụng hệ đơn vị bán kính ion của Paolung và Golsmit (nghĩa là $R_{\text{O}^{2-}} = 1,40\text{Å}$) thì $R_{\text{Rb}^+}/R_{\text{I}^-} = 0,69$, do đó SPT của Rb^+ bằng 6 và RbI có cấu trúc kiểu NaCl. Nếu sử dụng hệ đơn vị bán kính của Shannon (nghĩa là $R_{\text{O}^{2-}} = 1,26\text{Å}$) thì $R_{\text{Rb}^+}/R_{\text{I}^-} = 0,8$, do đó SPT Rb^+ bằng 8 và RbI có cấu trúc kiểu CsCl. Với LiI cũng có hai giá trị tỷ lệ R_c/R_a là 0,28 và 0,46. Nếu nhận là 0,28 thì SPT của Li^+ là 4. Nhưng thực tế SPT của Li^+ bằng 6 nghĩa là tỷ lệ đó phải bằng 0,46.

Bảng 23 Tỷ lệ R_c/R_a , SPT của cation và kiểu cấu trúc của oxit có công thức MO_2			
Oxit	R_c/R_a	SPT	Kiểu cấu trúc xác định được
SiO_2	0,32	4	Silic oxit (SPT 4)
GeO_2	0,43	4	Silic oxit (SPT 4)
	0,54	6	Rutin (SPT 6)
TiO_2	0,59	6	Rutin (SPT 6)
SnO_2	0,66	6	Rutin (SPT 6)
PbO_2	0,73	6	Rutin (SPT 6)
HfO_2	0,67	6	Rutin (SPT 6)
	0,77	8	Florit (SPT 8)
ThO_2	0,95	8	Florit (SPT 8)

Với hợp chất của oxit hoặc florua có công thức AB_2 thì có ba kiểu cấu trúc là silic oxit (SPT 4), rutin (SPT 6) và florit (SPT 8) (xem bảng 23).

Khi giá trị R_c/R_a ứng với khoảng biên giới chuyển kiểu cấu trúc (0,732 hoặc 0,414) thì hợp chất đó có thể tồn tại dưới hai dạng thù hình. Ví dụ với GeO_2 , HfO_2 ,...

Khi khảo sát mạng lưới tinh thể ion người ta thường sử dụng khái niệm *phần điện tích của ion* hoặc *lực hoá trị của liên kết*. Ví dụ cation M^{m+} được bao quanh bằng n anion X^{n-} thì lực hoá trị của liên kết giữa cation M^{m+} và một anion X^{n-} là $\chi = m/n$. Điện tích âm của một anion phải bằng tổng lực hoá trị của các cation bao quanh anion đó, nghĩa là $\chi = \sum m/n$. Ví dụ spinen $MgAl_2O_4$ gồm có phân mạng anion O^{2-} xếp kiểu lập phương mặt tâm ABCABCA, ion Mg^{2+} nằm ở các hốc tứ diện (SPT 4), ion Al^{3+} nằm ở các hốc bát diện (SPT 6), xung quanh ion O^{2-} có 3 cation Al^{3+} và một cation Mg^{2+} :

Đối với Mg^{2+} : phần điện tích dương cho 1 ion O^{2-} $\chi = 2/4 = 1/2$

Với Al^{3+} : phần điện tích dương cho 1 ion O^{2-} $\chi = 3/6 = 1/2$

Vậy phần điện tích dương của 1 ion O^{2-} trong $MgAl_2O_4$ là:

$$3Al^{3+} + 1Mg^{2+} = 3 \times 1/2 + 1/2 = 2$$

Có thể chứng minh rằng trong cấu trúc silicat không thể có 3 tứ diện SiO_4 nối chung với nhau qua đỉnh. Vì rằng phần điện tích dương cho một ion O^{2-} trong tứ diện SiO_4 là $4/4 = 1$, nghĩa là O^{2-} chỉ chung cho 2 ion Si^{4+} và sẽ có phần điện tích dương tổng cộng là 2. Nếu 3 tứ diện SiO_4 nối chung với nhau một đỉnh oxi thì phần điện tích dương tổng cộng của oxi bằng 3, đó là điều không cho phép.

Bảng 24 giới thiệu lực hoá trị của liên kết của một số cation. Dựa các số liệu trong bảng 24 chúng ta có thể hiểu được cách tổ hợp cho phép và cách tổ hợp không cho phép khi ghép các đa diện trong mạng lưới tinh thể oxit.

Bảng 24 Lực hoá trị của liên kết của một số cation					
Cation	SPT	Lực hoá trị của liên kết	Cation	SPT	Lực hoá trị của liên kết
Li^+	4; 6	1/4; 1/6	Al^{3+}	4; 6	3/4; 1/2
Na^+	6; 8	1/6; 1/8	Cr^{3+}	6	1/2
Be^{2+}	3; 4	2/3; 1/2	Si^{4+}	4	1
Mg^{2+}	4; 6	1/2; 1/3	Ge^{4+}	4; 6	1; 2/3
Ca^{2+}	8	1/4	Ti^{4+}	6	2/3
Zn^{2+}	4	1/2	Th^{4+}	8	1/2

Cho đến bây giờ chúng ta vẫn giả thiết rằng trong mạng tinh thể ion chỉ có thuần túy là liên kết ion, bản chất lực liên kết trong mạng lưới chỉ thuần túy là lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện ngược dấu. Điều này không đúng với thực tế, ví dụ trong mạng tinh thể của KCl, điện tích xác định được của các ion không phải bằng ± 1 mà là $\pm 0,76$. Điều này có nghĩa là giữa ion kali và ion clo có 24% là liên kết cộng hoá trị, liên kết ion chỉ chiếm 76%.

Bảng 25 Cách nối cho phép và cách nối không được phép của các đa diện oxi qua đỉnh chung		
Cho phép	Ví dụ pha rắn	Không được phép
$2\text{SiO}_4(\text{T})$	oxit silic	$>2\text{SiO}_4(\text{T})$
$1\text{MgO}_4(\text{T}) + 3\text{AlO}_6(\text{O})$	spinen	$3\text{AlO}_4(\text{T})$
$1\text{SiO}_4(\text{T}) + 3\text{MgO}_6(\text{O})$	olivin	$1\text{SiO}_4(\text{T}) + 3\text{AlO}_4(\text{T})$

Để xác định mức độ liên kết cộng hoá trị trong mạng lưới tinh thể ion, Sanderson đã đưa ra một phương pháp mới. Phương pháp này dựa trên cơ sở thang độ điện âm của các nguyên tố do ông xây dựng. Theo ông thì độ âm điện là độ đo sức hút giữa điện tích dương hiệu dụng của hạt nhân nguyên tử của nguyên tố đó với điện tử ngoài cùng, nghĩa là độ âm điện liên quan đến mức độ chắc đặc của nguyên tử. Để đánh giá độ âm điện S ông sử dụng công thức:

$$S = \frac{D}{D_a} \quad (14)$$

trong đó D: mật độ điện tử trong nguyên tử được xác định bằng tỷ lệ giữa nguyên tử số và thể tích nguyên tử, D_a : là mật độ điện tử khi ngoại suy tuyến tính từ giá trị D của nguyên tử đó khi trở thành khí trơ. Bảng 26 giới thiệu thang độ điện âm của Sanderson.

Khi các nguyên tố có độ âm điện khác nhau liên kết với nhau để tạo thành hợp chất hoá học thì có sự san bằng độ âm điện để các nguyên tố đó trong hợp chất đều có giá trị độ âm điện trung bình (\bar{S}) bằng nhau.

Ví dụ với NaF có $\bar{S} = \sqrt{S_{\text{Na}} \cdot S_{\text{F}}} = 2,006$

với BaI_2 có $\bar{S} = \sqrt[3]{S_{\text{Ba}} \cdot S_{\text{I}}^2} = 2,26$.

Sự cân bằng độ âm điện có nghĩa là trong liên kết giữa các nguyên tố khác nhau thì các điện tử liên kết bị lệch về phía nguyên tố có độ âm điện lớn hơn, làm cho nguyên tử đó dư điện tích âm, còn nguyên tử có độ âm điện bé hơn thì dư điện tích dương. Phần điện tích dư (δ) đó bằng tỷ lệ biến thiên độ âm điện của nguyên tố đó (ΔS) với giá trị ($\overline{\Delta S_c}$) khi giả thiết điện tử liên kết đi hẳn về phía nguyên tử có độ âm điện cao để tạo thành ion có một đơn vị điện tích ± 1 .

$$\delta = \frac{\Delta S}{\overline{\Delta S_c}} \quad (15)$$

trong đó:

$$\Delta S = |S - \bar{S}|, \text{ còn } \overline{\Delta S_c} = 2,08\sqrt{\bar{S}} \quad (16)$$

Bảng 26 Độ âm điện và kích thước nguyên tử của một số nguyên tố					
Nguyên tố	S	Bán kính cộng hoá trị R_c (Å)	B (đối với trạng thái rắn)	ΔS_c	r_i (Å)
H	3,55	0,32		3,92	
Li	0,74	1,34	0,812	1,77	0,53
Be	1,99	0,91	0,330	2,93	0,58
B	2,93	0,82		2,56	
C	3,79	0,77		4,05	
N	4,49	0,74		4,41	
O	5,21	0,70	4,401	4,75	1,10
F	5,75	0,68	0,925	4,99	1,61
Na	0,70	1,54	0,763	1,74	0,78
Mg	1,56	1,38	0,349	2,60	1,03
Al	2,22	1,26		3,10	
Si	2,84	1,17		3,51	
P	3,43	1,10		3,85	
S	4,12	1,04	0,657	4,22	1,70
Cl	4,93	0,99	1,191	4,62	2,18
K	0,42	1,96	0,956	1,35	1,00
Ca	1,22	1,74	0,550	2,30	1,19
Zn	2,98			3,58	
Ga	3,28			3,77	
Ge	3,59	1,22		3,94	
As	3,90	1,19		4,11	
Se	4,21	1,16	0,665	4,27	1,83
Br	4,53	1,14	1,242	4,43	2,38
Rb	0,36	2,16	1,039	1,25	1,12
Sr	1,06	1,91	0,429	2,14	1,18
Ag	2,59	1,50	0,208		1,29
Cd	2,84	1,46	0,132	3,35	1,33
Sn	3,09	1,40		3,16-3,66	
Sb	3,34	1,38		3,80	
Te	3,59	1,35	0,693	3,94	2,04
I	3,84	1,33	1,384	4,08	2,71
Cs	0,28	2,35	0,963	1,10	1,39
Ba	0,78	1,98	0,348	1,93	1,63
Hg	2,93			3,59	
Tl	3,02	1,48		2,85	
Pb	3,08	1,47		3,21-3,69	
Bi	3,16	1,46		3,74	

Khi xác định được δ ta tính được phần liên kết cộng hoá trị trong hợp chất, đồng thời tính được bán kính nguyên tử của các nguyên tố tham gia liên kết.

Paoling và Sanderson đưa ra công thức kinh nghiệm xác định bán kính nguyên tử như sau:

$$r = r_c - B\delta \quad (17)$$

trong đó: r_c là bán kính cộng hoá trị, δ là phần điện tích dư của nó

B là hằng số của nguyên tử đó đã cho trong bảng 26

Xét vài ví dụ:

Xác định phần liên kết cộng hoá trị trong BaI_2 và độ dài của liên kết $Ba-I$.

Độ điện âm trung bình của Ba và I trong BaI_2 .

$$\bar{S} = \sqrt[3]{0,78 \cdot 3,84^2} = 2,26$$

$$\text{vậy } \Delta S^{\text{Ba}} = 2,26 - 0,78 = 1,48$$

$$\Delta S^{\text{I}} = 3,84 - 2,26 = 1,58$$

ΔS_c của Ba = 1,93; của I = 4,08

Do đó

$$\delta^{\text{Ba}} = 1,48/1,93 = 0,78; \delta^{\text{I}} = 1,58/4,08 = -0,39$$

Vậy trong liên kết Ba–I có 39% là liên kết ion và 61% là liên kết cộng hoá trị.

$$\text{Bán kính nguyên tử bari } r_{\text{Ba}} = 1,98 - 0,348 \times 0,78 = 1,71 \text{ \AA}$$

$$\text{Bán kính nguyên tử iốt } r_{\text{I}} = 1,33 + 1,384 \times 0,39 = 1,87 \text{ \AA}$$

Khoảng cách hai nguyên tử trong hợp chất (dạng tinh thể) bằng $1,71 + 1,87 = 3,58 \text{ \AA}$, thực nghiệm xác định được là $3,59 \text{ \AA}$.

Bảng 27 Điện tích phần và bán kính của clo trong một số tinh thể clorua					
Hợp chất	$-\delta_{\text{Cl}}$	$r_{\text{Cl}}(\text{\AA})$	Hợp chất	$-\delta_{\text{Cl}}$	$r_{\text{Cl}}(\text{\AA})$
CdCl ₂	0,21	1,24	BeCl ₂	0,28	1,26
CuCl	0,29	1,34	AgCl	0,30	1,35
MgCl ₂	0,34	1,39	CaCl ₂	0,40	1,47
SrCl ₂	0,43	1,50	BaCl ₂	0,49	1,57
LiCl	0,65	1,76	NaCl	0,67	1,79
KCl	0,76	1,90	RbCl	0,78	1,92
CsCl	0,81	1,95			

Bảng 28 Điện tích phần oxi trong một số tinh thể oxit							
Hợp chất	$-\delta_{\text{O}}$	Hợp chất	$-\delta_{\text{O}}$	Hợp chất	$-\delta_{\text{O}}$	Hợp chất	$-\delta_{\text{O}}$
Cu ₂ O	0,41	HgO	0,27	Ga ₂ O ₃	0,19	CO ₂	0,11
Ag ₂ O	0,41	ZnO	0,29	Tl ₂ O ₃	0,21	GeO ₂	0,13
Li ₂ O	0,80	CdO	0,32	In ₂ O ₃	0,23	SnO ₂	0,17
Na ₂ O	0,81	CuO	0,32	B ₂ O ₃	0,24	PbO ₂	0,18
K ₂ O	0,89	BeO	0,36	Al ₂ O ₃	0,31	SiO ₂	0,23
Rb ₂ O	0,92	PbO	0,36	Fe ₂ O ₃	0,33	MnO ₂	0,29
Cs ₂ O	0,94	SnO	0,37	Cr ₂ O ₃	0,37	TiO ₂	0,39
		FeO	0,40	Sc ₂ O ₃	0,47	ZrO ₂	0,44
		CoO	0,40	Y ₂ O ₃	0,52	HfO ₂	0,45
		NiO	0,40	La ₂ O ₃	0,56		
		MnO	0,41				
		MgO	0,50				
		CaO	0,56				
		SrO	0,60				
		BaO	0,68				

Sử dụng phương pháp đó Sanderson xác định được điện tích phần (δ) và bán kính nguyên tử của nhiều hợp chất. Bảng 27 giới thiệu điện tích phần δ và bán kính nguyên tử của clo trong các clorua kim loại hoá trị 1 và kim loại hoá trị 2. Bảng 28 giới thiệu điện tích phần của oxi trong các tinh thể oxit.

Từ các số liệu trong bảng 27 cho thấy điện tích của ion clo thay đổi từ $-0,21$ (trong CdCl_2) đến $-0,81$ (trong CsCl), còn bán kính nguyên tử clo thay đổi từ $1,24$ đến $1,95\text{\AA}$. So sánh các giá trị đó với bán kính cộng hoá trị của clo là $0,99\text{\AA}$ và bán kính của ion clo là $2,18\text{\AA}$ ta thấy sai lệch quá lớn. Tất cả các hợp chất trong bảng 27 chúng ta vẫn xem như có mạng lưới ion và quy cho ion clo có điện tích không đổi là -1 , quả là không đúng thực tế.

Các số liệu trong bảng 28 cho thấy điện tích phần của ion oxi chỉ thay đổi trong khoảng từ 0 đến -1 . Các tính toán cho thấy từ trước tới nay ta vẫn xem trong các oxit có chứa ion oxi là -2 , thế mà thực tế điện tích của ion oxi không vượt quá -1 và trong hầu hết trường hợp còn nhỏ hơn -1 .

Câu hỏi và bài tập

- Một mặt phẳng chẵn 3 trục của tinh thể tại các điểm ứng với thông số đơn vị là $3/2, 1, 1$. Hãy cho biết chỉ số Miller (h, k, l) của nó.
- Chứng minh rằng trong tế bào lập phương thì:
 - Mặt $[111]$ vuông góc với đường (111) ;
 - Mặt $[100]$ vuông góc với đường (100) .
- Xác định kiểu cấu trúc của các tế bào mạng lưới có tọa độ của các nguyên tử như sau:
 - MX: M $1/2, 0, 0$, $0, 1/2, 0$, $0, 0, 1/2$, $1/2, 1/2, 1/2$
X $0, 0, 0$, $1/2, 1/2, 0$, $1/2, 0, 1/2$, $0, 1/2, 1/2$
 - MX: M $0, 0, 0$, $1/2, 1/2, 0$, $1/2, 0, 1/2$, $0, 1/2, 1/2$
X $1/4, 1/4, 1/4$, $3/4, 1/4, 3/4$, $3/4, 3/4, 1/4$, $1/4, 3/4, 3/4$
 - MX: M $0, 0, 0$
X $1/2, 1/2, 1/2$
- Xác định độ chắc đặc, số hốc trống bát diện, số hốc trống tứ diện của tế bào mạng lưới lập phương khối tâm, lập phương mặt tâm, gói ghém chắc đặc lục phương.
- Na_2O có cấu trúc kiểu antiflorit với hằng số mạng $a = 5,55\text{\AA}$, xác định độ dài liên kết Na–O, khoảng cách O–O, Na–Na, khối lượng riêng (g/cm^3). Cùng câu hỏi đó đối với CeO_2 có cấu trúc florit $a = 5,41\text{\AA}$.
- Mô tả cấu trúc peropkit ABO_3 . SrTiO_3 có cấu trúc perôpkit với hằng số mạng $a = 3,905\text{\AA}$. Tính độ dài liên kết Sr–O, Ti–O. Xác định số phối trí của oxi trong SrTiO_3 .
- Xác định số phối trí của oxi trong spinen MgAl_2O_4 . Cho biết thông số mạng của nó bằng $8,09\text{\AA}$, xác định tỉ trọng (g/cm^3). Xác định thông số oxi của spinen MgAl_2O_4 , cho biết bán kính của ion Mg^{2+} bằng $0,74\text{\AA}$, bán kính của O^{2-} bằng $1,36\text{\AA}$.
- Giả sử phân mạng ion O^{2-} trong spinen AB_2O_4 gói ghém chắc đặc lập phương mặt tâm lí tưởng. Từ đó tính toán spinen của các kim loại hoá trị 2 và kim loại hoá trị 3 nào có thông số oxi lí tưởng ($W = 0,375$).

9. 9. Tại sao ZnS có tỉ lệ $R_c/R_a = 0,63$ nhưng tế bào mạng lưới lại không theo kiểu NaCl mà theo kiểu blend.

Chương 2

TINH THỂ THỰC - CÁC KIỂU KHUYẾT TẬT - DUNG DỊCH RẮN

Tinh thể hoàn thiện là tinh thể mà trong đó các tiểu phân (nguyên tử, ion...) được phân bố vào đúng vị trí nút mạng lưới của nó một cách hoàn toàn có trật tự. Tinh thể hoàn thiện như vậy chỉ là trường hợp lí tưởng và ở 0 K. Khi nhiệt độ tăng lên thì các tiểu phân ở các mạng lưới dao động mạnh dần và có thể rời khỏi vị trí của nó để đi vào các hốc trống giữa các nút mạng, còn vị trí nút mạng của nó thì trở thành lỗ trống. Mạng lưới lúc này sẽ có chỗ mất trật tự.

Có thể nói tất cả các tinh thể thực đều là mạng lưới không hoàn thiện và có chứa các loại khuyết tật khác nhau. Ngay như đơn tinh thể kim cương được gọi là hoàn thiện nhất cũng có chứa khuyết tật tuy với nồng độ rất nhỏ ($<1\%$). Phần lớn các tinh thể thực có nồng độ khuyết tật tới trên 1% .

2.1 Các kiểu khuyết tật

Có nhiều cách phân loại khuyết tật. Dựa theo thành phần hoá học người ta phân thành *khuyết tật hợp thức* (không làm thay đổi thành phần hoá học của tinh thể) và *khuyết tật không hợp thức* (làm thay đổi thành phần hoá học của tinh thể). Dựa theo độ đo hình học của khu vực khuyết tật trong mạng lưới người ta phân thành *khuyết tật điểm* (không có độ đo), *khuyết tật đường* (có 1 độ đo), *khuyết tật mặt* (có 2 độ đo), *khuyết tật vùng* hay là *khuyết tật khối* (3 độ đo).

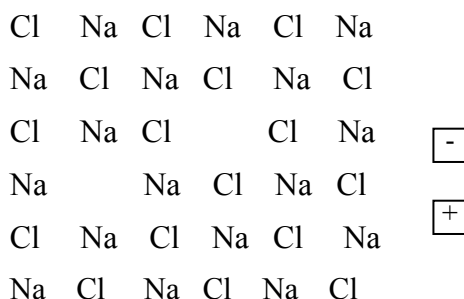
Cơ sở lí thuyết được xuất phát từ khuyết tật điểm do Sôtki và Frenken đưa ra từ năm 1930, nhưng hiện nay còn đang tranh cãi về sự tồn tại độc lập của những khuyết tật điểm như vậy.

Khuyết tật nội tại (intrinsic) chỉ khuyết tật của chất nguyên chất và khuyết tật ngoại lai (extrinsic) là khuyết tật do có mặt của tạp chất.

2.1.1 Khuyết tật Sôtki

Khuyết tật Sôtki là loại khuyết tật hợp thức của các tinh thể ion. Đây là sự xuất hiện cặp lỗ trống cation và lỗ trống anion. Để đảm bảo trung hoà về điện thì số lỗ trống cation phải bằng số lỗ trống anion. Khuyết tật Sôtki là khuyết tật chủ yếu của tinh thể halogenua kiềm (trừ Cs). Các lỗ trống có thể phân bố hỗn loạn trong mạng tinh thể hoặc có thể hình thành từng cặp trong mạng lưới. Trong mạng tinh thể NaCl, sự có mặt các điện tích dương chưa bù trừ của 6 ion natri (hình 62) ở lỗ trống clo tạo nên một điện tích hiệu dụng $+1$, còn sự có mặt các điện tích âm chưa bù trừ của 6 ion clo tạo lên một điện tích hiệu dụng -1 . Các điện tích hiệu dụng ngược dấu của các lỗ trống có thể hút nhau tạo thành *cặp lỗ trống*. Để phá vỡ các cặp lỗ trống như vậy cần cung cấp một năng lượng có giá trị bằng ΔH kết hợp, đối với NaCl

bằng 1,3 eV (120 kJ/mol). Nồng độ khuyết tật Sôtki trong tinh thể NaCl ở nhiệt độ phòng có giá trị khoảng 1 lỗ trống trong 10^{15} vị trí nút mạng. Nếu tính một hạt muối có khối lượng 1 mg (gồm 10^{19} ion) thì có 10^4 khuyết tật Sôtki. Con số đó không phải là nhỏ. Chính khuyết tật này quyết định nhiều đặc tính quang, điện của tinh thể NaCl.



Hình 62
Khuyết tật Sôtki

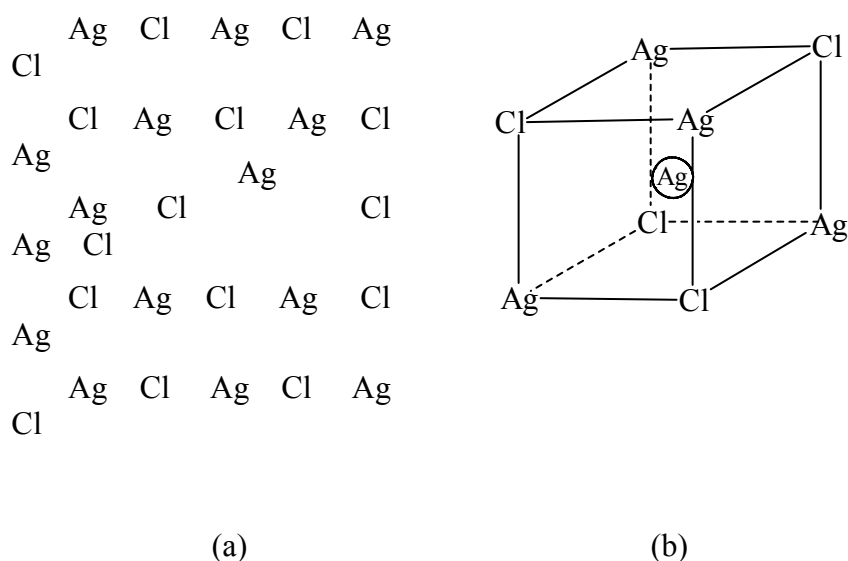
2.1.2 Khuyết tật Frenken

Khuyết tật Frenken cũng thuộc loại khuyết tật hợp thức. Nó được hình thành khi một ion chuyển từ vị trí bình thường vào khoảng trống giữa các nút mạng. Ví dụ bạc clorua thì cation bạc chui vào khoảng trống giữa các nút.

Bao quanh Ag^+ giữa các nút có số phối trí 8 gồm 4 ion Cl^- nằm ở đỉnh tứ diện và 4 ion Ag^+ cũng với khoảng cách như vậy (xem hình 63). Tương tác tĩnh điện giữa Ag^+ (giữa các nút) và 4 ion Cl^- có tác dụng làm ổn định khuyết tật Frenken. Vì rằng ion Na^+ ít bị biến dạng hơn ion Ag^+ do đó khuyết tật Frenken ít xảy ra đối với tinh thể NaCl.

Tinh thể CaF_2 thì khuyết tật chủ yếu là Frenken, nhưng ion chui vào vị trí giữa các nút lại là F^- . Tinh thể ZrO_2 với cấu trúc florit thì ion xâm nhập là O^{2-} , còn Na_2O có cấu trúc antiflorit thì Na^+ lại là ion xâm nhập.

Cũng như khuyết tật Sôtki, lỗ trống và ion xâm nhập của Frenken tích điện ngược dấu, nên có lực hút tạo thành cặp. Các cặp Frenken và Sôtki đều là những lưỡng cực. Khi những lưỡng cực này hút nhau tạo nên những tích tụ lớn hơn gồm một tập hợp các khuyết tật được gọi là claster. Các claster như vậy có thể làm mầm cho những pha mới trong tinh thể bất hợp thức.



Hình 63
Khuyết tật Frenken

2.1.3 Nhiệt động học của sự hình thành khuyết tật

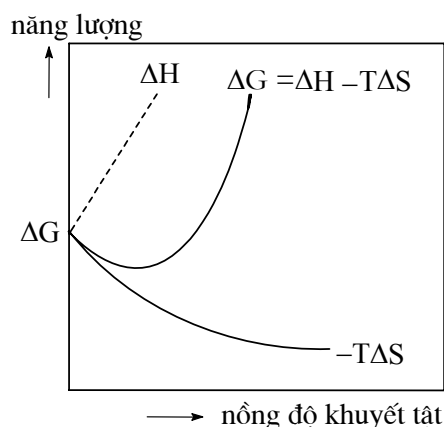
Về mặt nhiệt động học, sự hình thành khuyết tật ở một nồng độ nào đó là thuận lợi về năng lượng. Giả sử chúng ta khảo sát sự hình thành khuyết tật trong một tinh thể hoàn thiện, ví dụ tạo thành lỗ trống cation.

Để tạo ra lỗ trống cation đòi hỏi phải tiêu thụ một năng lượng ΔH , nhưng do việc làm mất trật tự của hệ nên lại tăng ΔS lên. Giá trị ΔS này liên quan đến xác suất tạo lỗ trống. Về nguyên tắc có một số rất lớn vị trí có thể hình thành lỗ trống. Ví dụ mẫu tinh thể của ta có chứa một mol cation. Như vậy, để tạo ra một lỗ trống cation, có thể có tới 10^{23} vị trí. Sự tăng entropi liên quan đến xác suất tạo thành một lỗ trống $\Delta S = k \ln W$ (W là 10^{23} đối với một mol, k là hằng số Bonzman).

Mặt khác, do lực tương tác giữa các tiểu phân trong mạng lưới tinh thể ở trường hợp hoàn chỉnh ứng với trạng thái cân bằng, khi xuất hiện một lỗ trống cation sẽ làm cho các tiểu phân quanh lỗ trống đó mất trật tự. Điều này cũng làm tăng entropi của hệ. Giá trị tổng cộng của sự tăng đó dẫn tới hệ quả là mặc dầu quá trình có làm tăng ΔH nhưng năng lượng tự do ΔG của hệ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) vẫn giảm so với cấu trúc hoàn chỉnh lí tưởng.

Bây giờ, một tinh thể ban đầu có một lượng tương đối nhiều khuyết tật (ví dụ 10%) thì sự hình thành thêm khuyết tật mới chỉ làm tăng ΔS không đáng kể nữa, vì rằng xác suất hình thành khuyết tật ngày càng giảm. Hình 64 cho biết biến thiên ΔG phụ thuộc vào nồng độ khuyết tật trong mạng lưới. Giá trị cực tiểu của ΔG ứng với nồng độ khuyết tật trong mạng lưới ở trạng thái cân bằng nhiệt động. Qua hình 64 chúng ta thấy mỗi loại tinh thể đều có chứa một nồng độ khuyết tật nhất định. Nồng độ cân bằng khuyết tật tăng khi tăng nhiệt độ. Ngay cả khi giả thiết ΔH , ΔS không phụ thuộc vào nhiệt độ nhưng khi tăng nhiệt độ thì giá trị $T\Delta S$ tăng nên cực tiểu của ΔG sẽ chuyển dịch về phía tăng nồng độ khuyết tật. Đường cong trên hình 64 có thể xây dựng đối với mọi loại khuyết tật (Sôtki, Frenken, lỗ trống cation, lỗ trống anion). Đối với mỗi loại tinh thể nhất định thì khuyết tật chủ yếu là khuyết tật dễ hình thành nhất, nghĩa là ứng với giá trị ΔH nhỏ nhất. Ví dụ trong tinh thể NaCl thì dễ hình thành lỗ

trống nhất (khuyết tật Sôtki), do đó khuyết tật chủ yếu là khuyết tật Sôtki, còn tinh thể AgCl thì dễ tạo thành cation xâm nhập Ag^+ nghĩa là khuyết tật Frenken.



Hình 64

Biến thiên ΔG phụ thuộc vào nồng độ khuyết tật trong tinh thể

Bảng 29 Kiểu khuyết tật chủ yếu trong tinh thể		
Tinh thể	Kiểu cấu trúc	Kiểu khuyết tật
Halogenua kiềm (trừ Cs)	NaCl	Sôtki
Oxit kiềm thổ	NaCl	Sôtki
AgCl, AgBr	NaCl	Khuyết tật cation (Frenken)
Halogenua Cs, TiCl	CsCl	Khuyết tật Sôtki
BeO	Vuazit	Sôtki
Fluorua kiềm thổ CeO_2 , ThO_2	Florit (CaF_2)	Khuyết tật anion (Frenken)

Thông thường nồng độ khuyết tật thực tế có trong tinh thể cao hơn là nồng độ khuyết tật cân bằng nhiệt động. Điều này có thể do trong quá trình tổng hợp chất rắn thường phải chịu tác động mất trật tự ở nhiệt độ cao làm tăng phần góp entropi $T\Delta S$ trong phương trình tính ΔG . Như vậy, nhiệt độ tổng hợp càng cao thì nồng độ khuyết tật đặc trưng càng lớn. Khi làm nguội lạnh đến nhiệt độ phòng thì một phần khuyết tật có thể bị huỷ theo các cơ chế khác nhau. Tuy nhiên, ngay cả khi làm nguội lạnh với tốc độ rất chậm đi nữa vẫn còn lại một lượng đáng kể khuyết tật phát sinh khi nhiệt độ cao còn được giữ lại dư thừa so với nồng độ khuyết tật cân bằng ở nhiệt độ thấp.

Sự dư thừa nồng độ khuyết tật còn có thể tạo ra bằng cách dùng một chùm tia phân có năng lượng cao bắn phá vào tinh thể để loại bỏ một số nguyên tử ra khỏi vị trí bình thường của nó trong mạng lưới.

Để mô tả trạng thái cân bằng của khuyết tật điểm có thể sử dụng hai phương pháp.

+ Phương pháp nhiệt động học thông kê dựa trên cơ sở thành lập một hàm đầy đủ của sự phân bố năng lượng đối với một mẫu khuyết tật. Từ hàm đó sẽ thu được biểu thức để xác định ΔG . Giá trị cực tiểu của ΔG là điều kiện cân bằng. Phương pháp này cũng có thể sử dụng để mô tả trạng thái cân bằng của khuyết tật không hợp thức.

+ Phương pháp thứ hai để mô tả trạng thái cân bằng của khuyết tật Sôtki và Frenken là sử dụng định luật tác dụng khối lượng. Ở đây nồng độ khuyết tật được biểu diễn dưới dạng lũy

thừa vào nhiệt độ. Sau đây trình bày một ví dụ của phương pháp này để mô tả cân bằng trong tinh thể hợp thức.

Ví dụ trạng thái cân bằng của phản ứng hình thành khuyết tật Sôtki trong tinh thể NaCl.



(bm là bề mặt, V là lỗ trống)

Hằng số cân bằng

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{Na}}][\text{V}_{\text{Cl}}][\text{Na}^{+\text{bm}}][\text{Cl}^{-\text{bm}}]}{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-][\text{V}_{\text{Na}}^{\text{bm}}][\text{V}_{\text{Cl}}^{\text{bm}}]} \quad (19)$$

Với một bề mặt tổng cộng nhất định thì số nút trên bề mặt là một con số không đổi và do đó khẳng định ngay cả số ion Na^+ , Cl^- chiếm ở các nút trên bề mặt đó. Khi hình thành khuyết tật Sôtki, các ion Na^+ , Cl^- đi từ trong tinh thể lên bề mặt và chiếm một số vị trí trên đó nhưng đồng thời lại tạo ra một lượng như vậy vị trí bề mặt mới (nói một cách nghiêm ngặt thì việc hình thành khuyết tật Sôtki diện tích bề mặt tổng cộng có tăng lên chút ít nhưng có thể bỏ qua hiệu ứng đó). Như vậy thì $[\text{Na}^{+\text{bm}}] = [\text{V}_{\text{Na}}^{\text{bm}}]$ và $[\text{Cl}^{-\text{bm}}] = [\text{V}_{\text{Cl}}^{\text{bm}}]$ và hệ thức trên đây có thể viết:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{Na}}][\text{V}_{\text{Cl}}]}{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]} \quad (20)$$

Giả sử N là tổng số nút của mỗi một dạng, N_V là số lỗ trống của mỗi dạng, nghĩa là khuyết tật Sôtki. Mặt khác số nút bị chiếm của mỗi dạng bằng $N - N_V$, vậy ta có:

$$K = \frac{(N_V)^2}{(N - N_V)^2} \quad (21)$$

Nếu nồng độ khuyết tật rất bé thì $N \approx N - N_V$

$$K = \frac{(N_V)^2}{(N)^2}, \text{ từ đó } N_V = N\sqrt{K} \quad (22)$$

Hằng số K phụ thuộc lũy thừa vào nhiệt độ vì rằng $\Delta G = -RT \ln K$

$$K = e^{-\Delta G/RT} \approx e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{\Delta S/R} \text{ và } K = \text{const} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (23)$$

ΔG là năng lượng tự do, ΔH là entanpi, ΔS là entropi của việc hình thành một mol khuyết tật trong thể tích lớn vô cùng của tinh thể. Do đó:

$$N_V = N \cdot \text{const} \cdot e^{-\Delta H/2RT} \quad (24)$$

Đối với khuyết tật của tinh thể chất đơn chất, ví dụ kim loại cũng thu được kết quả tương tự. Sự khác nhau chỉ ở chỗ do có mặt chỉ một loại lỗ trống nên phương trình (21) và (22) có thể viết đơn giản

$$N_V = N \cdot K \quad (25)$$

Do đó biến mất số nhân 2 trong phân số lũy thừa của phương trình (24). Cân bằng của khuyết tật Frenken (ví dụ tinh thể AgCl) có thể biểu diễn bằng phản ứng:



Ở đây V_i và Ag_i^+ là vị trí giữa các nút để trống và có cation.

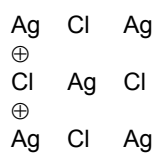
$$K = \frac{[Ag_i] + [V_{Ag}]}{[Ag^+] + [V_i]} \quad (27)$$

N là số nút của mạng lưới tinh thể hoàn thiện, N_i là số hốc trống giữa các nút. Vậy:

$$[V_{Ag}] = [Ag^+] = N,$$

$$[Ag^+] = N - N_i$$

Đối với đa số cấu trúc tinh thể có trật tự, số khoảng trống giữa các nút tỷ lệ với số nút của mạng, $[V_i] = \alpha N$.



Hình 65

Vị trí hốc T quanh Ag^+ ở hốc bát diện

Với AgCl thì $\alpha = 2$ vì rằng mỗi một nút bát diện bị chiếm bởi Ag^+ có 2 khoảng trống tứ diện giữa các nút (hình 65). Cấu trúc gói ghém chắc đặc lập phương kiểu NaCl đối với AgCl thì số hốc T gấp đôi số hốc O.

Ta có đối với phương trình 26 là:

$$K = \frac{N_i^2}{(N - N_i)\alpha N} = \frac{N_i^2}{\alpha N^2} \quad (28)$$

Theo phương trình Arrhenius thì nồng độ khuyết tật Frenken phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$[V_{Ag}] = [Ag_i^+] = N_i = N \sqrt{\alpha} e^{-\Delta G/2RT} \quad (29)$$

$$[V_{Ag}] = \text{const.} N \cdot e^{-\Delta H/2RT} \quad (30)$$

Trong mẫu số của phần lũy thừa ở các biểu thức (24) và (30) có số nhân 2 là do khuyết tật Sôtki và Frenken tạo thành 2 nút khuyết tật của mạng lưới (khuyết tật Sôtki gồm 2 lỗ trống, còn khuyết tật Frenken thì một lỗ trống và một ion xâm nhập). Như vậy, trong hai trường hợp entanpi của quá trình tạo khuyết tật có thể xem như gồm hai hợp phần.

Kết quả xác định thực nghiệm số khuyết tật Frenken trong AgCl được trình bày trên hình 66.

Lấy logarit phương trình (29) và (30) ta có:

$$\lg \frac{N_i}{N} = \lg(\text{const}) - \frac{\Delta H}{2RT} \lg e \quad (31)$$

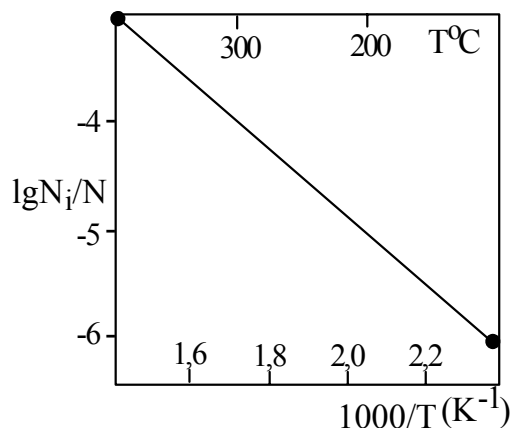
Đồ thị sự phụ thuộc $\lg(N_i/N)$ vào $1/T$ là đường thẳng có hệ số góc là $-\frac{\Delta H}{2R} \lg e$.

Kết quả thực nghiệm thu được đối với AgCl tương đối phù hợp với sự phụ thuộc Arrhenius, tuy rằng ở nhiệt độ cao cũng có sai lệch phần nào với tuyến tính.

Ngoại suy từ sự phụ thuộc nhiệt độ đó cho thấy rằng đến 450°C (gần nhiệt độ nóng chảy của AgCl, T_{nc} của AgCl = 456°C) cho ta đánh giá được nồng độ cân bằng khuyết tật ở nhiệt

độ đó vào khoảng $\approx 0,6\%$, nghĩa là 1 trong 200 ion Ag^+ của mạng lưới hoàn chỉnh chuyển từ nút bát diện sang hốc tứ diện.

Entanpi của sự hình thành khuyết tật Frenken của AgCl khoảng $1,35\text{eV}$ (130 kJ/mol), còn entanpi của sự hình thành khuyết tật Sôtki trong NaCl khoảng $2,3\text{ eV}$ (220 kJ/mol). Các giá trị đó hoàn toàn điển hình với tinh thể ion.

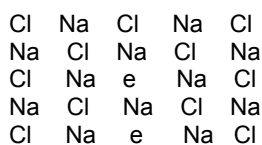


Hình 66

Phần khuyết tật Frenken trong AgCl phụ thuộc vào nhiệt độ

2.1.4 Tâm màu

Tâm màu (còn gọi là tâm F lấy ra từ chữ Đức Farbenzentre có nghĩa là tâm màu) là lỗ trống anion giữ lấy electron (hình 67). Tâm màu có thể được tạo thành trong tinh thể halogenua kiềm bằng các phương pháp khác nhau, ví dụ đun nóng NaCl trong hơi kim loại natri. Tinh thể muối ăn giữ lấy nguyên tử Na làm cho công thức sai lệch với hợp thức Na_{1+x}Cl (x rất nhỏ hơn 1) và trở nên có màu vàng lục. Quá trình này xảy ra qua giai đoạn hấp thụ nguyên tử natri, rồi ion hoá nó trên bề mặt tinh thể còn electron thì khuếch tán vào trong rồi bị giữ lại ở lỗ trống anion. Để đảm bảo trung hoà về điện trong toàn khối tinh thể thì một lượng tương ứng ion Cl^- phải đi khỏi khối tinh thể để lên bề mặt. Lỗ trống giữ electron như vậy là một ví dụ cổ điển về electron trong hộp thế. Electron này có một dãy mức năng lượng, còn năng lượng cần thiết để chuyển electron từ mức này sang mức khác nằm trong vùng quang phổ thấy được. Do đó tinh thể có màu. Vị trí của các mức năng lượng và màu phát sinh ra được quyết định bởi tính chất của tinh thể đó chứ không phụ thuộc vào dạng nguyên tử cho electron. Như nung NaCl trong hơi kali cũng có màu vàng rơm như nung trong hơi natri. Nhưng khi dùng tinh thể KCl trong hơi kali thì được màu tím.



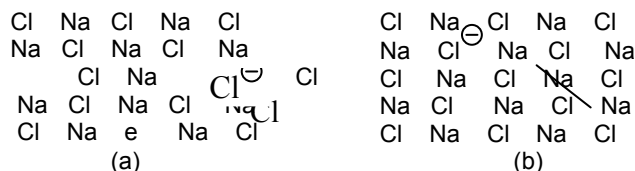
Hình 67

Tâm màu

Một phương pháp khác tạo ra tâm màu là dùng bức xạ chiếu vào tinh thể. Ví dụ dùng tia X chiếu vào tinh thể NaCl trong 30 phút thì tinh thể NaCl có màu vàng rơm. Tâm màu phát sinh lúc này cũng là lỗ trống anion giữ electron nhưng không liên quan đến thừa Na so với hợp thức. Hình như nó phát sinh ra trong tinh thể bằng cách làm bứt ra một electron của anion clo nào đó trong tinh thể.

Vì rằng tâm màu tạo ra do kết quả chộp lấy một electron duy nhất, nghĩa là có spin lẻ nên có tính thuận từ. Do đó phương pháp cộng hưởng từ electron cho những thông tin tốt nhất khi nghiên cứu đối tượng này. Nhờ phương pháp này người ta đã xác lập được trạng thái bất định vị của electron bị chiếm bởi các hốc bát diện và làm sáng rõ tác dụng tương hỗ rất tinh tế giữa momen spin electron với momen từ của ion Na^+ bao quanh electron đó.

Ngoài tâm F, trong halogenua kiềm còn có những tâm màu kiểu khác nữa. Ví dụ tâm H và tâm V (hình 68).



Hình 68
Tâm H(a) và tâm V(b)

Cả hai tâm này đều gồm ion phân tử Cl^- định hướng dọc theo mặt $[101]$ nhưng ở tâm H thì ion phân tử chiếm một vị trí nút mạng, còn tâm V chiếm hai vị trí nút mạng. Tâm V phát sinh khi dùng tia X bức xạ tinh thể NaCl , sự hình thành tâm V xảy ra qua giai đoạn biến hoá ion Cl^- thành clo nguyên tử, sau đó nguyên tử này liên kết cộng hoá trị với ion clo bên cạnh.

Tương tác các khuyết tật với nhau có thể dẫn tới sự huỷ diệt chúng. Ví dụ tương tác đồng thời tâm F và tâm H trong cùng một tinh thể sẽ tạo thành khu vực không có khuyết tật.

2.1.5 Lỗ trống và nguyên tử xâm nhập trong tinh thể bất hợp thức

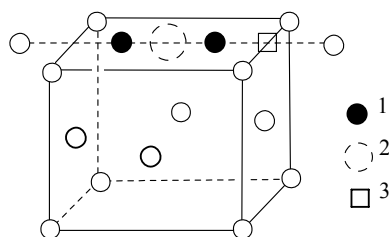
Một số tâm màu trên đây về bản chất là khuyết tật bất hợp thức của tinh thể. Loại khuyết tật này có thể điều chế bằng con đường hợp kim hoá (đưa vào đó lượng tạp chất rất ít) tinh thể nguyên chất bằng tạp chất khác hoá trị. Ví dụ đưa CaCl_2 vào tinh thể NaCl để tạo thành tinh thể bất hợp thức có thành phần $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_{\text{Na}(x)}\text{Cl}$. Trong tinh thể này ion clo vẫn nằm trong phân mạng gói ghém chắc đặc lập phương còn các ion Na^+ và Ca^{2+} và lỗ trống (V) chiếm các nút bát diện cation. Ở đây lỗ trống xuất hiện do đưa tạp chất vào nên gọi là khuyết tật tạp chất, khác với khuyết tật đặc trưng có nguồn gốc nhiệt. Để mô tả trạng thái cân bằng trong tinh thể khi nồng độ khuyết tật ít ($\ll 1\%$) có thể sử dụng định luật tác dụng khối lượng. Từ phương trình (21) ta thấy hằng số cân bằng K trong quá trình tạo thành khuyết tật Sôtki tỷ lệ với tích số nồng độ lỗ trống cation và nồng độ lỗ trống anion.

$$K \approx [\text{V}_{\text{Na}}][\text{V}_{\text{Cl}}]$$

Giả sử thêm một lượng nhỏ tạp chất như Ca^{2+} không ảnh hưởng đến giá trị K thì có thể đi tới kết luận rằng tăng dần nồng độ tạp chất sẽ làm tăng V_{Na} do đó V_{Cl} giảm.

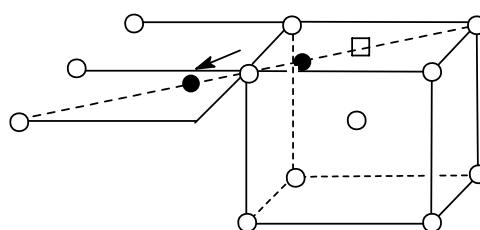
Sự hình thành khuyết tật trong tinh thể là một vấn đề được nghiên cứu sôi nổi trong hoá học chất rắn. Khi nghiên cứu chi tiết trạng thái của khuyết tật bằng các phương pháp hiện đại như chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử có độ phân giải cao có thể xác lập được khuyết tật điểm (lỗ trống và nguyên tử xâm nhập) thường tạo thành một tập hợp nhiều khuyết tật có kích thước lớn gọi là cluster. Trước hết chúng ta khảo sát nguyên tử xâm nhập trong tinh thể kim loại lập phương tâm mặt. Giả thiết mạng lưới không thay đổi khi tạo thành khuyết tật, thì nguyên tử xâm nhập có thể chiếm hai vị trí giữa các nút (tứ hoặc bát diện). Kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy nguyên tử xâm nhập có làm sai lệch mạng lưới ban đầu, đặc biệt khu vực gần nó nhất. Ví dụ kim loại platin có chứa một nguyên tử Pt xâm nhập vào hốc O có tâm là trong hình 69. Nhưng nó không nằm ở tâm bát diện mà dịch chuyển đi một đoạn cách đó

khoảng 1Å gần vào nguyên tử ở tâm của mặt. Do đó làm cho nguyên tử ở tâm của mặt cũng bị dịch chuyển một cách tương ứng theo hướng $[1\ 0\ 0]$. Như vậy, khuyết tật bây giờ gồm hai nguyên tử (xem hình 69). Trong kim loại lập phương tâm khối, ví dụ Fe- α cũng có khuyết tật như vậy (hình 70). Vị trí lí tưởng của nguyên tử xâm nhập đúng ra là ở tâm của mặt () nhưng nó lại dịch chuyển về gần một đỉnh và như vậy làm cho nguyên tử ở đỉnh cũng bị dịch đi một khoảng tương ứng theo mặt $[1\ 1\ 0]$.



Hình 69

Các nguyên tử xâm nhập ghép đôi trong tế bào lập phương tâm mặt
1- Nguyên tử xâm nhập; 2- Vị trí nút bình thường; 3- Vị trí bát diện



Hình 70

Các nguyên tử xâm nhập ghép đôi trong tinh thể lập phương khối tâm

Trong tinh thể của halogenua kiềm cũng có ion xâm nhập, nhưng số ion đó bé hơn rất nhiều số khuyết tật chủ yếu của Sôtki. Cấu trúc chi tiết của loại khuyết tật này hiện nay chưa rõ. Kết quả tính toán cho thấy rằng trong một số vật liệu thì tỏ ra thuận lợi để chiếm vị trí giữa các nút lí tưởng (không bị sai lệch), còn trong một số vật liệu khác thì lại có sự sai lệch như trên. Tất nhiên những kết luận này còn phải tiến hành nghiên cứu nhiều hơn nữa.

Do có mặt lỗ trống nên gây ra hiện tượng nở lỏng cấu trúc tinh thể ở vùng xung quanh. Tuy nhiên, trong kim loại và trong tinh thể ion hiện tượng nở lỏng đó khác nhau về bản chất. Trong kim loại, các nguyên tử quanh lỗ trống bị chuyển vị về hướng tâm lỗ trống cho nên kích thước lỗ trống giảm đi vài phần trăm, còn trong tinh thể ion thì xảy ra một cách ngược lại, do lực tĩnh điện không được bù trừ nên các ion quanh lỗ trống chuyển vị ra xa tâm lỗ trống.

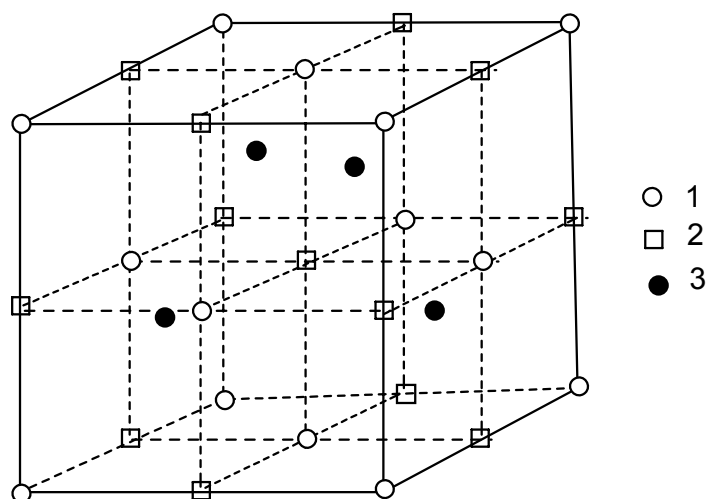
Lực hút tương hỗ của các lỗ trống tích điện ngược dấu trong tinh thể ion dẫn tới hình thành cluster. Loại cluster có kích thước nhỏ nhất là cặp “lỗ trống cation – lỗ trống anion và cặp tạp chất khác hoá trị – lỗ trống cation”. Những cặp như vậy về toàn bộ trung hoà điện và là một lưỡng cực nên có thể hút các cặp khác tạo thành cluster có kích thước lớn hơn.

Một trong các chất có cấu trúc khuyết tật được nghiên cứu nhiều nhất là Fe_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0,1$). FeO hợp thức, kết tinh theo kiểu NaCl với ion Fe^{2+} trong các nút bát diện. Kết quả xác định tỷ trọng chứng tỏ rằng trong cấu trúc không hợp thức Fe_{1-x}O có các lỗ trống của sắt, chứ không dư oxi so với công thức FeO . Dựa trên cơ sở quan niệm đơn giản về khuyết tật điểm có thể giả thiết rằng trong oxit sắt II không hợp thức Fe_{1-x}O có khuyết tật biểu diễn theo hệ thức $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{V}_x\text{O}$. Trong đó các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} và lỗ trống cation phân bố một cách không có trật tự trong nút bát diện của mạng tinh thể gói ghém chắc đặc lập phương tâm của phân mạng ion O^{2-} . Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ neutron và phương pháp tia X cho thấy cấu trúc thực tế của oxit sắt II không hợp thức khác với giả thiết đó.

Các ion Fe^{3+} nằm ở các nút tứ diện, hình như trong cấu trúc có các cluster. Hình 71 là cấu trúc cluster do Kokha giả thiết và được gọi là cluster Kokha. Cluster này bao gồm tất cả các nút cation có trong tế bào gói ghém chắc đặc lập phương tâm mặt kiểu NaCl. Mười hai nút bát diện nằm giữa các cạnh và một nút bát diện nằm ở tâm khối đều không bị chiếm, còn bốn

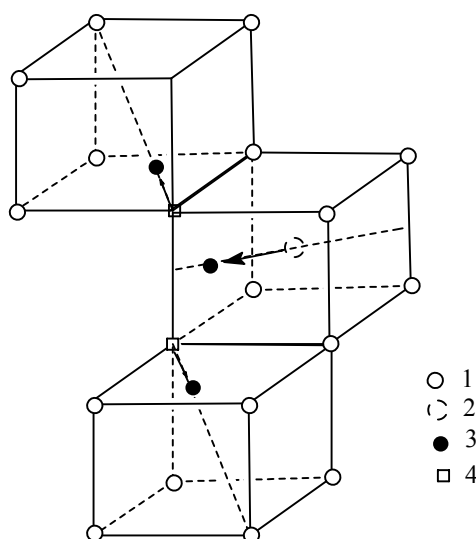
trong tám vị trí tứ diện thì bị chiếm bởi ion Fe^{3+} . Cluster như vậy có điện tích âm tổng cộng là -14 (điện tích của 13 lỗ trống bát diện $-2 \times 13 = -26$, điện tích của 4 ion Fe^{3+} là $3 \times 4 = +12$ vậy $12 - 26 = -14$). Để bảo đảm trung hoà điện tích, các ion Fe^{2+} khác được phân bố ở các nút bát diện xung quanh cluster. Cluster Kokha tạo thành tinh thể vurtit Fe_{1-x}O với các giá trị x khác nhau. Số cluster tăng khi tăng x và làm giảm khoảng cách trung bình giữa các cluster.

Uran đioxit có chứa một lượng dư oxi cũng có cấu trúc cluster như vậy. Thành phần của chất bất hợp thức là UO_{2+x} ($0 < x \leq 0,25$). UO_2 hợp thức có cấu trúc kiểu florit. Trong cấu trúc của florit UO_{2+x} nguyên tử oxi bổ sung không nằm ở tâm mà lệch về một cạnh theo hướng $[1\ 1\ 0]$. Điều này làm cho hai ion oxi ở gần đó bị dịch ra theo hướng $[1\ 1\ 1]$. Như vậy là thay cho việc một ion oxi chiếm vị trí giữa các nút tạo thành cluster gồm 3 oxi giữa các nút và 2 lỗ trống oxi.



Hình 71

Cấu trúc giả thiết cluster Kokha trong vurtit Fe_{1-x}O
1 - Ion oxi; 2- Hốc bát diện ; 3- Ion Fe^{3+} trong hốc tứ diện

**Hình 72**

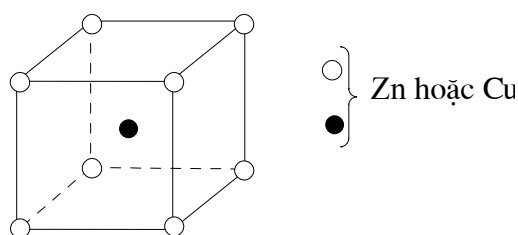
Cluster của khuyết tật xâm nhập trong UO_{2+x} .

Trên hình không vẽ vị trí U ở tâm của mỗi lập phương thứ hai

1 - Ion oxy; 2 - Vị trí lí tưởng giữa các nút; 3 - Oxi giữa các nút; 4 - Lỗ trống oxy

2.1.6 Khuyết tật đảo cấu trúc

Một số loại vật liệu tinh thể có sự trao đổi vị trí của các ion và nguyên tử làm xuất hiện khuyết tật đảo cấu trúc (antistructure). Thuộc loại vật liệu này gồm hệ hai hoặc nhiều cấu tử, trong đó các loại nguyên tử khác nhau chiếm các phân mạng khác nhau. Một số hợp chất ion cũng có kiểu mất trật tự như vậy. Nếu số khuyết tật đảo cấu trúc lớn và đặc biệt là khi tăng nhiệt độ thì có thể xảy ra sự chuyển hoá trật tự thành mất trật tự. Giới hạn của sự trật tự là số cặp nguyên tử thay đổi vị trí của nhau nhiều đến nỗi không thể xác định được vị trí trội hơn của từng loại nguyên tử. Ở đây có thể hình dung như loại dung dịch rắn thay thế. Dung dịch rắn thay thế có thể có trật tự hoặc không có trật tự. Trường hợp nguyên tử khác nhau chiếm các hệ nút khác nhau thì gọi là dung dịch rắn thay thế có trật tự. Dung dịch rắn thay thế có trật tự thường xảy ra hiện tượng tạo thành siêu cấu trúc, điều này phát hiện được do dựa vào sự xuất hiện các phản xạ phụ trên giản đồ nhiễu xạ tia X.

**Hình 73**

Trật tự trong tế bào mạng lập phương đơn giản của đồng thau

Đồng thau β' CuZn trật tự siêu cấu trúc quan sát được ở 450°C như trên hình vẽ bên cạnh. Ở trạng thái trật tự thì đồng thau có cấu trúc tương tự như cấu trúc CsCl: nguyên tử đồng nằm ở tâm của lập phương có các đỉnh là Zn. Hợp kim không có trật tự cũng có thành phần như vậy được gọi là đồng thau β trong đó Cu và Zn phân bố hỗn loạn ở các đỉnh và tâm của tế bào lập phương. Một ví dụ nữa về khuyết tật đảo cấu trúc của spinen AB_2O_4 . Ở MgAl_2O_4 các ion O^{2-} có mạng lưới gói ghém chắc đặc lập phương tâm mặt, ion Mg^{2+} chiếm

các hốc tứ diện, ion Al^{3+} chiếm các hốc bát diện. Kiểu cấu trúc như vậy được biểu diễn theo công thức $\text{A}^{\text{te}}\text{B}_2\text{O}_4$ gọi là spinen thuận. Khi thay đổi các vị trí A^{2+} và $1/2$ vị trí B^{3+} tạo thành spinen đảo hoàn toàn. Vị trí spinen đảo như magie titanat Mg_2TiO_4 hoặc viết theo công thức cấu trúc $\text{Mg}^{\text{te}}[\text{MgTi}]^{\text{o}}\text{O}_4$.

Nếu sự phân bố các cation một cách thống kê trung gian giữa spinen đảo và spinen thuận thì gọi là spinen trung gian.

2.1.7 Các khuyết tật kéo dài - Mặt trượt

a) Cấu trúc của mặt trượt tinh thể

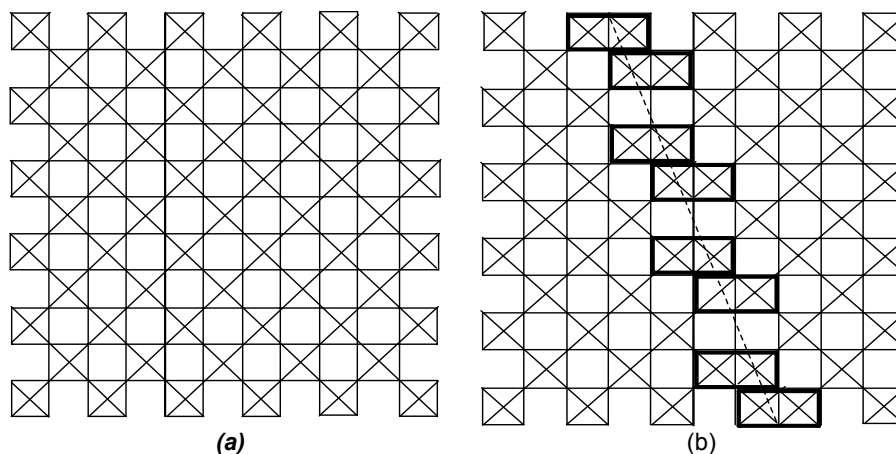
Mặt trượt tinh thể gọi tắt là mặt trượt và kí hiệu là M.T.

Đã một thời gian dài người ta cho rằng các oxit không hợp thức của một số kim loại chuyển tiếp, ví dụ WO_{3-x} , MoO_{3-x} , TiO_{2-x} có một khu vực đồng thể khá rộng. Tuy nhiên các công trình của Magnen đã chứng minh rằng mỗi oxit trong một khoảng thành phần được xem là đồng thể đó cũng có những dãy pha có thành phần khác nhau chút ít tuy cấu trúc thì hầu như giống nhau. Ví dụ trong oxit thiếu oxi TiO_{2-x} gồm một dãy các đồng đẳng có công thức chung là $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (với $n = 4, 5, 6 \dots 10$). Mỗi thành viên trong dãy đồng đẳng này ví dụ khi $n = 8$ ta có Ti_8O_{15} (hoặc $\text{TiO}_{1,875}$), $n = 9$ ta có Ti_9O_{17} (hoặc $\text{TiO}_{1,889}$), có cấu trúc khá trật tự.

Để mô tả cấu trúc của pha như vậy Magnen và Uorsli đã đưa ra khái niệm mặt trượt tinh thể (M.T) và cho đó là một khuyết tật mới. Cấu trúc tinh thể của rutin thiếu oxi gồm các khu vực rutin hợp thức ứng với cấu trúc lí tưởng tách biệt nhau bằng các M.T là những lớp mỏng có thành phần khác và trật tự cấu trúc cũng khác. Oxi bị thiếu tập trung tại các M.T đó. Khi thực hiện phản ứng khử, lượng oxi giảm dần làm tăng số M.T và giảm vùng không khuyết tật của tinh thể.

Ví dụ khi khử TiO_2 , giai đoạn đầu oxi giảm dần làm xuất hiện lỗ trống oxi, đồng thời Ti^{4+} biến thành Ti^{3+} , $\text{Ti}^{2+} \dots$. Các lỗ trống oxi không phải phân bố một cách hỗn loạn mà được tập trung vào một số mặt. Sau khi tích tụ một số đáng kể lỗ trống oxi, sẽ xảy ra sự dồn nén cấu trúc và loại bỏ lỗ trống làm xuất hiện M.T. Ở khu vực chưa có phản ứng khử, cấu trúc tinh thể còn hoàn chỉnh thì các bát diện TiO_6 tiếp xúc với nhau qua cạnh chung, ở khu vực xảy ra phản ứng khử do thiếu oxi và có sự dồn nén cấu trúc nên các bát diện TiO_6 lại tiếp xúc với nhau qua mặt chung và xuất hiện M.T.

Để dễ dàng hình dung, ta xét quá trình khử MoO_3 . Mạng lưới MoO_3 có thể mô tả bằng cách ghép các bát diện MoO_6 lại với nhau qua đỉnh, tạo thành một khung phát triển ra 3 chiều trong không gian (hình 74a). Khi bị khử thành $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ (ví dụ $n = 8$ ta có Mo_8O_{23}) một số bát diện dịch lại gần nhau hơn tạo thành một mặt trong đó các bát diện nối với nhau qua cạnh chung. Trong mặt đó có từng nhóm bát diện nằm sát nhau (hình 74b). Qua từng khoảng đều đặn, bức tranh cấu trúc $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 8$, M là Mo), được lập lại theo hướng vẽ đường chấm chấm. Thành phần của mỗi dãy đồng đẳng liên quan đến từng khoảng xác định giữa các M.T cạnh nhau. Khi khử tiếp tục (nghĩa là giảm giá trị n trong công thức chung của dãy) thì khoảng cách giữa các M.T càng nhỏ dần. Khi chuyển từ nhóm đồng đẳng này sang nhóm đồng đẳng khác, khoảng cách giữa các M.T thay đổi một cách đột ngột. Mỗi một pha trong dãy đồng đẳng có thể xem như đường thẳng, nghĩa là có thành phần không đổi. Hai pha cạnh nhau trong dãy đồng đẳng được ngăn cách bằng một mặt mỏng chứa hai pha. Ở nhiệt độ cao, mỗi một pha có thể có sự mất trật tự và tồn tại trong một khoảng thành phần nào đó.

**Hình 74**

Mặt trượt tinh thể trong dây đồng đẳng của oxit

Trong một số trường hợp, ví dụ CeO_{2-x} , sự khác nhau giữa các pha đồng đẳng biến mất và ở trên một nhiệt độ tới hạn nào đó sẽ tạo thành một dãy dung dịch rắn liên tục. Có thể giải thích sự chuyển pha như vậy theo nhiều cách.

Các M.T vẫn còn tồn tại dung dịch rắn nhưng phân bố một cách hỗn loạn. Sự phân bố hỗn loạn các M.T gọi là khuyết tật Uorsli.

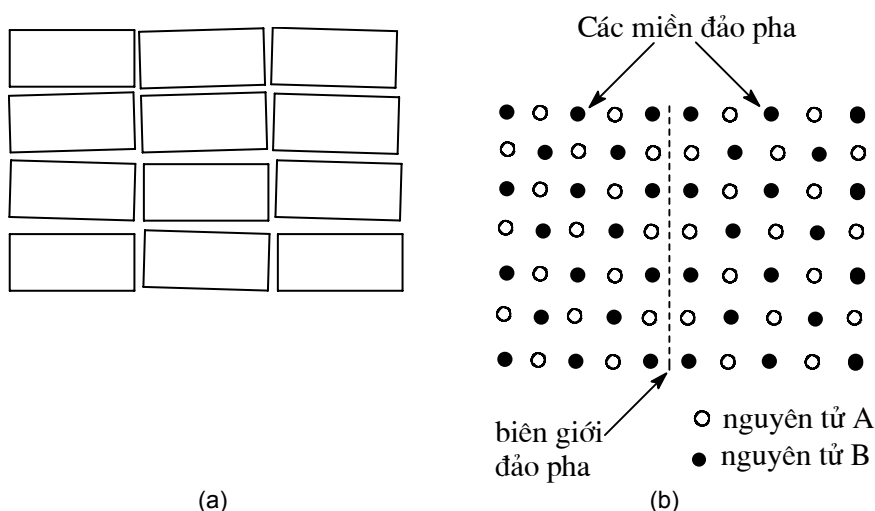
Kết quả nghiên cứu cho thấy khi khử rutin tạo thành hai dãy đồng đẳng của các hợp chất ứng với công thức tổng quát $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Hợp chất của dãy đồng đẳng thứ nhất ứng với giá trị $3 \leq n \leq 10$, hợp chất của dãy đồng đẳng thứ hai ứng với giá trị $16 \leq n \leq 36$. Khi chuyển từ một dãy đồng đẳng này sang dãy đồng đẳng khác hướng của M.T thay đổi một góc quay bằng $11^\circ 53'$. Điều đáng lưu ý là hợp chất ứng với giá trị $10 \leq n \leq 14$ sự định hướng của M.T thay đổi một cách từ từ trong khoảng thành phần đó, mỗi một thành phần ứng với một góc lệch của M.T. Cũng như trong hai dãy đồng đẳng trên các M.T ở đây cùng phân bố có trật tự.

Các dãy đồng đẳng của các hợp chất oxit vanadi bị khử $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (với n nằm giữa 4 và 8) và oxit hỗn hợp crom - titan $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ (với n giữa 6 và 11) tạo ra một hệ M.T đẳng cấu trúc giống như các sản phẩm của phản ứng khử rutin.

Các ví dụ chúng ta đã xét trên đây, trong các tinh thể có chứa một bộ M.T song song và cách đều nhau. Khu vực xảy ra phản ứng khử là M.T còn khu vực chưa xảy ra phản ứng khử là lớp bị kẹp giữa các M.T cạnh nhau. Trong Nb_2O_5 và các oxit hỗn hợp niobi-titan, niobi-wolfram đã bị khử một phần, cấu trúc của các M.T lại tạo thành một bộ M.T trực giao với nhau. Do đó tại khu vực chưa xảy ra phản ứng khử, cấu trúc còn hoàn thiện không phải gồm những lớp vô tận mà là những bloc vô tận. Cấu trúc bloc như vậy được gọi là cấu trúc M.T kép. Chiều dài, rộng và phương pháp ghép bloc vẫn giữ nguyên đặc trưng cho cấu trúc chưa khử của ReO_3 .

Mức độ phức tạp của các pha bloc còn tăng lên, khi trong cấu tạo thay vì bloc một kích thước bằng bloc hai kích thước khác nhau tổ hợp với nhau theo một trật tự nhất định. Ví dụ các pha của $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$, $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$, $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ và $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$...

b) Biên giới bloc- miền đảo pha (xem hình 75)



Hình 75
Cấu trúc miền của đơn tinh thể (a), miền đảo pha và miền biên giới đảo pha trong tinh thể hoàn chỉnh AB (b)

Ngay trong đơn tinh thể cũng có các tổ chức miền (đômen), chính sự có mặt tổ chức miền là một dạng không hoàn thiện của tinh thể. Trong từng miền riêng biệt (kích thước tới 10.000\AA) cấu trúc tinh thể hoàn thiện, nhưng biên giới các miền thì cấu trúc không trùng nhau. Hướng khác nhau của các miền có thể từ một đến vài độ. Khu vực biên giới các miền được gọi là biên giới bloc, tại đây xuất hiện mặt đảo pha. Ví dụ trong hình 75b là biên giới đảo pha của tinh thể AB. Tại đó các nguyên tử cùng loại được phân bố cạnh nhau. Tính liên tục A B A B A theo chiều dọc vẫn giữ nguyên trong khi đó theo chiều ngang thì thay đổi tại miền đảo pha như được phản chiếu qua gương.

2.1.8 Lệch mạng là loại khuyết tật phổ biến trong tinh thể

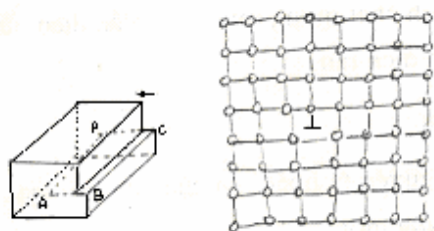
Có hai loại lệch mạng là lệch mạng biên và lệch mạng xoắn.

Lệch mạng biên được hình thành khi một phần của tinh thể dịch chuyển đối với phần khác sao cho số phần tử của hai phần đó khác nhau một đơn vị. Tâm của lệch mạng nằm trong mặt phẳng trượt tại chỗ mạng lưới bị xáo trộn mạnh nhất (hình 76). Biên giới giữa phần tinh thể bị trượt và phần tinh thể không bị trượt gọi là đường lệch mạng. Lệch mạng biên kéo dài trong mặt phẳng trượt và dọc theo đường trục giao với mặt phẳng trượt.

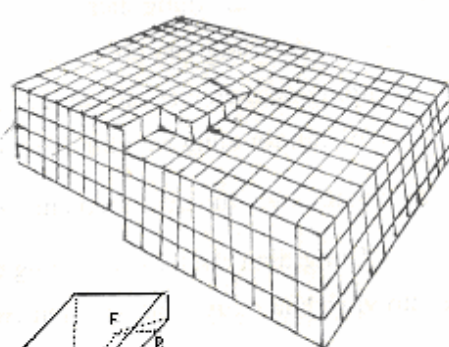
Lệch mạng xoắn (hình 77)

Ở đây biên giới giữa phần chuyển dịch và phần không chuyển dịch của tinh thể phân bố song song với hướng trượt. Có thể tưởng tượng sự hình thành lệch mạng xoắn như sau: cắt một nhát vào tinh thể từ AB đến EF rồi đẩy một bên xuống dưới. Đường thẳng đứng EF là đường lệch mạng xảy ra sự biến dạng lớn nhất. Ở lệch mạng xoắn các nguyên tử trong phân tử phân bố theo đường xoắn ốc, cứ mỗi vòng quay quanh đường lệch mạng lại có một bước chuyển dịch.

ĐẠI HỌC QUỐC GIA
HÀ NỘI



Hình 76
Lềch mạng biên



Hình 77
Lềch mạng xoắn

Lềch mạng thường phát sinh ra trong quá trình hình thành tinh thể hoặc khi tinh thể chịu tác dụng biến dạng đàn hồi.

Sự có mặt của lềch mạng ảnh hưởng nhiều đến các tính chất vật lý của tinh thể: tính chất cơ, điện và đặc biệt là khả năng phản ứng của chất rắn. Có thể giải thích ảnh hưởng của lềch mạng đến tính chất điện của tinh thể như sau:

- Khi có mặt lềch mạng sẽ làm giảm thế năng của tinh thể. Các tạp chất của tinh thể có xu hướng khuếch tán vào khu vực mất trật tự nhất của mạng lưới, nghĩa là tập trung xung quanh vùng lềch mạng.

- Ở đầu mút của những mặt phẳng lềch có một dãy nguyên tử còn một liên kết chưa được bão hoà. Dãy nguyên tử này tạo ra một mức năng lượng phụ, định vị trong quang phổ năng lượng của tinh thể. Phần lớn mức năng lượng này nằm ngay phía dưới vùng dẫn và cách vùng dẫn một giá trị bằng 0,2 eV.

Sự có mặt lềch mạng trong tinh thể ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán và tái tổ hợp các phân tử mang điện trong tinh thể.

2.2 Dung dịch rắn

Sự hình thành dung dịch rắn là quá trình rất phổ biến trong vật liệu tinh thể. Do nét đặc trưng của dung dịch rắn là khả năng thay đổi thành phần, nên thông thường để điều chế các vật liệu có tính chất mong muốn (độ dẫn điện, từ tính...) thì cần lợi dụng sự hình thành dung dịch rắn.

Có hai kiểu dung dịch rắn chủ yếu là:

- + Dung dịch rắn thay thế, trong đó nguyên tử hoặc ion của chất tan thay thế vào vị trí của nguyên tử hoặc ion của dung môi.

- + Dung dịch rắn xâm nhập, trong đó các phân tử nhỏ của chất tan xâm nhập vào các hốc trống của mạng tinh thể dung môi (thường là hốc T và hốc O) chứ không đẩy nguyên tử hoặc ion ra khỏi mạng lưới tinh thể của chúng.

Xuất phát từ hai kiểu cơ bản đó có thể hình thành hàng loạt loại dung dịch rắn khác với cơ chế phức tạp hơn.

2.2.1 Dung dịch rắn thay thế

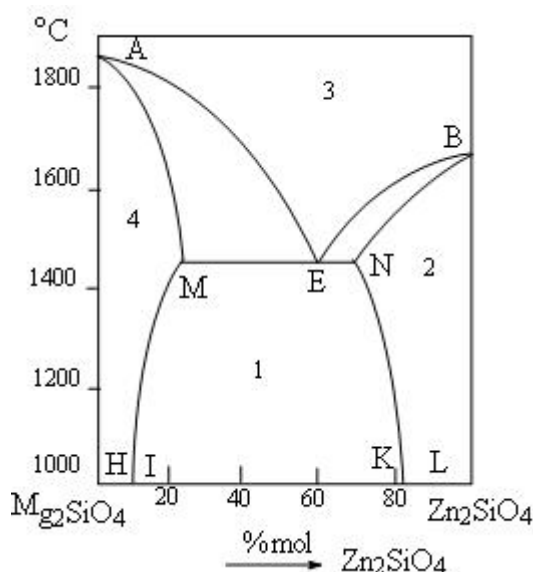
Ví dụ xét dung dịch rắn giữa Al_2O_3 và Cr_2O_3 ở nhiệt độ cao. Cả hai cấu tử này của dung dịch rắn đều có cấu trúc corun với mạng lưới gói ghém chắc đặc lục phương của các anion O^{2-} , còn cation Al^{3+} hoặc Cr^{3+} chiếm 2/3 vị trí hốc bát diện. Công thức của dung dịch rắn này là $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 2$). Ở các giá trị trung gian của x , các cation Al^{3+} , Cr^{3+} được phân bố một cách trật tự vào các hốc bát diện.

Để tạo thành dung dịch rắn thay thế, các cấu tử phải thoả mãn một số điều kiện. Các ion thay thế phải có điện tích bằng nhau nếu không thì sẽ tạo thành lỗ trống hoặc ion xâm nhập. Kích thước của các ion phải gần bằng nhau. Đối với kim loại (sự hình thành hợp kim) để tạo thành dung dịch rắn thay thế thì bán kính các nguyên tử kim loại không được khác nhau quá 15%. Với các hệ không phải là kim loại thì khó đánh giá được giới hạn này (vì ngay cả bán kính ion cũng không có sự thống nhất giữa các số liệu thực nghiệm của các tác giả). Tuy nhiên số liệu thực tế cho thấy sự khác nhau có thể lớn hơn 15%. Ví dụ theo Pauling thì bán kính cation kim loại kiềm (đơn vị Å) là Li^+ 0,60; Na^+ 0,95; K^+ 1,33; Rb^+ 1,48; Cs^+ 1,69. Sự khác nhau về kích thước ion giữa K^+ và Rb^+ cũng như giữa Rb^+ và Cs^+ nhỏ hơn 15%, do đó các muối của chúng đều có thể hình thành dung dịch rắn. Tuy nhiên, giữa kali và natri cũng có lúc tạo thành dung dịch rắn (ví dụ ở nhiệt độ cao đối với KCl-NaCl) mặc dầu bán kính của K^+ và Na^+ khác nhau tới 40%. Ngay cả Li^+ và Na^+ có bán kính khác nhau tới 60% mà trong nhiều trường hợp chúng có thể thay thế lẫn nhau để tạo thành dung dịch rắn. Còn Li^+ và K^+ thì bán kính khác nhau quá lớn nên các muối của chúng không thể hoà tan vào nhau được.

Để tạo thành dãy dung dịch rắn liên tục thì các cấu tử hợp phần phải có cấu trúc tinh thể như nhau. Điều này không thể phát biểu ngược lại được, nghĩa là có cấu trúc tinh thể giống nhau thì có thể tạo dung dịch rắn liên tục với nhau. Ví dụ LiF và CaO đều có mạng lưới tinh thể kiểu NaCl nhưng ở trạng thái tinh thể chúng không hoà tan hoàn toàn vào nhau.

Nếu như việc tạo thành dung dịch rắn không hạn chế chỉ xảy ra trong một số điều kiện thuận lợi, ví dụ hệ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ở nhiệt độ cao, thì việc hình thành dung dịch rắn hạn chế lại xảy ra thường xuyên. Với dung dịch rắn hạn chế thì không nhất thiết các cấu tử hợp phần phải có cấu trúc tinh thể giống nhau. Ví dụ fosterit Mg_2SiO_4 (có cấu trúc olivin) và villemite Zn_2SiO_4 có thể hoà tan vào nhau một phần mặc dầu cấu trúc của chúng rất khác nhau. Olivin có phân mạng oxi gần với gói ghém chắc đặc lục phương, trong khi villemite không có lớp oxi gói ghém chắc đặc.

Cấu trúc của hai loại khoáng vật này đều gồm các tứ diện SiO_4^{4-} nhưng trong olivin Mg^{2+} nằm trong bát diện, còn trong villemite Zn^{2+} nằm trong tứ diện. Tuy nhiên, cả hai cation đó không phải chỉ đòi hỏi bao quanh cùng một kiểu mà có thể khi thì kiểu này khi thì kiểu khác. Trong dung dịch rắn trên cơ sở villemite ($\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$), Mg^{2+} thay thế Zn^{2+} trong vị trí tứ diện. Trái lại, trong dung dịch rắn trên cơ sở fosterit $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, Zn^{2+} thay thế vị trí bát diện của Mg^{2+} .



Hình 78

Giản đồ trạng thái hệ Mg_2SiO_4 (fosterit)- Zn_2SiO_4 (villemit)

1- Hỗn hợp giữa hai dung dịch rắn; 2- Dung dịch rắn trên cơ sở villemit

3- Pha lỏng; 4- Dung dịch rắn trên cơ sở fosterit

Trong các oxit phức tạp, ion Mg^{2+} thường ở vị trí bát diện còn Zn^{2+} lại ở vị trí tứ diện là do bán kính Mg^{2+} lớn hơn bán kính Zn^{2+} (thực ra Zn^{2+} ở vị trí tứ diện còn liên quan đến phần nào liên kết cộng hoá trị với oxi).

Ion Al^{3+} trong các hợp chất oxit có thể có số phối trí 4 hoặc 6. Ví dụ trong hệ LiAlO_2 - LiCrO_2 . Trên cơ sở LiCrO_2 tạo thành dung dịch rắn $\text{Li}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ (với $0 \leq x \leq 0,6$) trong đó Al^{3+} và Cr^{3+} đều chiếm các vị trí bát diện. Tuy nhiên, trong LiAlO_2 thì Al^{3+} lại nằm trong vị trí tứ diện, điều này không thích hợp với Cr^{3+} . Do đó không thể tạo thành dung dịch rắn trên cơ sở LiAlO_2 .

Trong những trường hợp khi các ion thay thế nhau có kích thước rất khác nhau thì thường thấy có sự thay thế một phần ion lớn bằng một phần ion bé, còn trong trường hợp ngược lại thì thấy ít xảy ra. Ví dụ trong Na_2SiO_3 , ion Na^+ có thể thay thế bằng ion Li^+ để tạo thành dung dịch rắn $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$ nhưng Li_2SiO_3 chỉ dưới 10% Li^+ bị thay thế bằng Na^+ .

Rất nhiều dạng nguyên tử và ion thay thế được lẫn nhau để trở thành dung dịch rắn thay thế. Các silicat và germanat thường là đồng hình với nhau và tạo thành dung dịch rắn với sự thay thế Si^{4+} , Ge^{4+} . Các lantanoid do kích thước rất gần nhau nên ở dạng oxit có khuynh hướng tạo thành dung dịch rắn với nhau. Đó cũng là một trong các nguyên nhân khó tách riêng rẽ các nguyên tố đất hiếm. Các dung dịch rắn có thể hình thành khi thay thế anion (ví dụ trong hệ AgCl - AgBr). Tuy nhiên, dung dịch như thế ít phổ biến so với trường hợp thay thế cation. Đó là do các anion có kích thước khác nhau nhiều và kiểu liên kết cũng như số phối trí thường là khác nhau.

2.2.2 Dung dịch rắn xâm nhập

Các nguyên tử có kích thước bé như hydro, cacbon, bo, nitơ,... có thể chui vào các hốc trống trong mạng lưới kim loại. Đặc biệt paladi kim loại có thể hấp thụ một thể tích rất lớn khí hydro để tạo thành các hidrua PdH_x , là dung dịch rắn xâm nhập trên cơ sở cấu trúc lập phương mặt tâm của paladi. Hiện nay vẫn chưa giải thích được hốc trống nào (tứ diện hoặc

bát diện kiểu NaCl là quá đơn giản và không ứng với thực tế, thực ra ở đây tạo thành các cluster khuyết tật.

b) Cơ chế anion xâm nhập

Một cơ chế khác về sự thay thế cation có điện tích bé bằng cation có điện tích lớn là tạo thành dung dịch rắn anion xâm nhập. Ví dụ ytri florua hoà tan vào florua canxi. Mức độ lấp đầy phân mạng cation không thay đổi, do đó phát sinh ra sự xâm nhập của ion F^- và công thức dung dịch rắn sẽ là $(Ca_{1-x}Y_x)F_{2+x}$. Anion xâm nhập F^- được phân bố vào hốc trống có kích thước lớn giữa các nút của cấu trúc florit và được phối trí xung quanh bằng 8 ion F^- khác (tức là tâm của lập phương trong hình 30a).

Điôxit urani cũng có cấu trúc kiểu florit. Khi oxi hoá nó tạo thành dung dịch rắn UO_{2+x} cũng tương tự như khi dùng YF_3 hợp kim hoá CaF_2 . Trong UO_{2+x} điện tích của ion xâm nhập O^{2-} bù trừ cho điện tích của ion urani bị oxi hoá lên U^{6+} và công thức của hợp chất sẽ thành $(U_{1-x}^{4+}U_x^{6+})O_{2+x}$.

c) Tạo thành lỗ trống anion

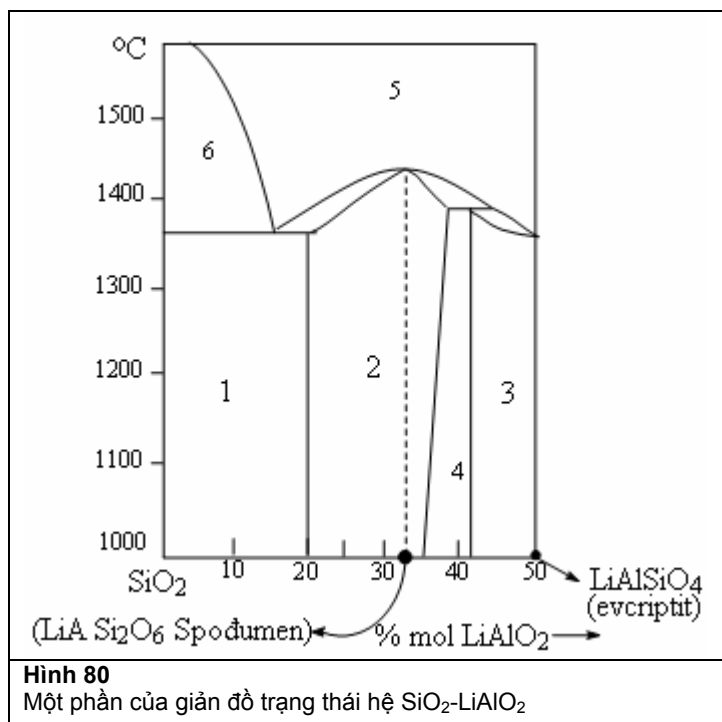
Khi cation của cấu trúc ban đầu có điện tích cao hơn điện tích của cation thay thế thì tính trung hoà điện có thể đạt được bằng cách xuất hiện các lỗ trống anion, hoặc có cation xâm nhập.

Điôxit zircon (có cấu trúc florit) được làm bền hoá bằng canxi oxit $(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$).

Khi tạo thành dung dịch rắn CaO trong ZrO_2 thì tổng số nút cation vẫn giữ nguyên, còn việc thay thế Zr^{4+} bằng Ca^{2+} làm xuất hiện các lỗ trống O^{2-} . Dung dịch rắn loại này được sử dụng trong vật liệu chịu lửa, chất điện li rắn có chất dẫn là O^{2-} .

d) Cơ chế cation xâm nhập

Khi thay thế bằng cation có điện tích nhỏ hơn còn có thể dùng cơ chế xâm nhập cation. Khi biến hoá cấu trúc SiO_2 (ở một trong các dạng thù hình như thạch anh, tridimit, cristobalit) với sự thay thế Si^{4+} bằng Al^{3+} sẽ tạo thành alumosilicat, trong đó cation kiềm chui vào vị trí giữa các nút mà trước đây trong SiO_2 ban đầu còn bỏ trống. Thành phần như vậy ứng với công thức $Li_x(Si_{1-x}Al_x)O_2$ với $0 \leq x \leq 0,5$. Hình 80 cho thấy khu vực dung dịch rắn khá rộng trên cơ sở hợp chất $LiAlSiO_4$ ($x = 0,5$) gọi là evcriptit và $LiAlSi_2O_6$ ($x = 0,33$) gọi là spodumen.



1. SiO_2 dung dịch rắn trên cơ sở spodumen
2. Dung dịch rắn trên cơ sở spodumen
3. Dung dịch rắn trên cơ sở evcriptit
4. Hỗn hợp hai dung dịch rắn
5. Lỏng
6. SiO_2 lỏng

Spodumen là loại vật liệu khá lí thú vì hệ số giãn nở nhiệt gần bằng không, thậm trí có giá trị âm. Tính chất bất thường này làm cho gốm có chứa β -spodumen là thành phần chủ yếu, có kích thước cố định, chống lại các xung nhiệt, nên được sử dụng ở nhiệt độ cao.

Khoảng trống giữa các nút trong cấu trúc thạch anh rất nhỏ do đó chỉ có thể đưa vào đó cation اللي. Tỷ trọng của tridimit và cristobalit nhỏ hơn tỷ trọng của thạch anh, bởi vậy kích thước khoảng trống giữa các nút của chúng cũng lớn. Tương tự như thạch anh, tridimit và cristobalit cũng tạo thành dung dịch rắn nhưng ở đây cation xâm nhập, khác với thạch anh, có thể là Na^+ , K^+ .

e) Thay thế kép

Cơ chế này là trường hợp thay thế đồng thời cả hai phân mạng. Ví dụ sự hình thành dung dịch rắn trên cơ sở ovilin tổng hợp. Các ion Mg^{2+} có thể bị thay thế bằng các ion Fe^{2+} , đồng thời ion Si^{4+} bị thay thế bằng Ge^{4+} cho dung dịch rắn có công thức: $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_4$.

Bạc bromua và natri clorua có thể tạo thành dãy dung dịch rắn trong đó có sự thay thế xảy ra ở cả hai phân mạng cho công thức sau:



Các ion thay thế có thể có điện tích khác nhau, nhưng vấn đề quan trọng là phải đảm bảo tính trung hoà điện của tinh thể. Như anoctit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ và anbit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ tạo thành dãy

dung dịch rắn (plagioclaz) có công thức: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x})\text{O}_8$ với $(0 < x < 1)$. Điều này cho thấy rằng sự thay thế $\text{Na} \Leftrightarrow \text{Ca}$ và $\text{Al} \Leftrightarrow \text{Si}$ phải thực hiện đồng thời ở mức độ bằng nhau.

Theo cơ chế thay thế kép có sự hình thành SiAlON tức là một dung dịch rắn trong hệ Si-Al-O-N trên cơ sở cấu trúc Si_3N_4 . Nitrua silic có các tứ diện SiN_4 nối với nhau qua đỉnh để tạo thành bộ khung 3 chiều. Trong dung dịch rắn của cấu trúc SiAlON, Si^{4+} bị thay thế một phần bằng Al^{3+} còn nitơ bị thay thế bằng oxy với tỷ lệ sao cho bảo đảm trung hoà điện. Đơn vị cấu trúc của dung dịch rắn này là tứ diện $(\text{SiAl})(\text{O},\text{N})_4$, công thức có thể viết dưới dạng $(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{N}_{4-x}\text{O}_x)$.

Vật liệu gốm trên cơ sở nitrua silic có triển vọng to lớn trong việc sử dụng để chế tạo các thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao. Những công trình gần đây về tổng hợp SiAlON và tiến tới sản xuất vật liệu này đã mở ra một trang mới trong hoá tinh thể và mở rộng phạm vi sử dụng gốm trên cơ sở nitrua.

2.2.4 Những nhận xét tổng quát về các điều kiện hình thành dung dịch rắn

Hiện nay chỉ mới biết được một cách định tính về ảnh hưởng của các yếu tố quyết định sự hình thành dung dịch rắn đặc biệt, là loại dung dịch rắn phức tạp. Đối với một hệ cụ thể khó lòng dự đoán được sẽ tạo thành dung dịch rắn hay không, và giới hạn của dung dịch rắn đó. Để trả lời các câu hỏi này thường là phải bằng con đường thực nghiệm. Những miền dung dịch rắn bền trên giản đồ trạng thái chỉ được hình thành trong trường hợp khi chúng có giá trị ΔG thấp hơn tổng ΔG của các pha hợp phần. Còn trong những điều kiện không cân bằng khi sử dụng các phương pháp hoá học mềm hoặc các thủ thuật chế hoá khác, thường thu được các dung dịch rắn trong một khoảng thành phần rộng hơn.

Thủ thuật như vậy có thể thấy trong kỹ thuật điều chế $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (công thức tổng quát $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$). Các ion Na^+ trong $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (với $n = 8$) có thể thay thế một phần hoặc thay thế hoàn toàn bằng phương pháp trao đổi ion với dãy cation hoá trị 1 (Li^+ , K^+ , Ag^+ , Cs^+) mặc dầu rất nhiều loại $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ với các cation đó đều không bền về nhiệt động (đặc biệt $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dạng liti).

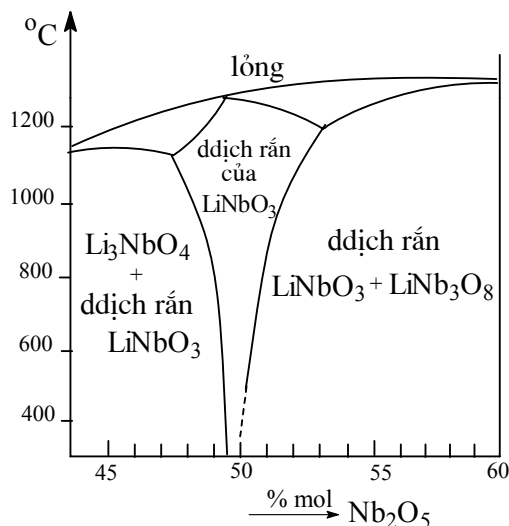
Về vai trò kích thước ion khi hình thành dung dịch rắn thay thế hoặc dung dịch rắn xâm nhập đã nói ở trên, trường hợp xảy ra sự thay thế ion không đồng hoá trị thì trước hết phải bảo đảm sự cân bằng điện tích. Nhưng ngay cả khi đã thoả mãn các điều kiện cân bằng điện tích và kích thước ion, vẫn có những cơ chế khác nhau về sự hình thành dung dịch rắn với ion khác điện tích. Ví dụ tác động của hai cơ chế ngược nhau trong quá trình hình thành dung dịch rắn trên cơ sở Li_2TiO_3 .

Hợp chất này ở nhiệt độ cao có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl, trong đó Li^+ và Ti^{4+} được phân bố không có trật tự vào các nút bát diện của mạng O^{2-} gói ghém chắc đặc. Khi thừa Li_2O (trường hợp a) hoặc TiO_2 (trường hợp b) sẽ tạo thành hai dãy dung dịch rắn:



Sự hình thành dung dịch rắn của cả hai kiểu đều kèm theo phản ứng trao đổi của cation điện tích +1 và cation điện tích +4 dẫn tới quá trình xâm nhập Li^+ (trường hợp a) hoặc xuất hiện lỗ trống Li^+ (trường hợp b). Sự khác nhau rất lớn về điện tích Li^+ và Ti^{4+} không cản trở việc hình thành dung dịch rắn, dĩ nhiên điều này còn nhờ vào vai trò kích thước ion. Cả hai ion Li^+ và Ti^{4+} đều có kích thước gần giống nhau và thích hợp với vị trí bát diện có khoảng cách kim loại - oxy $1,9 \div 2,2\text{\AA}$.

Có thể đưa nhiều ví dụ về trường hợp các ion có kích thước rất gần nhau nhưng điện tích rất khác nhau mà vẫn thay thế cho nhau để tạo thành dung dịch rắn. Ví dụ: trên cơ sở LiNbO_3 với cấu trúc tương tự imenhit, tạo thành dung dịch rắn bằng sự trao đổi các vị trí bát diện $5\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Nb}^{5+}$ (hình 81).



Hình 81
Một phần của giản đồ trạng thái hệ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Hình 81 là một phần của giản đồ trạng thái hệ bậc hai $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ gần vùng dung dịch rắn trên cơ sở mạng tinh thể LiNbO_3 .

Ở nhiệt độ cao ($\sim 1150^\circ\text{C}$) hợp chất LiNbO_3 hoà tan thêm các cấu tử hợp phần là Li_2O và Nb_2O_5 tạo thành một vùng dung dịch rắn. Hàm lượng Nb_2O_5 trong vùng đó thay đổi từ 49% đến 55% mol Nb_2O_5 . Ở nhiệt độ thấp hơn ($\sim 600^\circ\text{C}$) độ rộng của dung dịch rắn bị thu hẹp lại từ 49,5% đến 51% mol Nb_2O_5 .

Trong cấu trúc lập phương bền của ZrO_2 , ion Zr^{4+} nằm ở vị trí bát diện (bao quanh bằng 6 ion O^{2-}) có thể thay thế bằng Ca^{2+} và Y^{3+} . Ví dụ thay thế Zr^{4+} bằng Y^{3+} theo cơ chế lỗ trống anion O^{2-} được dung dịch rắn có công thức phân tử là $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$.

2.2.5 Các phương pháp nghiên cứu dung dịch rắn

a) Ghi giản đồ nhiễu xạ tia X theo phương pháp bột

Phương pháp bột để ghi giản đồ nhiễu xạ tia X có nhiều mục đích. Trước hết là xác định thành phần định tính của các pha trong mẫu nghiên cứu. Mục đích này không đòi hỏi phải đo thật chính xác vị trí và cường độ của các vạch phản xạ. Việc xác định định lượng thành phần dung dịch rắn cũng dựa vào các thông tin chính xác về vị trí và cường độ của các vạch phản xạ trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Thông thường, khi thay đổi thành phần của dãy dung dịch rắn sẽ làm cho các thông số mạng của tế bào nguyên tố co lại hoặc giãn ra. Để xác định thành phần dung dịch rắn có thể căn cứ vào sự phụ thuộc khoảng cách giữa các mặt mạng hoặc thể tích tế bào mạng vào thành phần dưới dạng một đồ thị chuẩn. Ví dụ kết quả phân tích định tính thành phần pha theo phương pháp nhiễu xạ tia X cho biết đối với hệ $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ (hình 79) ở nhiệt độ 1800°C , thành phần giới hạn của dung dịch rắn spinen lớn hơn rất nhiều so với nhiệt độ 1000°C . Nếu lấy mẫu có 65% Al_2O_3 , 35% MgO theo giản đồ ta thấy trên 1550°C trong điều kiện cân bằng chỉ có một pha rắn đồng thể đó là dung dịch rắn spinen.

Dưới 1550°C đã hình thành hai pha là corun và dung dịch rắn spinen có $< 65\% \text{Al}_2\text{O}_3$. Thành phần của Al_2O_3 trong dung dịch rắn này được xác định theo vị trí của đường bão hoà dung dịch rắn. Ví dụ ở 1200°C chỉ có $\approx 55\% \text{Al}_2\text{O}_3$. Tỷ lệ khối lượng của hai pha rắn (dung dịch rắn và corun) được xác định theo quy tắc đòn bẩy.

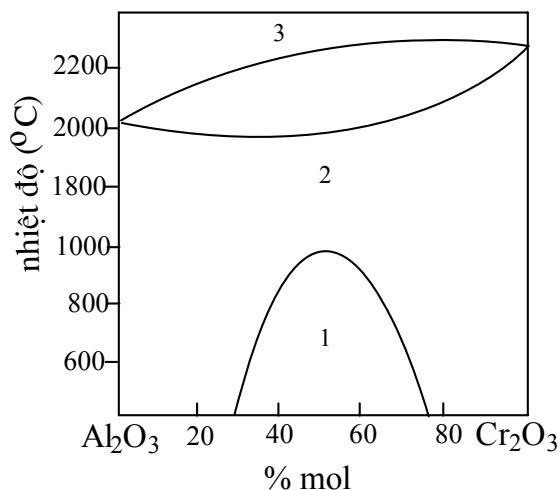
Để xác định thành phần dung dịch rắn thì việc xác định khoảng cách giữa các mặt mạng cần phải đo thật chính xác. Thường thì tế bào mạng sẽ tăng kích thước khi thay thế ion có bán kính bé bằng ion có bán kính lớn, nếu ngược lại kích thước tế bào sẽ giảm. Theo định luật Vunfa-Brega thì khi tăng kích thước tế bào mạng sẽ tăng giá trị d . Kết quả làm dịch chuyển tất cả các pic phản xạ về phía góc 2θ bé. Nhưng sự dịch chuyển như vậy đối với các pic khác nhau là khác nhau. Trong các tinh thể không thuộc hệ lập phương thì việc co hay giãn tế bào mạng khi thay đổi thành phần có thể khác nhau theo cả 3 hướng. Trong một số trường hợp thì việc co dọc theo một hướng này làm giãn nở theo hướng khác.

Theo quy tắc Vegard thì thông số tế bào mạng thay đổi tuyến tính theo thành phần. Tuy nhiên quy tắc này chỉ gần đúng thôi, khi đo lường chính xác sẽ phát hiện ra sai lệch so với quy tắc Vegard. Cần phải xem quy tắc Vegard như là một quy tắc không nghiêm ngặt đối với dung dịch rắn tạo thành bằng cách thay thế không trật tự các ion.

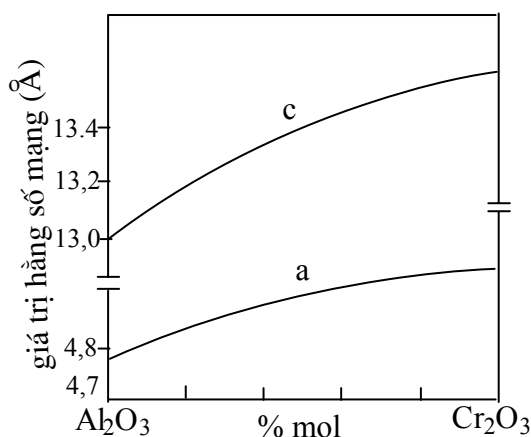
Với hệ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ trong khoảng 2100°C đến 950°C tạo thành dãy dung dịch rắn không hạn chế. Dưới 950°C có một vùng phân lớp thành hai pha tinh thể. Ví dụ trong điều kiện cân bằng thì dung dịch rắn tỷ lệ 50 : 50 ở trên 950°C sẽ phân thành hai pha: một pha giàu Al_2O_3 còn pha kia giàu Cr_2O_3 . Trong thực tế, việc phân huỷ dung dịch rắn thành hai pha ở nhiệt độ $800 \div 900^{\circ}\text{C}$ xảy ra với tốc độ rất chậm, tuy rằng có thể thúc nhanh bằng kỹ thuật chế hoá thủy nhiệt hoặc dưới tác dụng của áp suất cao. Do đó mà dung dịch chuẩn bị ở 1300°C có thể giữ được đến tận nhiệt độ phòng với mọi thành phần. Giảm đồ nhiễu xạ tia X chụp mẫu bột của các dung dịch rắn đó cho phép xác định được sự phụ thuộc của các thông số a và c của tế bào mạng lục phương vào thành phần. Trên hình 81 cho thấy sự phụ thuộc có sai lệch dương với quy tắc cộng tính của Vegard. Điều này có thể do các ion Al^{3+} và Cr^{3+} không phải được phân bố một cách lộn xộn mà tạo thành sự tập trung các ion cùng loại, làm phát sinh ra những vùng vi cấu trúc của hai kiểu: giàu Al_2O_3 và giàu Cr_2O_3 tuy rằng ở mức độ vĩ mô cảm thấy dung dịch là đồng thể.

Sự tích tụ (segregation) các ion cùng tên trong dung dịch rắn đó làm tăng thông số tế bào mạng so với giá trị khi giả thiết các ion không tương tác được phân bố một cách hỗn loạn.

Sự có mặt đường cong sai lệch dương so với quy tắc Vegard xảy ra đồng thời với sự phân lớp tế vi của dung dịch rắn còn phát hiện được trong nhiều hệ nữa.

**Hình 82**Giản đồ trạng thái hệ Al_2O_3 - Cr_2O_3

1. Hai dung dịch rắn; 2. Dung dịch rắn; 3. Lỏng

**Hình 83**Sự phụ thuộc của thông số tế bào mạng vào thành phần dung dịch rắn trong hệ Al_2O_3 - Cr_2O_3

Đối với hệ không kim loại cũng có khi thu được đường cong sai lệch âm với quy tắc Vegard. Có thể đó là do lực hút giữa các ion khác tên (ví dụ trong hệ A-B thì tương tác giữa A và B có thể mạnh hơn tương tác giữa A-A hoặc giữa B-B). Do tương tác khá mạnh giữa A và B nên có thể dịch chuyển dần các nguyên tử làm cho sự sắp xếp trở thành có trật tự hơn (ví dụ sự sắp xếp trật tự các nguyên tử đồng và kẽm trong đồng thau CuZn).

Siêu cấu trúc thường quan sát thấy ở một số tỷ lệ đặc biệt giữa các cấu tử (ví dụ 1:1) ở các thành phần khác do tương tác A-B không đủ mạnh. Do đó trật tự cation có thể chỉ xảy ra ở một khoảng cách rất nhỏ (cỡ vài đường kính nguyên tử) và dung dịch rắn lúc đó vẫn mất trật tự. Tác dụng trật tự cực ngắn như vậy (trật tự gần) khó lòng phát hiện bằng thực nghiệm, do đó hiện nay chỉ bằng cách so sánh định tính về sự sai lệch âm với quy tắc Vegard với trật tự cation.

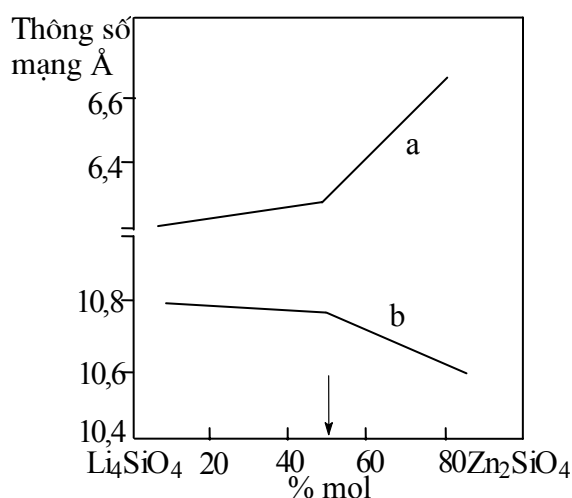
Cho đến bây giờ chúng ta chỉ mới xét sự sai lệch với quy tắc Vegard một cách đơn điệu. Tuy nhiên, khi thay đổi tính đối xứng của dung dịch rắn hoặc thay đổi cơ chế sự tạo thành dung dịch rắn có thể dẫn tới sự thay đổi đột ngột hoặc có thể làm gián đoạn sự phụ thuộc đó.

Ví dụ khi khảo sát dung dịch rắn hạn chế giữa Li_4SiO_4 và Zn_2SiO_4 . Giữa hai cấu tử này có hình thành hợp chất ở tỷ lệ 1 : 1, nghĩa là ứng với thành phần $\gamma\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$. Hợp chất này có thể hoà tan thêm cấu tử hợp phần về cả 2 phía. Dung dịch rắn này có mạng tinh thể hình thoi với 3 thông số a, b, c. Khi tạo thành dung dịch rắn thì thông số c vẫn giữ yên ở 5,1 Å còn giá trị a và b thay đổi theo các độ lệch khác nhau (hình 84). Đó là do sự khác nhau về cơ chế tạo thành dung dịch rắn. Giả sử đi về phía giàu kẽm, theo cơ chế thay đổi cation kèm theo hình thành lỗ trống cation ứng với công thức dung dịch $(\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x})\text{SiO}_4$ ($0 < x \leq 0,5$). Trong khi đó về phía giàu اللي thì theo cơ chế thay thế cation kèm theo sự tạo thành ion xâm nhập Li^+ ứng với công thức $(\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x})\text{SiO}_4$ ($0 < x \leq 0,5$). Cấu trúc $\gamma\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$ khá phức tạp, trong đó bộ khung anion O^{2-} có gói ghém chắc đặc trung gian giữa lục phương và tứ phương. Các cation trong hợp chất này phân bố vào các hốc tứ diện theo các kiểu khác nhau.

b) Đo tỷ trọng

Đôi lúc có thể dựa vào việc xác định tỷ trọng và xác định thể tích tế bào mạng để kết luận sự hình thành dung dịch rắn. Về tổng thể có thể tin chắc rằng sự hình thành dung dịch rắn xâm nhập sẽ làm tăng tỷ trọng, còn sự hình thành dung dịch rắn có lỗ trống ion thì làm giảm tỷ trọng. Ví dụ dung dịch rắn trên cơ sở ZrO_2 có chứa 10 đến 25% CaO . Có thể giả thiết theo hai cơ chế:

- Tổng số O^{2-} không đổi do đó Ca^{2+} thay thế Zr^{4+} phải kèm theo sự xâm nhập Ca^{2+} vào khoảng giữa các nút và công thức dung dịch là $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x})\text{O}_2$.
- Tổng số cation không đổi như vậy thì Ca^{2+} thay thế vào Zr^{4+} sẽ tạo thành lỗ trống O^{2-} và công thức dung dịch là $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$.



Hình 84

Sự phụ thuộc thông số mạng dung dịch rắn $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ vào thành phần ở 700°C

Theo cơ chế thứ nhất thì một ion Zr^{4+} được thay thế bằng hai ion Ca^{2+} (với giả thiết thay đổi x từ 0 đến 1) sẽ làm giảm phân tử lượng đi 11. Theo cơ chế thứ hai thì một ion Zr^{4+} và một ion O^{2-} thay thế bằng một ion Ca^{2+} sẽ làm giảm phân tử lượng đi 67 (khi thay đổi x từ 0 đến 1). Nếu thể tích tế bào không thay đổi theo thành phần (điều này không thực sự nghiêm ngặt) thì cơ chế thứ hai, khi x tăng tỷ trọng giảm mạnh hơn cơ chế thứ nhất. Số liệu thực nghiệm thu được chứng tỏ cơ chế thứ hai đúng (ít nhất cũng ở nhiệt độ 1600°C). Về lý thuyết có thể còn có cơ chế khác nữa phức tạp hơn, ví dụ nếu khi tổng số cation Zr^{4+} không đổi thì có thể giả thiết sự xâm nhập đồng thời Ca^{2+} , O^{2-} . Tuy nhiên thường là cơ chế đơn giản.

Kết quả xác định tỷ trọng của các dung dịch rắn trong hệ $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ trình bày trên hình 86 cho thấy cơ chế có sự xâm nhập F^- là đúng hơn cơ chế lỗ trống cation. Dĩ nhiên, khi đo tỷ trọng không biết gì chi tiết về cấu trúc khuyết tật (lỗ trống hoặc nguyên tử xâm nhập) mà chỉ chứng minh gián tiếp cho cơ chế nào đúng hơn.

Để nghiên cứu các khuyết tật cần phải sử dụng phương pháp thực nghiệm khác, đặc biệt là phương pháp khuếch tán neutron. Những kết quả nghiên cứu thật chi tiết càng nhiều hệ thì càng tin chắc rằng các khuyết tật điểm (lỗ trống hoặc nguyên tử xâm nhập) là không tồn tại mà thay vào đó là sự nở rộng cấu trúc tinh thể quanh khu vực khuyết tật điểm để tạo thành cluster.

c) Phương pháp DTA

Có thể nói mọi biến hoá hoá học và vật lý xảy ra trong pha rắn đều kèm theo hiệu ứng nhiệt (ΔH). Phương pháp DTA là phương pháp tốt nhất để xác định hiệu ứng nhiệt đó. Do đó phương pháp DTA có một phạm vi sử dụng rất rộng rãi trong nghiên cứu hoá học như nghiên cứu phản ứng giữa các pha rắn, xác định thành phần pha, xây dựng giản đồ trạng thái... Trong lĩnh vực nghiên cứu sự hình thành dung dịch rắn phương pháp DTA nhiều lúc cho những thông tin quan trọng.

Nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ biến hoá thù hình của chất rắn là một giá trị hằng định, có thể dùng để đánh giá mức độ nguyên chất của chất nghiên cứu. Nhưng có sự hoà tan chất lạ vào để hình thành dung dịch rắn thì nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ biến hoá thù hình giảm xuống rõ rệt. Ví dụ sắt nguyên chất thì nhiệt độ biến hoá dạng $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ là 910°C , nhưng chỉ hoà tan 0,02% cacbon (tạo thành dung dịch rắn xâm nhập) đã hạ nhiệt độ chuyển pha $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ xuống 723°C (giảm đi 187°C). Barititanat (BaTiO_3) nguyên chất có nhiệt độ curi ở 120°C nhưng thay thế Ba^{2+} hoặc Ti^{4+} bằng các ion khác sẽ làm thay đổi nhiệt độ curi. Phương pháp DTA cho phép xác định nhiệt độ curi đó. Biến hoá thù hình $\alpha\text{-SiO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-SiO}_2$ xảy ra ở 573°C . Đây là quá trình xảy ra với tốc độ rất lớn. Tuy theo nhiệt độ thành tạo và môi trường thành tạo mà có sự hoà tan các ion lạ vào mạng tinh thể SiO_2 tự nhiên để hình thành dung dịch rắn. Tùy vào bản chất chất tan và lượng chất tan làm cho biến hoá thù hình xảy ra với tốc độ chậm hơn (đạng đường DTA ở vị trí hiệu ứng chuyển pha trở nên tù hơn) ở nhiệt độ thấp hơn.

Câu hỏi và bài tập

1. Nêu lên điểm khác nhau giữa khuyết tật Sôtki và Frenken. Chứng minh rằng sự hình thành khuyết tật là thuận lợi về mặt nhiệt động học, nhiệt độ tăng thì nồng độ khuyết tật ứng với cân bằng nhiệt động tăng.
2. Trình bày khái niệm về cluster, mô tả bằng hình vẽ.
3. Các kiểu cơ chế có thể có khi hình thành dung dịch rắn bằng cách thay thế cation không đồng hoá trị.
4. Tính d (g/cm^3) của dung dịch rắn khi cho YF_3 khi hoà tan vào CaF_2 phụ thuộc vào thành phần của chất tan theo kiểu cơ chế lỗ trống cation, theo kiểu cơ chế anion F^- xâm nhập, giả sử hằng số mạng không thay đổi.
5. Viết công thức cấu tạo của BaTiO_3 :
 - ✓ 7% Ba^{2+} bị thay thế bằng Pb^{2+} và 5% Ti^{4+} bị thế bằng Zr^{4+}
 - ✓ 3% Ba^{2+} bị thay thế bằng Pb^{2+} và 2% Ti^{4+} bị thế bằng Zr^{4+}

6. Tinh thể FeO có cấu trúc kiểu NaCl với giá trị $a = 4,299\text{\AA}$, xác định d (g/cm³) theo lý thuyết. Trong thực tế mẫu FeO tổng hợp được có $d = 5,57$ g/cm³. Giải thích sự sai lệch đó. Viết công thức đúng của oxit đó.
7. Viết công thức của oxit sắt II có 2% vị trí nút mạng của Fe²⁺ là lỗ trống.
8. Đưa ra những công thức cấu tạo có thể có đối với dung dịch rắn thay thế sau đây: KCl có lẫn một lượng nhỏ MnCl₂, CaF₂ có tạp chất là YF₃.
9. Titan monooxit có cấu trúc kiểu NaCl, kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X cho biết hằng số mạng $a = 4,18\text{\AA}$, kết quả xác định tỷ trọng được $d = 4,92$ g/cm³. Từ kết quả đó cho biết mẫu của chúng ta có khuyết tật gì? Trong mạng lưới tinh thể có lỗ trống hoặc nguyên tử xâm nhập.
10. Tinh thể vanadi monooxit có d tính theo lý thuyết là 6,49 g/cm³, thực nghiệm đo được 5,92 g/cm³. Giải thích sự sai khác đó.
11. Oxit zircon ZrO₂ có cấu trúc kiểu florit. Hãy mô tả tế bào mạng của nó. Tính tỷ trọng của nó theo lý thuyết cho biết hằng số mạng $a = 5,06\text{\AA}$. Để ổn định mạng lưới tinh thể oxit zircon người ta thêm vào đó 12% mol CaO cho tạo thành dung dịch rắn theo cơ chế lỗ trống anion. Viết công thức phân tử của dung dịch rắn thu được. Tính tỷ trọng của dung dịch rắn đó (g/cm³).
12. Trong bảng 11 có đưa ra thông số mạng lưới của một loạt oxit có cấu trúc kiểu NaCl. Trước hết nhận giá trị bán kính $r_{O^{2-}} = 1,26\text{\AA}$ rồi sau đó lấy giá trị bán kính $r_{O^{2-}} = 1,4\text{\AA}$ hãy tính:
 - a) Hai giá trị bán kính cation $r_{M^{2+}}$,
 - b) Hai giá trị tỷ lệ bán kính $r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$.

Hãy kiểm tra trong ví dụ này có cho phép sử dụng quy luật tỷ lệ bán kính để dự đoán phối trí bát diện của cation M^{2+} trong các oxit đó được không? Cùng với bài tính đó hãy xét hai oxit có cấu trúc vuazit.

Chương 3

GIẢI THÍCH GIẢN ĐỒ PHA

3.1 Mở đầu

Giản đồ pha là các thông tin cho biết sự phụ thuộc giữa nhiệt độ, áp suất, tính chất của hệ cân bằng nhiệt động theo thành phần được trình bày dưới dạng giản đồ. Giản đồ pha cho biết khu vực nhiệt độ, áp suất, thành phần mà một pha nào đó, hoặc một hỗn hợp nhiều pha tồn tại ở trạng thái cân bằng nhiệt động. Dựa vào giản đồ cho biết phương hướng tổng hợp một chất rắn, giải thích mọi biến hoá xảy ra trong quá trình tổng hợp một vật liệu cụ thể. Có thể nói giản đồ pha với kỹ thuật tổng hợp vật rắn như cái la bàn đối với người đi biển.

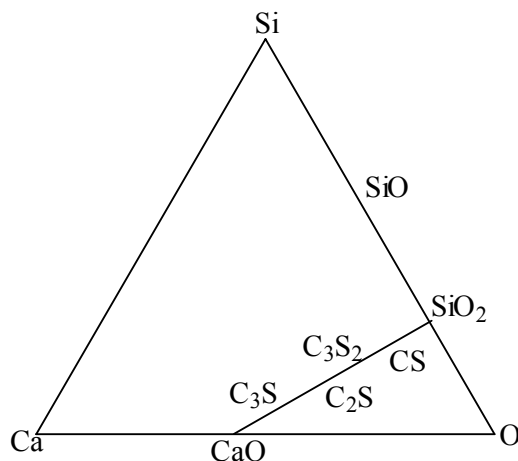
Chương này chỉ trình bày giải thích giản đồ pha và ứng dụng thực tế của nó, chứ không đề cập đến các lý thuyết nhiệt động về giản đồ pha, cũng như các phương pháp thực nghiệm xây dựng giản đồ pha.

Cơ sở lý thuyết của giản đồ pha là quy tắc pha.

Hệ có K cấu tử độc lập và F pha ở trạng thái cân bằng nhiệt động, nếu ta chỉ quan tâm đến hai yếu tố vật lý là nhiệt độ và áp suất, thì số bậc tự do V của hệ được xác định theo hệ thức $V = K + 2 - F$. Trước hết, chúng ta làm quen với các khái niệm: cấu tử độc lập, pha và trạng thái cân bằng nhiệt động, số bậc tự do.

Số cấu tử độc lập: là số nhỏ nhất hợp phần của hệ cần thiết để biểu diễn thành phần tất cả các pha trong hệ đó. Xét vài ví dụ cụ thể.

- Hệ chỉ có MgO là hệ có một cấu tử độc lập ($K = 1$) và gọi là hệ bậc 1 vì rằng ngay đến nhiệt độ nóng chảy thì trong hệ cũng chỉ có một chất là MgO .
- Hệ gồm có MgO và Al_2O_3 là hệ có hai cấu tử độc lập và gọi là hệ bậc 2 mặc dù ở nhiệt độ và thành phần xác định, trong hệ còn sinh ra một pha rắn mới gọi là spinel $MgAl_2O_4$, nhưng ta cũng chỉ cần biết thành phần của hai cấu tử là có thể biểu diễn thành phần của mọi pha trong hệ.
- Hệ CaO và SiO_2 có thể tạo thành nhiều pha rắn khác nhau như: $3CaO.SiO_2$ (ký hiệu là C_3S), $2CaO.SiO_2$ (C_2S), $3CaO.2SiO_2$ (C_3S_2), $CaO.SiO_2$ (CS), nhưng vẫn gọi là hệ bậc 2 và đó là một mặt cắt của giản đồ trạng thái hệ bậc ba $Ca-Si-O$ (hình 87).
- Thành phần FeO là một phần của hệ bậc 2 sắt và oxi vì rằng vurtit chỉ là một pha không hợp thức $Fe_{1-x}O$ do thiếu sắt, đồng thời xuất hiện Fe^{3+} (xem chương trước). Thành phần hợp thức FeO thực tế là hỗn hợp cân bằng giữa 2 pha $Fe_{1-x}O$ và sắt kim loại.



Hình 87
Mặt cắt CaO-SiO₂ trong hệ bậc ba Ca-Si-O

Số bậc tự do V là thông số trạng thái độc lập gồm nhiệt độ, áp suất, thành phần các cấu tử đủ để đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hệ. Xét vài ví dụ:

- Nước ở trạng thái sôi (nghĩa là cân bằng nước lỏng và hơi nước) có thành phần không đổi ứng với công thức H₂O. Để xác định đầy đủ trạng thái cân bằng này chỉ cần biết một giá trị thông số trạng thái là nhiệt độ hoặc áp suất. Theo quy tắc, ở đây ta có $K = 1$, $F = 2$ do đó $V = 1$. Hệ có một số bậc tự do còn gọi là hệ nhất biến. Nếu ta chọn tự do nhiệt độ thì áp suất hoàn toàn được xác định. Ví dụ chọn nhiệt độ là 100°C thì áp suất phải là 760mmHg. Ở những vùng cao như Mexico-city có áp suất khí quyển chỉ 560mmHg thì nước sôi ở 92°C.

Hệ gồm các oxit kim loại ngay ở nhiệt độ cao, giá trị áp suất hơi trên pha rắn cũng như pha lỏng đều vô cùng nhỏ so với áp suất khí quyển, bởi vậy ta có thể bỏ qua ảnh hưởng của áp suất đến các hệ cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn (gọi là hệ ngưng kết). Đối với các hệ ngưng kết có thể áp dụng quy tắc pha $V = K + 1 - F$.

Pha: là tập hợp tất cả các phần đồng thể của hệ, đồng nhất về thành phần hoá học và mọi tính chất vật lý, những phần đồng thể này ngăn cách với phần đồng thể khác bằng bề mặt phân chia qua đó có sự biến đổi nhảy vọt các tính chất hoá lý. Cần phải nói thêm rằng, phần của hệ nói ở đây có kích thước đủ lớn để có thể áp dụng vào đó các khái niệm nhiệt độ, áp suất. Như vậy thì dung dịch keo, dung dịch chất tan có kích thước cao phân tử vẫn gọi là một pha. Xét vài ví dụ, một cốc nước có nước đá và trên bề mặt có hơi nước là hệ có 3 pha: Pha rắn là nước đá, pha lỏng là nước, pha hơi là hơi nước. Dung dịch bão hoà KCl và K₂SO₄ và dưới đáy có muối KCl và K₂SO₄, trên mặt dung dịch có hơi nước bão hoà là hệ cân bằng có 4 pha: pha hơi là hơi nước, pha lỏng là dung dịch bão hoà hai muối và hai pha rắn KCl, K₂SO₄. Đun nóng một mẫu sắt nguyên chất lên 910°C sẽ xảy ra quá trình biến hoá thù hình Fe_α (thuộc hệ lập phương tâm khối) thành Fe_γ (thuộc hệ lập phương tâm mặt). Khi giữ ở nhiệt độ đó thì hệ có hai pha cùng nằm cân bằng với nhau. Ở trên hoặc dưới 910°C thì hệ chỉ có một pha. Khi giữ yên ở nhiệt độ đó một thời gian rồi làm lạnh nhanh xuống nhiệt độ phòng để cho Fe_γ không kịp trở về Fe_α thì hệ vẫn có mặt 2 pha nhưng không phải ở trạng thái cân bằng. Vì rằng Fe_γ vẫn đang chuyển hoá thành Fe_α tuy với một tốc độ vô cùng bé.

Trạng thái cân bằng nhiệt động là trạng thái mà hệ không thực hiện một công nào với môi trường hoặc ngược lại môi trường ngoài cũng hoàn toàn không tác dụng một công nào

đối với hệ. Trong thực tế thật khó lòng biết được hệ đã ở trạng thái cân bằng hay chưa. Để trả lời cho câu hỏi này tùy từng tình huống riêng biệt có thể tiến hành như sau:

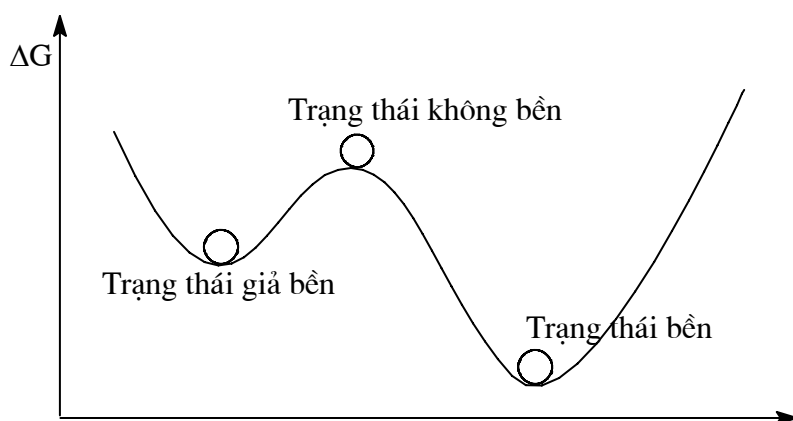
- 1) Giữ yên mọi thông số trạng thái (T, P, thành phần) bằng phương pháp thực nghiệm nào đó theo dõi số pha của hệ có thay đổi theo thời gian không? Nếu số pha còn thay đổi thì hệ chưa đạt trạng thái cân bằng. Nếu số pha vẫn giữ nguyên không đổi theo thời gian thì hệ đã đạt trạng thái cân bằng. Ở đây cần lưu ý đến phương diện động học của quá trình là điều quy tắc pha không nhắc đến. Ví dụ, trên giản đồ bậc hai CaO-SiO₂ cho thấy tùy theo tỷ lệ vôi và cát, chúng có thể tương tác với nhau cho nhiều hợp chất C₃S, C₂S, C₃S₂, nhưng khi ta trộn vôi và cát để thật lâu dài thì chúng cũng không tương tác với nhau.
- 2) Đối với những hệ sự tương tác có thể xảy ra với tốc độ quan sát thì tốt nhất là bằng thực nghiệm xác định trạng thái cân bằng khi đi từ hai hướng: đun nóng dần đến nhiệt độ khảo sát, mặt khác từ nhiệt độ tương đối cao làm nguội lạnh dần đến nhiệt độ khảo sát rồi cùng xác định số pha trong hai mẫu thực nghiệm. Ví dụ câu hỏi đặt ra trong hệ CaO-SiO₂ ở 1100oC có mặt pha C₃S trong trạng thái cân bằng hay không? Hay câu hỏi đặt ra một cách khác là: Tại sao khi trộn CaO và SiO₂ theo tỷ lệ 3 : 1 rồi đưa nhiệt độ lên 1300oC thu được sản phẩm C₃S, nhưng cũng tổ hợp đó đưa lên 1100oC thì không thu được C₃S? Phải chăng ở 1100oC phản ứng có thể xảy ra nhưng với tốc độ quá chậm? Để giải quyết vấn đề này ta phải tiến hành thực nghiệm theo 2 hướng: đun nóng lên 1300oC, giữ một thời gian cho phản ứng kết thúc, thu được một pha rắn C₃S sau đó làm lạnh C₃S từ 1300oC đến 1100oC và xác định thành phần pha thu được CaO và C₂S. Hướng thứ hai là đun nóng hỗn hợp CaO và SiO₂ có tỷ lệ 3 : 1, như vậy từ nhiệt độ phòng đến 1100oC giữ lâu một thời gian, xác định thành phần pha cũng thu được hai pha là CaO và C₂S. Hợp chất C₃S khi nguội lạnh từ từ đến 1250oC bị phân huỷ thành CaO và C₂S còn khi đun nóng CaO và SiO₂ đến 1100oC chỉ có pha mới là C₂S (xem hình 102, trang 138)
- 3) Một phương pháp khác để kiểm tra trạng thái cân bằng bền của một pha là sử dụng các chất phản ứng ban đầu khác nhau để xét tính đồng nhất thu được. Ví dụ Na₂Si₂O₅ có phải là một pha bền nhiệt động không.

Ta tiến hành tổng hợp pha đó bằng nhiều phương pháp khác nhau:

- Đun nóng hỗn hợp Na₂CO₃ và SiO₂ lấy theo tỷ lệ mol 1 : 2 đến khoảng 700 ÷ 750oC và giữ trong vài ngày ở nhiệt độ đó.
- Trộn lẫn dung dịch nước của muối natri với hợp chất oxit silic tan trong nước (ví dụ este etylic của axit octosilic) sau đó sấy khô dung dịch cho đến tạo thành gel, rồi cuối cùng nung gel ở khoảng 700oC.
- Phương pháp thứ ba là làm nguội nhanh một hỗn hợp nóng chảy các chất ban đầu (tạo thủy tinh) rồi nung nóng vài giờ ở 700oC gây nên sự kết tinh thủy tinh.

Vì rằng cả ba phương pháp đều thu được silicat natri Na₂Si₂O₅ do đó ta có thể kết luận đây là một pha bền về nhiệt động.

Sử dụng các phương pháp tổng hợp khác nhau có ý nghĩa rất lớn trong việc kiểm tra tính cân bằng của kết quả thu được. Sự tương tác của các pha tinh thể hoặc sự kết tinh các pha thủy tinh thường xảy ra theo vài giai đoạn và sự đi gần đến trạng thái cân bằng ở giai đoạn cuối cùng có thể rất chậm. Bởi vậy, để chứng minh tính cân bằng của sản phẩm cuối cùng cần sử dụng nhiều cách để tổng hợp.



Hình 88. Biểu diễn bằng đồ thị vị trí tương đối của trạng thái giả bền, trạng thái không bền và trạng thái bền

Ở trạng thái cân bằng của hệ có năng lượng tự do thấp nhất (hình 88). Vấn đề cần xét hệ đã đạt cân bằng hay chưa, còn phải lưu ý đến là ngoài cực tiểu của năng lượng tự do còn vị trí cực tiểu khác của năng lượng tự do nhưng không thấp bằng so với trạng thái cân bằng. Độ cao của hàng rào thế năng khi chuyển từ trạng thái giả bền sang trạng thái bền có những lúc lớn đến nỗi không thể thực hiện được sự chuyển đó. Trạng thái giả bền của kim cương ở nhiệt độ phòng so với than chì có thể vì nguyên nhân như vậy. Hàng rào năng lượng (hoặc gọi là năng lượng hoạt hoá) của quá trình biến hoá kim cương thành than chì lớn đến nỗi ở nhiệt độ phòng kim cương được tạo thành từ các điều kiện khác nhau vẫn bền vững mặc dầu là trạng thái giả bền về nhiệt động. Ý nghĩa nhiệt động của trạng thái giả bền hình 88 có thể hiểu như sau: quả cầu nằm trên đỉnh gò có thể rơi xuống bên này hoặc bên kia khi có một sự dịch chuyển nhẹ. Lẽ dĩ nhiên việc chuyển từ trạng thái không bền sang trạng thái bền hoặc giả bền đều không cần năng lượng hoạt hoá. Ví dụ về trạng thái không bền rất hiếm (vì nó là không bền) nhưng cũng có khi gặp. Như sau này sẽ thấy khu vực của hai chất lỏng không trộn lẫn tạo thành một hình thái vòm (gọi là spinodal). Trong mái vòm spinodal đó chất lỏng đồng thể là không bền và tự phân huỷ thành hai chất lỏng khác (quá trình này được gọi là quá trình phân huỷ spinodal).

3.2 Hệ một cấu tử (hệ bậc 1)

$$K = 1 \text{ do đó } V = 3 - F$$

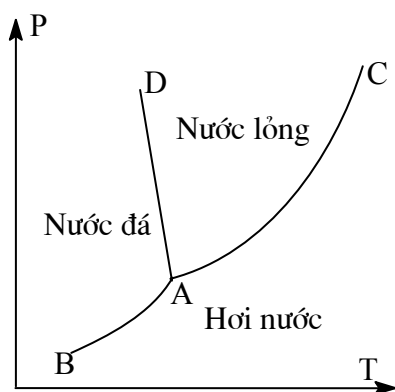
Hệ có một pha là hệ nhị biến, để đặc trưng trạng thái cân bằng của hệ ta cần biết hai thông số là nhiệt độ T và áp suất P , nghĩa là hệ được biểu diễn bằng một vùng có T, P thay đổi độc lập với nhau. Hệ có hai pha là hệ nhất biến, để đặc trưng trạng thái cân bằng giữa hai pha chỉ cần biết một thông số (hoặc T hoặc P), thông số kia hoàn toàn phụ thuộc vào thông số đã chọn. Như vậy trạng thái cân bằng giữa hai pha của hệ bậc một được biểu diễn trên một đường xác định.

Phương trình Claperon-Clauziut biểu diễn đường cân bằng nhất biến đó.

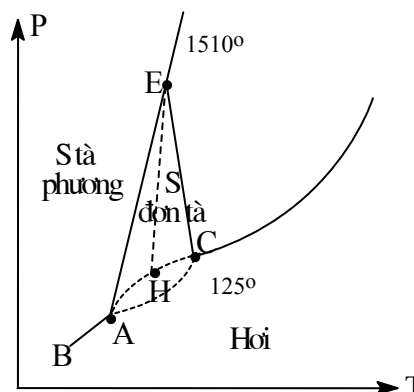
$$Q = T \left(\frac{dp}{dt} \right) \Delta V \quad (32)$$

Q là nhiệt chuyển pha, ΔV là biến thiên thể tích khi chuyển pha. Hệ cân bằng giữa ba pha có số bậc tự do bằng 0, nghĩa là trạng thái cân bằng giữa ba pha của hệ bậc một hoàn toàn

được xác định bằng một điểm. Ví dụ trạng thái cân bằng giữa nước lỏng, nước đá và hơi nước được biểu diễn bằng điểm A trên hình 89 ứng với áp suất hơi nước 4,6 mmHg và 0,0098°C. Tất cả các điểm trên đường AC đều đặc trưng cho trạng thái cân bằng giữa hai pha nước lỏng và hơi nước. Cân bằng giữa nước đá và nước lỏng được biểu diễn bằng các điểm trên đường AD. Các điểm trên đường AB biểu diễn trạng thái cân bằng giữa nước đá và hơi nước. Hình 90 là giản đồ trạng thái của lưu huỳnh. Lưu huỳnh tồn tại dưới hai dạng thù hình là S tà phương bên ở nhiệt độ thấp, S đơn tà bên ở nhiệt độ cao hơn. Trên giản đồ có giới thiệu các miền ứng với cân bằng nhị biến, đường ứng với cân bằng nhất biến, điểm ứng với trạng thái cân bằng vô biến. Ví dụ điểm A đặc trưng cho cân bằng giữa 3 pha là S tà phương S đơn tà và hơi lưu huỳnh.



Hình 89
Giản đồ trạng thái của nước



Hình 90
Giản đồ trạng thái của lưu huỳnh

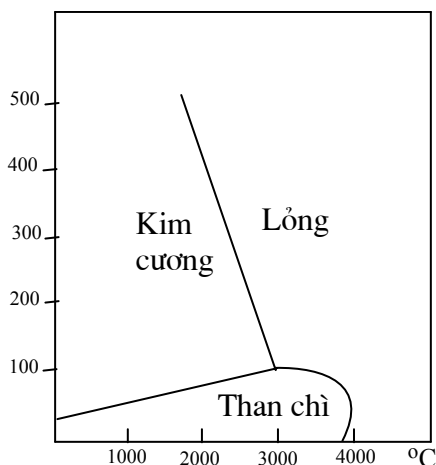
Trên giản đồ còn trình bày các miền đặc trưng cho trạng thái giả bền, ví dụ lưu huỳnh lỏng có thể tồn tại ở trạng thái giả bền trong khu vực CHE. Lưu huỳnh tà phương có thể tồn tại trạng thái giả bền trong miền AHE.

Hình 91 và 92 là giản đồ trạng thái của C và của SiO_2 . Trong đó SiO_2 là thành phần chủ yếu của nhiều loại vật liệu xây dựng cũng như các vật liệu kỹ thuật khác, hơn nữa nó là oxit phổ biến thứ hai trong vỏ Quả Đất (chỉ thua H_2O), nên ta xét kỹ hơn giản đồ này. Silic oxit có nhiều dạng thù hình (xem chương trên) ở dưới áp suất khí quyển có sự biến hóa liên tục:

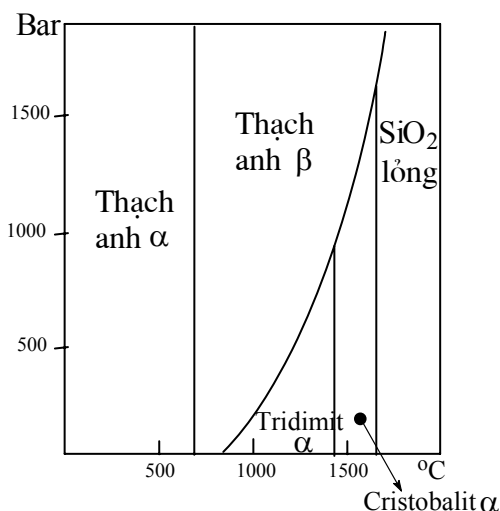


Tăng áp suất lên sẽ xảy ra các biến hoá như sau (hình 92):

- + Miền tridimit hẹp lại dần và ở khoảng 900 atm thì mất hẳn
- + Miền cristobalit biến mất ở trên 1600 atm
- + Từ trên 1600 atm pha bền duy nhất chỉ còn thạch anh



Hình 91
Giản đồ trạng thái của C



Hình 92
Giản đồ trạng thái của SiO₂

Khi tăng áp suất lên làm biến mất tridimit và cristobalit, điều này phù hợp với giá trị tỷ trọng của thạch anh cao hơn tỷ trọng của các pha tridimit cũng như của cristobalit (bảng 30).

Bảng 30 Tỷ trọng của các dạng thù hình SiO ₂			
Dạng thù hình	Tỷ trọng (g/cm³)	Dạng thù hình	Tỷ trọng (g/cm³)
Tridimit	2,298	Coezit	2,90
Cristobalit	2,334	Stisovit	4,28
Thạch anh	2,467		

Tăng áp suất sẽ tạo thành các dạng thù hình có thể tích riêng bé hơn, theo nguyên tắc đó, ở áp suất rất cao, trên 20.000 ÷ 40.000 atm (tùy thuộc vào nhiệt độ) thạch anh có thể biến thành dạng thù hình khác nhau như coezit và trên 90.000 ÷ 120.000 atm còn có một dạng thù hình bền nữa là stisovit.

3.3 bậc hai (K = 2)

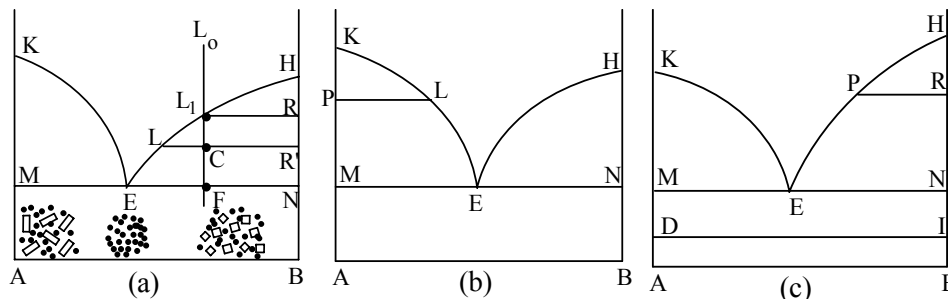
Trong trường hợp tổng quát $V = 2 + 2 - F = 4 - F$.

Như vậy, trường hợp đơn giản nhất là $F = 1$ có số bậc tự do bằng 3. Để biểu diễn trạng thái đầy đủ của các hệ như vậy phải sử dụng giản đồ không gian: một trục biểu diễn áp suất, một trục biểu diễn nhiệt độ, một trục biểu diễn thành phần. Đối tượng của hoá vật liệu chủ yếu chỉ quan tâm đến cân bằng pha ở trạng thái rắn, do đó ta có thể bỏ qua ảnh hưởng của yếu tố áp suất, khảo sát hệ cân bằng dưới áp suất khí quyển. Dưới đây ta chỉ trình bày giản đồ trạng thái hệ bậc hai trên mặt phẳng, trong đó một trục biểu diễn nhiệt độ còn một trục biểu diễn thành phần của hệ.

3.3.1 Trường hợp tạo thành otecti đơn giản

Ở trạng thái lỏng các cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau, ở trạng thái rắn các cấu tử hoàn toàn không hoà tan vào nhau, nghĩa là chỉ kết tinh ra các chất nguyên chất không tạo thành dung dịch rắn, ta có giản đồ otecti đơn giản (hình 93). Miền lỏng là khu vực nằm trong vùng phía trên đường KEH.

Miền KEM đặc trưng cho trạng thái cân bằng giữa hai pha là pha R_A và pha lỏng là dung dịch bão hoà tinh thể R_A . Miền HEN đặc trưng cho trạng thái cân bằng giữa hai pha là rắn B và dung dịch lỏng bão hoà B. Ví dụ hệ có điểm biểu diễn là C gồm hai pha nằm cân bằng với nhau là pha rắn có điểm biểu diễn R, pha lỏng có điểm biểu diễn L, tỉ lệ khối lượng của hai pha được xác định theo quy tắc đòn bẩy.



Hình 93

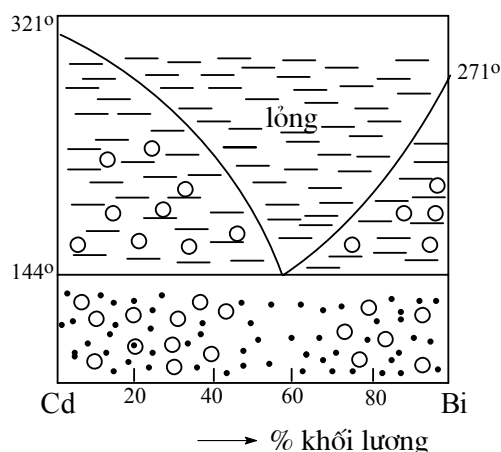
Hệ bậc hai trường hợp tạo thành orecti đơn giản (a),
cấu tử A có hai dạng thù hình, nhiệt độ chuyển hoá giữa chúng ứng với điểm P (b),
cấu tử B có hai dạng thù hình, nhiệt độ của chúng ứng với điểm R và điểm I (c).

Ở hệ C ta có:

$$\frac{\text{Lượng pha lỏng}}{\text{Lượng pha rắn}} = \frac{CR}{CL}$$

Miền nằm dưới đường MN biểu diễn hệ chỉ có hai pha rắn là R_A và R_B . Tất cả các điểm nằm ngay trên đường KE biểu diễn trạng thái của hệ chỉ gồm một pha lỏng bão hoà R_A hay còn gọi là đường kết tinh rắn R_A . Cũng như vậy đường kết tinh R_B là HE. Điểm E gọi là điểm orecti biểu diễn dung dịch lỏng bão hoà đồng thời R_A và R_B . Chúng ta xét quá trình nguội lạnh dung dịch lỏng có điểm biểu diễn L_0 (hình 93a). Khi nguội lạnh để điểm biểu diễn của hệ đạt tới L_1 thì bắt đầu bão hoà rắn B. Từ đó trở đi việc làm nguội lạnh tiếp tục hệ sẽ có hai pha cùng nằm cân bằng với nhau là tinh thể rắn B và dung dịch bão hoà rắn B. Giả sử làm nguội lạnh hệ cho đến điểm C (C là điểm biểu diễn thành phần của hệ toàn bộ cả rắn lẫn lỏng) thì điểm biểu diễn thành phần pha lỏng đạt tới L, còn điểm biểu diễn thành phần pha rắn ở R. Khi nguội lạnh để điểm biểu diễn toàn bộ tới F, thì điểm biểu diễn pha lỏng tới E, điểm biểu diễn pha rắn tới N. Pha lỏng E bão hoà đồng thời R_A và R_B , nên từ đó trở đi hệ có 3 pha là rắn A, rắn B và lỏng E. Theo quy tắc pha đối với hệ ngưng kết (không chú ý tới ảnh hưởng của áp suất P) lúc này hệ vô biến (hệ bậc 2 nên $K = 2$, có mặt 3 pha: $F = 3$ do đó $V = 0$). Nghĩa là trong quá trình kết tinh đồng thời hai pha rắn: lỏng $E \rightleftharpoons R_A + R_B$ nhiệt độ của hệ không thay đổi nữa mặc dầu ta vẫn tiếp tục làm lạnh. Trên hình 93 phía nhiệt độ thấp nhất (sát cạnh AB) có trình bày hình thái pha rắn thu được khi làm lạnh các hệ lỏng khác nhau. Nếu pha lỏng có thành phần ứng với thành phần orecti thì lúc đạt nhiệt độ ứng với điểm E sẽ bắt đầu kết tinh đồng thời cả hai pha rắn, do đó các tinh thể R_A và R_B thu được đều có hạt rất mịn. Pha rắn thu được sau khi mài nhẵn bóng và xem trên kính hiển vi thấy một tập hợp các hạt rất nhỏ kích thước khá đều nhau, trong khi đó nếu làm lạnh hỗn hợp lỏng giàu A hoặc giàu B hơn so với thành phần orecti sẽ thu được hỗn hợp rắn có chứa các tinh thể A hoặc tinh thể B khá lớn nằm trong một tập hợp các hạt mịn của pha rắn orecti.

Trên hình 93b ứng với trường hợp cấu tử A ở trạng thái rắn có hai dạng thù hình, nhiệt độ chuyển hoá giữa chúng ứng với điểm P, còn hình 93c thì pha rắn B có hai dạng thù hình, một dạng có nhiệt độ chuyển hoá ứng với điểm R (cao hơn nhiệt độ orecti), một dạng khác có nhiệt độ chuyển hoá thấp hơn nhiệt độ orecti (ứng với điểm I).

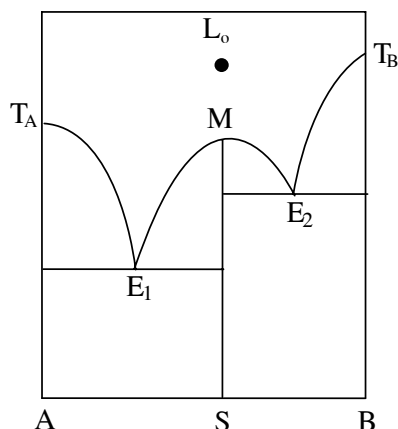


Hình 94
Giản đồ trạng thái hệ bậc 2 Cd-Bi

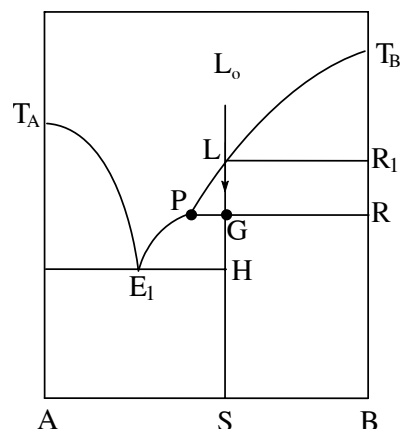
3.3.2 Trường hợp có tạo thành hợp chất mới

Giản đồ có dạng như trên hình 95 và 96. Thành phần hợp chất mới trên hai giản đồ này đều biểu diễn ở điểm S. Hai giản đồ này khác nhau ở chỗ: trên giản đồ 95 hợp chất S có cực đại rõ rệt là M, đó là điểm cực đại trên đường cong kết tinh hợp chất S (đường E_1ME_2), còn giản đồ 96 đường kết tinh hợp chất S chỉ có một đoạn E_1P không có điểm cực đại. Quá trình tổng hợp chất S ở hai trường hợp này khác nhau. Hợp chất S trên hình 95 gọi là hợp chất nóng chảy tương hợp, còn hợp chất S trên hình 96 gọi là hợp chất nóng chảy không tương hợp. Khi lấy các chất A và B theo đúng tỉ lệ trong hợp chất S nấu nóng chảy (ứng với điểm L_0) rồi kết tinh hợp chất S. Ở trường hợp hình 95 khi nhiệt độ đạt tới điểm M thì bắt đầu kết tinh hợp chất S, quá trình kết tinh diễn ra cho tới khi tất cả các pha lỏng hết. Sản phẩm thu được là hợp chất S nguyên chất với tinh thể hoàn chỉnh. Còn trường hợp ở hình 96 khi làm lạnh hệ đến điểm L (trên đường kết tinh B) sẽ xảy ra quá trình kết tinh B. Quá trình kết tinh B tiếp tục thì điểm biểu diễn hệ toàn bộ chạy từ L đến G, điểm biểu diễn pha lỏng còn lại (bão hoà B) chạy từ L đến P, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ R_1 đến R (các điểm này đều biểu diễn B nguyên chất nhưng ở nhiệt độ khác nhau). Khi điểm biểu diễn pha lỏng đến P (nằm trên đường kết tinh S là E_1P) sẽ bắt đầu kết tinh hợp chất S. Lúc này trong hệ xảy ra phản ứng: dung dịch lỏng P + rắn B = hợp chất S.

Nếu thành phần ban đầu lấy A và B theo đúng tỉ lệ của chúng trong hợp chất S thì phản ứng này kết thúc khi đồng thời hết rắn B và dung dịch lỏng P. Nếu thành phần ban đầu lấy thừa B thì phản ứng kết thúc khi tiêu thụ hết dung dịch lỏng P và cuối cùng thu được hai pha rắn là S và B. Nếu thành phần ban đầu lấy thừa A thì phản ứng kết thúc khi tiêu thụ hết chất rắn B và quá trình nguội lạnh sẽ tiếp tục kết tinh chất rắn S thành phần pha lỏng chạy từ P đến E_1 , thành phần pha rắn chạy từ G đến H. Từ dung dịch E_1 , sẽ kết tinh đồng thời rắn S và rắn A. Cuối cùng thu được hỗn hợp hai pha rắn A và S.



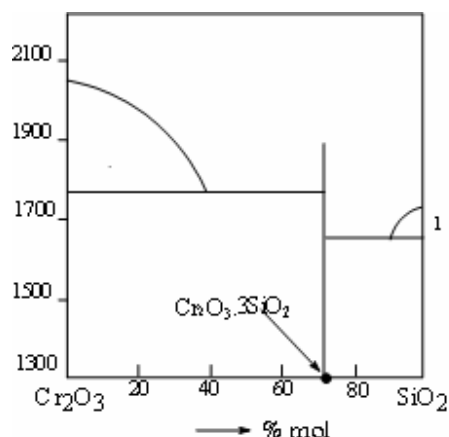
Hình 95
Hệ bậc hai tạo thành hợp chất nóng chảy tương hợp



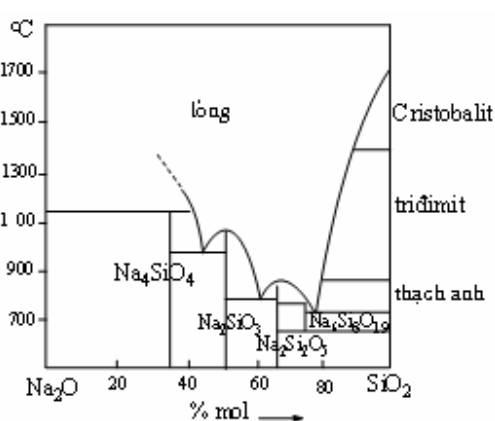
Hình 96
Hệ bậc hai tạo thành hợp chất nóng chảy không tương hợp

Trong thực tế, quá trình hoà tan rắn B vào lỏng P để kết tinh hợp chất S không xảy ra đúng như lý thuyết chúng ta vừa trình bày. Vì rằng rất có thể những tinh thể rắn B chưa tan hết thì đã bị bao phủ bởi các tinh thể hợp chất S nên không tiếp xúc với dung dịch lỏng P được. Do đó, để quá trình xảy ra gần đúng với lý thuyết trình bày trên giản đồ chúng ta phải đảm bảo một điều kiện kỹ thuật sao cho tốc độ hoà tan rắn B phù hợp với tốc độ kết tinh hợp chất S và đảm bảo tinh thể rắn B thường xuyên tiếp xúc với dung dịch P.

Dưới đây trình bày một số giản đồ trạng thái hệ bậc hai có tạo thành hợp chất hoá học liên quan đến các loại vật liệu vô cơ.

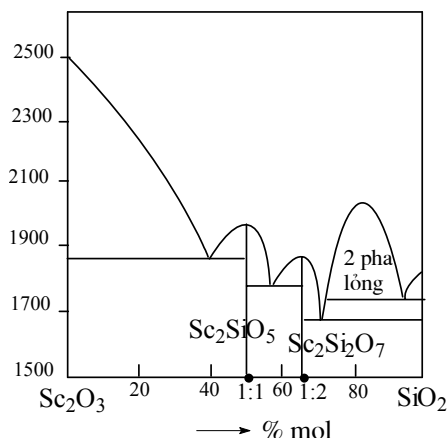


Hình 97
Hệ $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

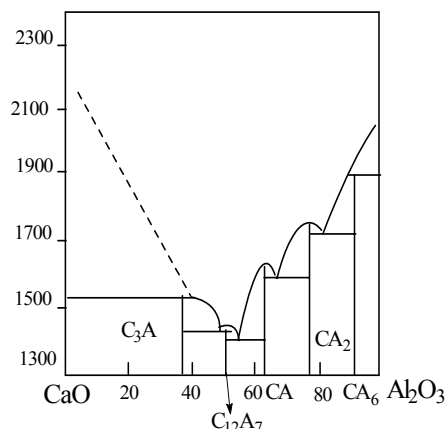


Hình 98
Hệ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_3$

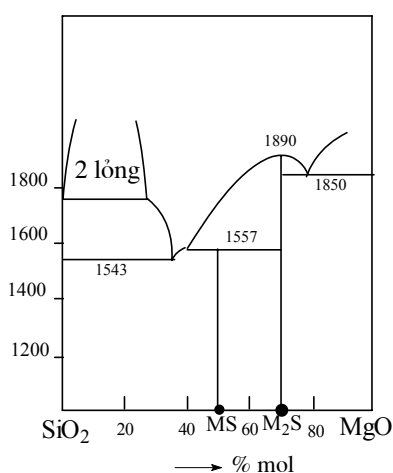
Ví dụ ta xét giản đồ trạng thái của hệ CaO-SiO_2 ở hình 102. Hai oxit này có thể phản ứng với nhau tạo thành 4 hợp chất. Hợp chất CaO.SiO_2 (viết tắt là CS) nóng chảy tương hợp ở gần 1600°C , hợp chất C_3S_2 nóng chảy không tương hợp ở 1464°C phân huỷ thành C_2S và pha lỏng. Hợp chất C_2S nóng chảy tương hợp ở khoảng 2100°C . Hợp chất C_2S tồn tại dưới hai dạng thù hình: trên 1450°C gọi là $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, dưới 1450°C chuyển thành dạng $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$. Hợp chất C_3S nóng chảy không tương hợp ở 2150°C thành CaO và pha lỏng. Hợp chất C_3S khi làm nguội lạnh đến 1250°C thì phân huỷ thành CaO và C_2S .



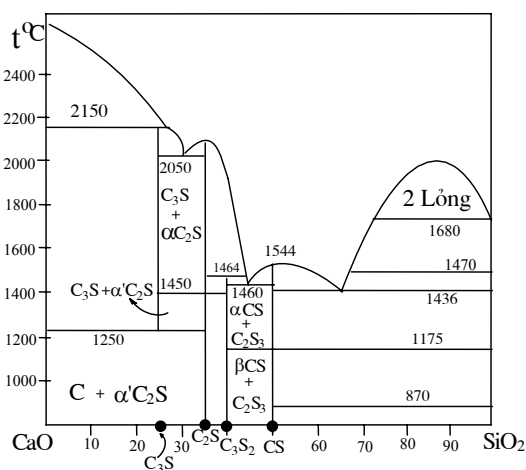
Hình 99
Hệ $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Hình 100
Hệ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

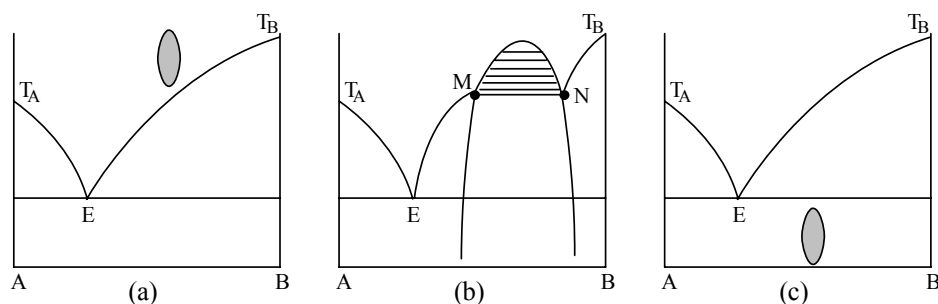


Hình 101
Hệ $\text{SiO}_2\text{-MgO}$



Hình 102
Hệ CaO-SiO_2

Trên các hình 103 có vùng phân lớp giữa hai pha lỏng gọi là vùng cúp lợp phân lớp hoặc mái vòm spinôdal. Trong vùng mái vòm spinôdal, chất lỏng đồng thể là trạng thái không bền về nhiệt động sẽ tự phân hủy thành hai pha lỏng. Trường hợp này khá phổ biến trong các hệ silicat và borat. Khảo sát kiểu giản đồ này có ý nghĩa lớn đối với kỹ thuật silicat và kỹ thuật gốm cũng như nghiên cứu các quá trình địa chất.

**Hình 103**

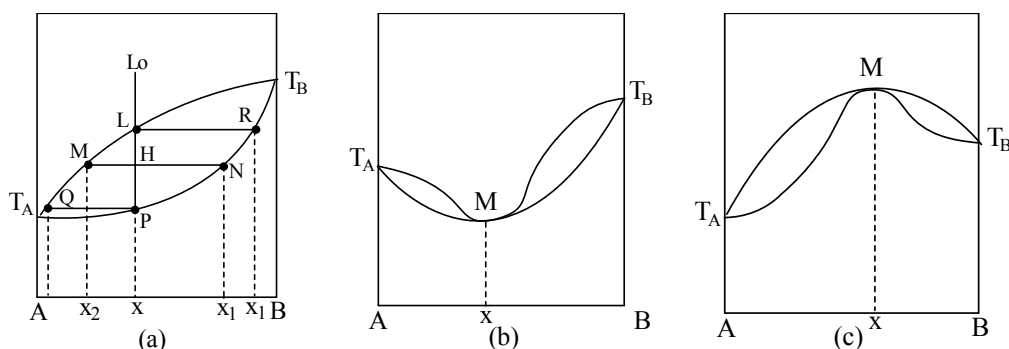
Hệ bậc hai trường hợp có sự phân lớp giữa hai pha lỏng

Sự phân lớp thành hai pha lỏng có thể xảy ra trong một khoảng nhiệt độ xác định. Trên hình 103a cupôl phân lớp nằm ngay trong vùng lỏng, còn hình 103b thì cupôl phân lớp xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nằm trên đường kết tinh rắn B, chia đường kết tinh B thành hai phần và vùng phân lớp tạo thành vòm spinôđal. Điểm M và N đều ứng với trạng thái cân bằng vô biến vì lúc đó hệ có 3 pha: 2 pha lỏng và 1 pha rắn.

Khi làm nguội lạnh với tốc độ nhanh và cấu trúc tinh thể của B phức tạp khó kết tinh, thì vùng phân lớp của pha lỏng có thể đi vào khu vực giả bên phía dưới đường MN của hình 103b. Hình 103c ứng với trường hợp vùng phân lớp hai pha lỏng nằm trong khu vực giả bên phía dưới nhiệt độ otecti.

3.3.3 Hệ bậc hai trường hợp có tạo thành dung dịch rắn

a) Hệ tạo thành dung dịch rắn không hạn chế: có 3 kiểu giản đồ như trên hình 104.

**Hình 104**

Hệ bậc hai trường hợp tạo thành dung dịch rắn không hạn chế

Kiểu thứ nhất (a) ứng với trường hợp khi tăng nồng độ một cấu tử sẽ làm tăng (hoặc giảm) nhiệt độ bắt đầu kết tinh của hệ một cách đều đặn. Kiểu thứ hai (b) ứng với trường hợp khi tăng nồng độ của bất kỳ một cấu tử nào cũng làm giảm nhiệt độ bắt đầu kết tinh của hệ và kiểu thứ ba (c) là khi tăng nồng độ của một trong hai cấu tử đều làm tăng nhiệt độ bắt đầu kết tinh của hệ.

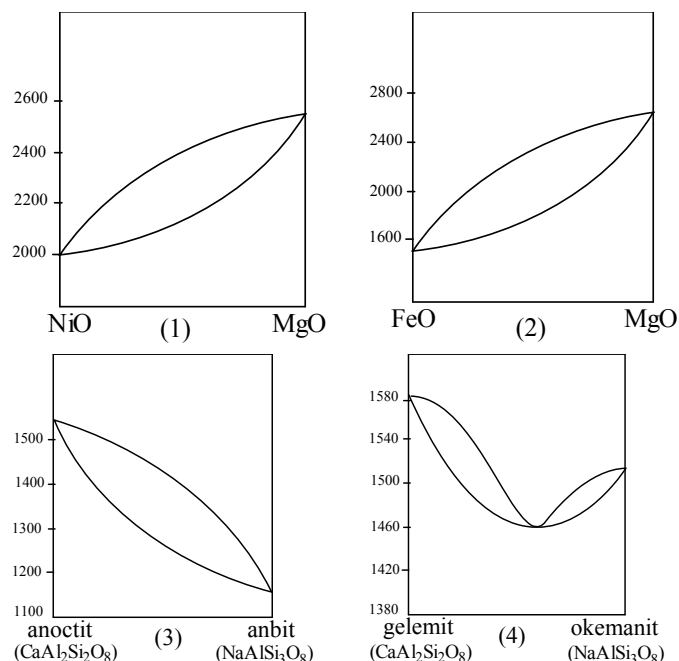
Chúng ta xét quá trình xảy ra khi làm nguội hỗn hợp L_0 (hình 104a), L_0 nằm trong khu vực lỏng hoàn toàn. Khi làm nguội điểm biểu diễn trạng thái của hệ thay đổi từ L_0 đến L. Đến L hệ bắt đầu kết tinh. Tinh thể pha rắn đầu tiên có điểm biểu diễn là R giàu B hơn so với dung dịch lỏng ban đầu L_0 . Lúc này hệ có hai pha: dung dịch lỏng và dung dịch rắn. Trong quá trình nguội lạnh tiếp tục điểm biểu diễn của hệ tổng cộng chạy từ L đến P, điểm biểu diễn pha lỏng chạy từ L đến Q, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ R đến P. Ví dụ khi điểm

biểu diễn toàn bộ đạt tới H thì điểm biểu diễn pha lỏng đạt tới M và điểm biểu diễn pha rắn đạt tới N. Theo quy tắc đòn bẩy ta có:

$$\text{Tại H: } \frac{\text{Khối lượng pha lỏng còn lại}}{\text{Khối lượng pha rắn đã kết tinh}} = \frac{HN}{HM}$$

Khi điểm biểu diễn hệ toàn bộ đạt tới P thì lượng chất lỏng hết.

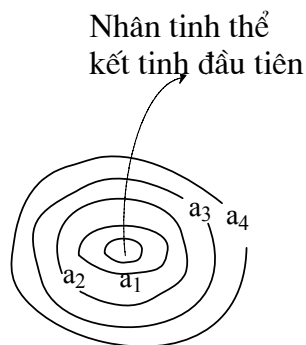
Hình 105 trình bày một số giản đồ trạng thái của hệ bậc hai tạo thành dung dịch rắn không hạn chế.



Hình 105

Giản đồ trạng thái của hệ bậc hai
tạo thành dãy dung dịch rắn không hạn chế

Quá trình xảy ra khi làm nguội lạnh khối nóng chảy L_0 như đã trình bày trên đây phải thực hiện tốc độ làm lạnh rất chậm và đều đặn làm sao bảo đảm luôn luôn giữ trạng thái cân bằng giữa pha lỏng còn lại và pha rắn đã kết tinh. Điều đó nghĩa là đảm bảo sự khuếch tán của các tiểu phân trong pha rắn cũng như trong pha lỏng với tốc độ sao cho giữ được trạng thái cân bằng. Điều này rất khó thực hiện. Do đó quá trình kết tinh đối với các hệ có giản đồ tạo thành dung dịch rắn thường tạo ra sản phẩm không cân bằng, hoặc là sản phẩm giả bền. Vì rằng không thể tạo được tốc độ nguội lạnh thật đồng đều và thật chậm cho phép giữ trạng thái cân bằng ở từng nhiệt độ một. Ví dụ tinh thể tách ra đầu tiên khi làm nguội lạnh khối nóng chảy L_0 có thành phần là X_1 , nếu không đủ thời gian để thiết lập cân bằng mới của các tinh thể đó với chất lỏng thì thực tế có thể xem như những tinh thể đó mất khỏi hệ và như vậy tinh thể tách ra tiếp theo sẽ giàu A hơn so với lý thuyết. Kết quả pha rắn tách ra không đồng nhất: Phần trung tâm là tinh thể tách ra đầu tiên có thành phần X_1 , nhưng theo mức độ càng xa tâm thì càng giàu cấu tử A. Sự hình thành cấu trúc như vậy phát triển xung quanh tâm của mầm thường xuyên xảy ra khi kết tinh khối lỏng nóng chảy (hình 106).

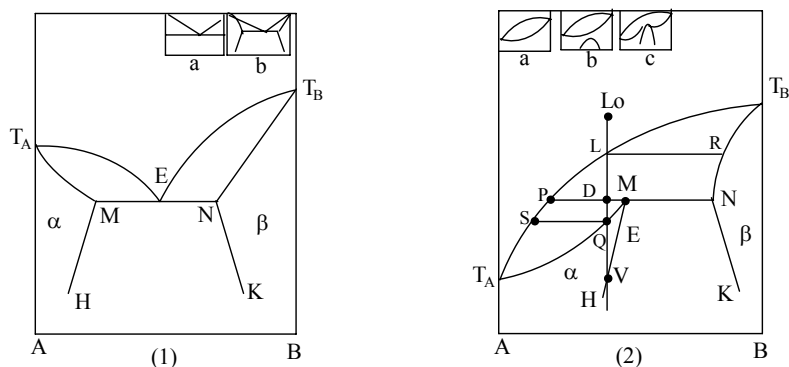
**Hình 106**

Sự không đồng nhất về thành phần khi kết tinh dung dịch rắn từ khối nóng chảy

Sự kết tinh sai lệch như vậy thường gặp trong các khoáng chất. Ví dụ trong plagiocla (một dạng của phenpat) là dung dịch rắn giữa anoclit và anbit (hình 105-3). Đá núi lửa có chứa plagiocla được hình thành khi nguội lạnh macma nóng chảy một cách chậm chạp, tuy nhiên trong khối plagiocla vẫn thấy sự không đồng nhất về thành phần, ở trung tâm thường giàu canxi còn phía ngoài thì giàu natri hơn.

b) Hệ tạo thành dung dịch rắn hạn chế

Đây là trường hợp phổ biến nhất. Về nguyên tắc có thể phân thành hai kiểu giản đồ như trên hình 107.

**Hình 107**

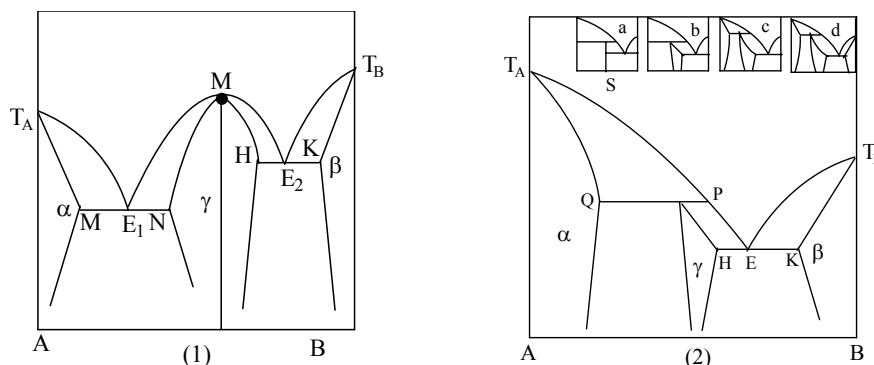
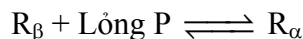
Hệ bậc hai tạo thành dung dịch rắn hạn chế Kiểu otecti (1), kiểu peritecti (2)

Kiểu otecti (1) có dạng tương tự như giản đồ hệ bậc hai tạo thành otecti đơn giản (hình 93a) chỉ có điều khác là đường kết tinh T_AE không kết tinh A nguyên chất mà kết tinh dung dịch rắn B hoà tan vào A gọi là dung dịch rắn α , cũng vậy đường T_BE kết tinh dung dịch rắn: A hoà tan vào mạng lưới tinh thể của B gọi là dung dịch rắn β . Các đường HMT_A , KNT_B cho biết tính tan thay đổi theo nhiệt độ. Ở nhiệt độ otecti độ tan là lớn nhất.

Phần hình vẽ nhỏ phía trên hình 107-2 cho thấy kiểu peritecti là sự tổ hợp của giản đồ tạo thành dung dịch rắn không hạn chế (a) và giản đồ có sự phân lớp trong khu vực dung dịch rắn (b). Ví dụ xét quá trình nguội lạnh pha lỏng L_0 , khi điểm biểu diễn của hệ đạt tới L thì bắt đầu kết tinh dung dịch rắn β có điểm biểu diễn là R, làm nguội lạnh tiếp tục điểm biểu diễn hệ toàn bộ chạy từ L về D, điểm biểu diễn pha lỏng chạy từ L về P, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ R về N. Khi điểm biểu diễn hệ toàn bộ đạt tới điểm D thì điểm biểu diễn pha lỏng đạt tới điểm P, điểm biểu diễn pha rắn ở N và:

$$\text{ở D: } \frac{\text{Lượng pha rắn đã tách ra}}{\text{Lượng pha lỏng P còn lại}} = \frac{PD}{DN}$$

Lúc này hệ có 3 pha: pha rắn β có điểm biểu diễn là N và pha rắn α mới bắt đầu kết tinh có điểm biểu diễn là M, pha lỏng P. Do đó hệ vô biến nghĩa là nhiệt độ cũng như thành phần các pha không thay đổi nữa trong quá trình làm lạnh. Thực ra lúc này có phản ứng: pha rắn β tan vào dung dịch lỏng P để kết tinh pha rắn α .



Hình 108

Giản đồ trạng thái bậc hai trường hợp có tạo thành hợp chất nóng chảy tương hợp (1), và hợp chất nóng chảy không tương hợp (2) các cấu tử hợp phần cũng như hợp chất mới có thể tạo thành dung dịch rắn hạn chế

Tuỳ theo vị trí điểm biểu diễn dung dịch ban đầu nằm về phía phải hay phía trái điểm M, quá trình vô biến sẽ kết thúc bằng cách sẽ biến mất pha lỏng P (nếu thành phần ban đầu nằm phía phải điểm M) hoặc tan hết pha rắn β (nếu thành phần ban đầu nằm phía trái điểm M như trường hợp đang xét). Ở trường hợp đang xét khi tinh thể β cuối cùng tan hết, hệ chỉ còn pha lỏng P và pha rắn α . Làm lạnh tiếp tục điểm biểu diễn hệ toàn bộ chạy từ D đến Q, điểm biểu diễn pha lỏng chạy từ P đến S, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ M đến Q. Khi điểm biểu diễn hệ toàn bộ đến Q thì giọt chất lỏng cuối cùng S biến mất. Hệ chỉ còn một pha rắn α . Khi nhiệt độ hạ đến điểm V thì pha rắn α bắt đầu phân huỷ thành pha rắn β và hệ gồm hai pha. Hình 108 là giản đồ trạng thái hệ bậc hai, trường hợp có tạo thành hợp chất mới và hợp chất mới có khả năng tạo thành dung dịch rắn với cấu tử hợp phần.

Dung dịch rắn của hợp chất mới với các cấu tử hợp phần gọi là dung dịch rắn γ . Để hình dung giản đồ tạo thành dung dịch rắn γ của hợp chất nóng chảy không tương hợp (hình 108-2), phía trên hình vẽ có trình bày một loạt các hình nhỏ từ trường hợp (a) chất S không hoà tan các cấu tử hợp phần và các cấu tử cũng kết tinh ra dạng nguyên chất; đến trường hợp (b), hợp chất S có tạo thành dung dịch γ ; trường hợp (c) có tạo thành dung dịch γ và dung dịch α ; trường hợp (d) có tạo thành dung dịch γ ; dung dịch α và dung dịch β .

Trong phần trên, khi trình bày về dung dịch rắn ta đã gặp các giản đồ trạng thái ở hình 78, 79, 81, 82, dưới đây giới thiệu thêm một số giản đồ thuộc kiểu này.

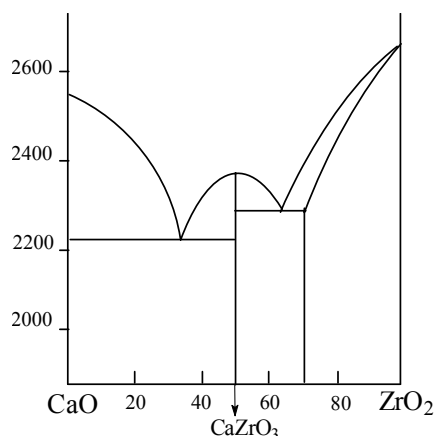
Trên giản đồ 79 và 111 cho thấy tinh thể spinen MgAl_2O_4 và FeAl_2O_4 chỉ hoà tan thêm Al_2O_3 chứ không hoà tan MgO và FeO hay nói cách khác, các cation Al^{3+} có thể đi vào hốc trống của phân mạng anion O^{2-} của tinh thể spinen, còn các cation Ca^{2+} , Fe^{2+} không thể đi vào các hốc trống đó.

3.4 Hệ bậc ba ($K = 3$)

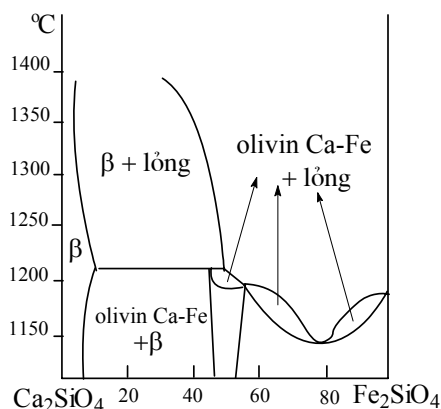
Trường hợp tổng quát

$$V = 3 + 2 - F = 5 - F$$

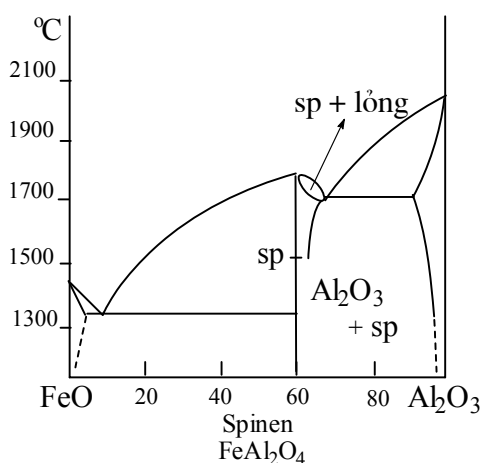
Như vậy, trường hợp đơn giản nhất khi hệ chỉ có một pha thì số bậc tự do bằng 4, nghĩa là để biểu diễn trạng thái của hệ cần 4 thông số và ta phải sử dụng không gian nhiều chiều. Như phần trên ta đã nói khi nghiên cứu trạng thái ngưng kết (chỉ có cân bằng pha lỏng và pha rắn) có thể bỏ qua sự có mặt của pha hơi. Vậy quy tắc pha đối với trường hợp này sẽ là $V = 3 + 1 - F = 4 - F$. Lúc đó hệ có một pha số bậc tự do bằng 3, ta dùng một trục biểu diễn nhiệt độ, hai trục biểu diễn hai thành phần của hai cấu tử, còn thành phần của cấu tử thứ 3 có thể suy ra một cách dễ dàng từ hai thành phần của 2 cấu tử kia.



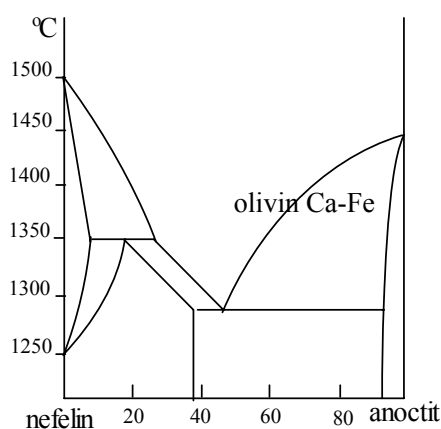
Hình 109
Hệ CaO-ZrO₂



Hình 110
Hệ CaO.SiO₂-2FeO.SiO₂



Hình 111
Hệ FeO - Al₂O₃



Hình 112
Hệ hêfêlin – anocitit Na₂Al₂Si₂O₈- Ca Al₂Si₂O₈

3.4.1 Hệ bậc ba tạo thành otecti đơn giản

Hình 113 giới thiệu giản đồ trạng thái hệ A-B-C hình thành otecti đơn giản. Khi dùng các mặt phẳng đẳng nhiệt cắt giản đồ không gian rồi chiếu trục giao lên tam giác thành phần ta sẽ thu được giản đồ mặt phẳng có ghi các đường đẳng nhiệt như hình 114 là giản đồ trạng thái hệ Zn-Cd-Sn. Chúng ta xét quá trình nguội lạnh hỗn hợp nóng chảy thành phần 30% Cd, 30% Sn và 40% Zn. Hình chiếu của điểm biểu diễn hệ này trong không gian lên tam giác đáy ứng với điểm L. Như trên hình vẽ cho thấy, khi làm lạnh đến gần 280°C thì dung dịch bắt đầu bão hoà Zn, làm lạnh tiếp tục sẽ tách ra các tinh thể Zn. Điểm biểu diễn toàn bộ của hệ luôn luôn nằm

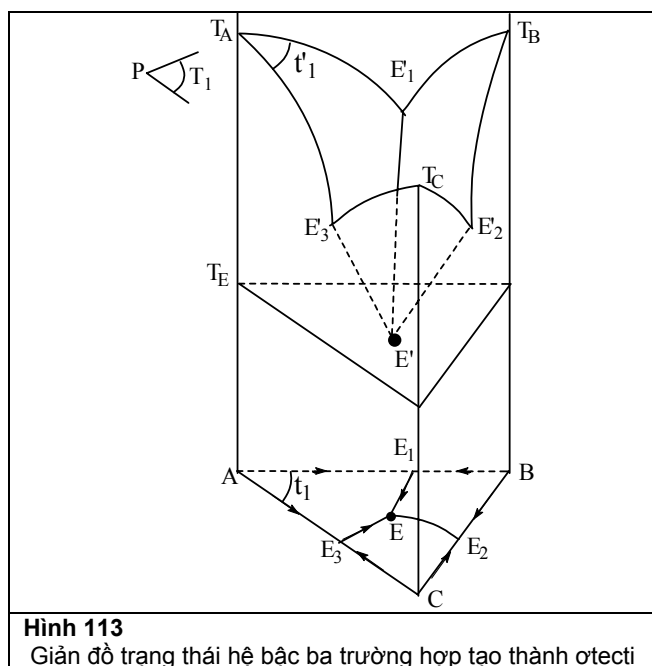
ở L, điểm biểu diễn thành phần pha lỏng còn lại chạy từ L đến K (K là giao điểm giữa đường thẳng kẻ từ Zn qua L và đường E_3 -E là đường bão hoà đồng thời Zn-Cd), điểm biểu diễn thành phần pha rắn nằm ở Zn. Khi điểm biểu diễn pha lỏng đạt tới K thì bắt đầu bão hoà đồng thời Zn và Cd nên Zn và Cd cùng kết tinh. Làm lạnh tiếp tục sẽ kết tinh đồng thời Zn và Cd, điểm biểu diễn thành phần pha lỏng chạy từ K về E, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ Zn tới R (R là giao điểm của cạnh Zn-Cd và đường thẳng kẻ từ E qua L). Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng tới E, điểm biểu diễn thành phần pha rắn đạt tới R lúc này ta có:

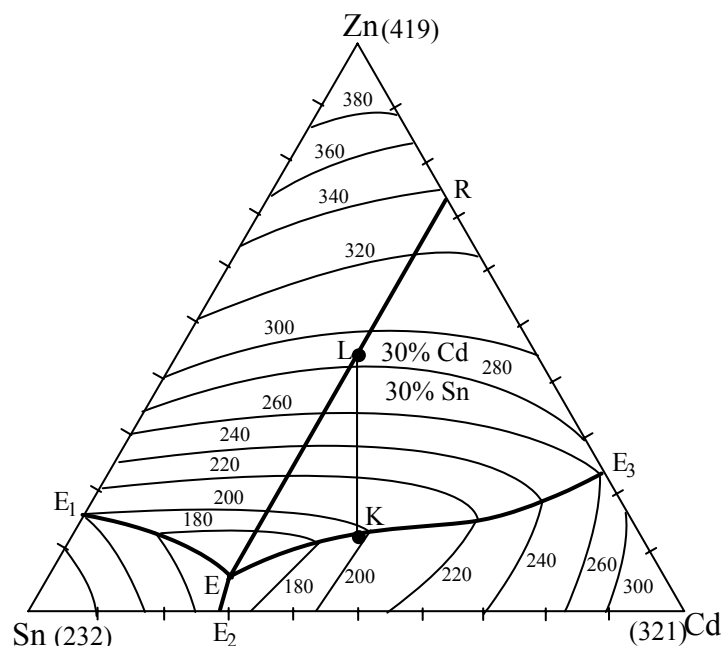
$$\frac{\text{Lượng pha rắn đã kết tinh}}{\text{Lượng pha lỏng E còn lại}} = \frac{LE}{LR}$$

Trong pha rắn thì:

$$\frac{\text{Lượng rắn Zn}}{\text{Lượng rắn Cd}} = \frac{Cd-R}{Zn-R}$$

Pha lỏng E bão hoà đồng thời Zn, Cd, Sn, do đó bắt đầu kết tinh đồng thời Zn, Cd, Sn và hệ có 4 pha (lỏng E, rắn Zn, rắn Cd, rắn Sn) nghĩa là số bậc tự do bằng không. Làm lạnh tiếp tục nhiệt độ của hệ vẫn giữ nguyên ở nhiệt độ otecti, thành phần pha lỏng vẫn giữ nguyên ở E còn thành phần pha rắn chạy từ R về L. Khi thành phần pha rắn đến L thì lượng chất lỏng hết.





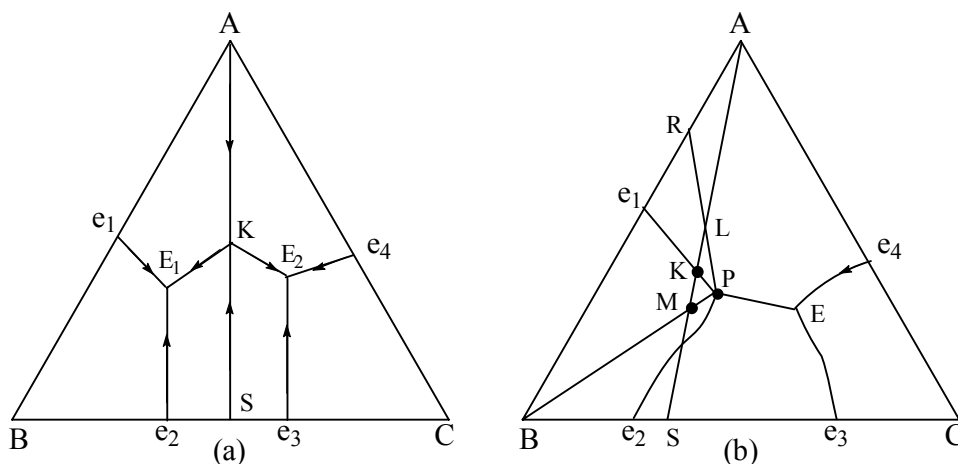
Hình 114
Giản đồ trạng thái hệ Zn-Cd-Sn có các đường đồng giãn

3.4.2 Hệ bậc ba trường hợp có tạo thành hợp chất hoá học

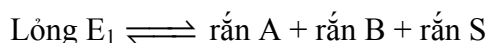
Hình 115 là hình chiếu trên tam giác thành phần của giản đồ trạng thái hệ bậc ba, trong đó 2 cấu tử B và C có tạo thành hợp chất nóng chảy tương hợp. Có thể xem tam giác ABC ở hình 115a gồm hai tam giác nhỏ ABS và ASC ứng với hệ bậc ba kiểu otecti đơn giản như đã xét trên hình 114. Điều cần xét ở đây là vị trí điểm yên ngựa K. Đây là điểm otecti của hệ bậc hai

A-S. Điểm K chiếm vị trí thấp nhất trên đường AS nhưng lại chiếm vị trí cao nhất trên đường biên giới E_1KE_2 . Còn hình 115b phức tạp hơn, ở đây hợp chất S cũng nóng chảy tương hợp nhưng quá trình kết tinh của một số khối lỏng bậc ba xảy ra khá phức tạp. Chúng ta thấy trên hình 115b có ba miền: kết tinh A (miền Ae_1Pe_4), kết tinh B (miền Be_1Pe_2), kết tinh S (miền e_2Pe_3) gặp nhau ở P. Nghĩa là dung dịch bão hoà đồng thời A, B và S nhưng nằm ngoài tam giác ABS. Nối P với B cắt AS ở M ta có Lỏng P + Rắn B = Rắn A + Rắn S. Vậy P là điểm vô biến không tương hợp, trong khi đó E_1 , E_2 (trên hình 115a) và E (trên hình 115b) là điểm vô biến tương hợp, nghĩa là dung dịch lỏng đó kết tinh đồng thời 3 pha rắn.

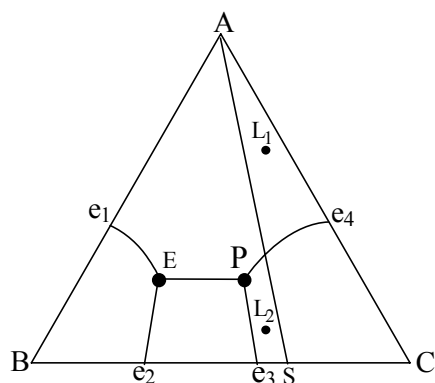
Ta xét quá trình xảy ra khi làm nguội hỗn hợp lỏng có điểm biểu diễn là L. Vì rằng L nằm trong miền kết tinh A do đó trước hết kết tinh rắn A, điểm biểu diễn thành phần pha lỏng còn lại chạy từ L về K (K là giao điểm của đường AL kéo dài cắt đường e_1P), điểm biểu diễn pha rắn nằm ở A. Khi điểm biểu diễn pha lỏng đạt tới K thì bắt đầu bão hoà B, nghĩa là kết tinh đồng thời cả A và B, điểm biểu diễn pha lỏng chạy trên đường KP, điểm biểu diễn pha rắn chạy từ A đến R (R là giao điểm của đoạn thẳng PL với đoạn thẳng AB). Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng đạt tới P thì điểm biểu diễn thành phần pha rắn đạt tới R. Vì lỏng bão hoà đồng thời 3 pha rắn A, B, S do đó bắt đầu xảy ra quá trình vô biến không tương hợp hoà tan B để kết tinh A và S. Trong khi xảy ra quá trình này thì điểm biểu diễn thành phần pha lỏng nằm nguyên ở P, còn điểm biểu diễn thành phần pha rắn chạy từ R đến L. Khi điểm biểu diễn thành phần pha rắn đến L thì pha lỏng khô hết.

**Hình 115**

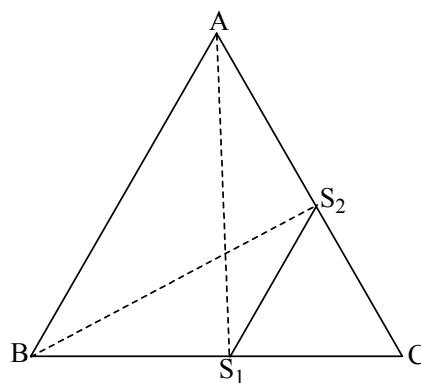
Hình chiếu trực giao lên tam giác thành phần của giản đồ trạng thái hệ bậc ba có tạo thành hợp chất bậc hai nóng chảy tương hợp (a)



Hình 116 là hình chiếu lên tam giác thành phần của giản đồ không gian hệ bậc ba có tạo thành hợp chất bậc hai nóng chảy không tương hợp.

**Hình 116**

Hệ bậc ba tạo thành hợp chất bậc hai nóng chảy không tương hợp

**Hình 117**

Phương pháp phân chia giản đồ bậc ba thành những tam giác nhỏ

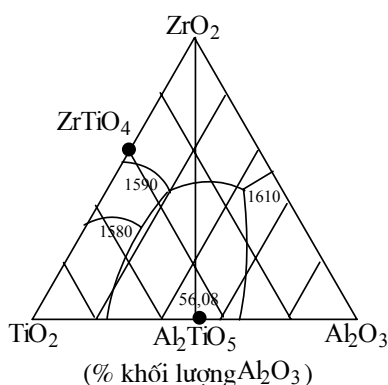
Xét hình 116: Điểm E biểu diễn thành phần pha lỏng bão hoà đồng thời A, B và S. Vì rằng E nằm trong tam giác ABS nên ở đây xảy ra quá trình vô biến tương hợp.

Lỏng $E_1 \rightleftharpoons$ rắn A + rắn B + rắn S. Trong khi đó lỏng P bão hoà đồng thời rắn A, rắn C và rắn S nhưng nằm ngoài tam giác ASC nên tại đây xảy ra quá trình vô biến không tương hợp.

Lỏng $P + \text{rắn C} \rightleftharpoons \text{rắn A} + \text{rắn S}$. Việc xét quá trình kết tinh khi làm nguội lạnh khối nóng chảy có thành phần nằm trong tam giác ABC cũng tương tự như trường hợp ta xét ở trên hình 115b. Ở đây chỉ cần lưu ý một điểm quan trọng là tùy theo vị trí điểm biểu diễn thành phần pha lỏng ban đầu nằm trong tam giác nào (ABS hoặc ASC) ta sẽ biết được thành phần pha rắn thu được cuối quá trình sẽ chỉ gồm 3 pha rắn ứng với tam giác đó, cũng như pha lỏng cuối cùng của quá trình là E hoặc P. Ví dụ nếu điểm biểu diễn thành phần pha lỏng ban đầu L_1 nằm trong tam giác ASC thì pha lỏng cuối cùng của quá trình là P và khi kết thúc quá trình

kết tinh chỉ thu được hỗn hợp 3 pha rắn là A, C, S. Nếu điểm biểu diễn pha lỏng ban đầu là L_2 nằm trong tam giác ABS thì pha lỏng cuối cùng của quá trình kết tinh sẽ ứng với điểm E và khi kết thúc quá trình kết tinh sẽ thu được hỗn hợp 3 pha rắn là A, B và S.

Đối với những hệ bậc 3 tạo thành nhiều hợp chất thì việc phân chia giản đồ thành các tam giác nhỏ (gọi là phép tam giác đặc), là một vấn đề rất quan trọng về lý thuyết cũng như thực tế công nghiệp. Ví dụ hệ chúng ta có tạo thành hai hợp chất bậc hai là S_1 (hợp chất giữa B và C) và S_2 (hợp chất giữa A và C) như trên hình 117. Từ các điểm A, B, S_1 , C, S_2 có thể dựng thành 3 tam giác nhỏ. Trong đó ta dễ dàng thấy được cách nối S_1 với S_2 để tạo thành tam giác S_1CS_2 . Còn phần hình thang ABS_1S_2 thì có thể phân chia theo hai cách: nối B với S_2 hoặc nối A với S_1 . Muốn biết cách phân chia nào đúng ta phải biết hai pha rắn nào cùng tồn tại bên với nhau. Điều này phải giải quyết bằng con đường thực nghiệm. Ví dụ chuẩn bị hỗn hợp hai pha rắn B và S_2 đun nóng chảy rồi làm nguội lạnh đến nhiệt độ phòng. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ tia X để xác định thành phần pha. Nếu trong thành phần pha vẫn thu được các pha rắn ban đầu (B và S_2) nghĩa là hai pha rắn đó tồn tại bên với nhau thì ta có thể kẻ được BS_2 để chia phần còn lại thành hai tam giác nhỏ là ABS_2 và BS_2S_1 . Nếu khi nung chảy hỗn hợp thu được hai pha rắn mới là A và S_1 thì có nghĩa B và S_2 không tồn tại bên với nhau. Trong trường hợp như vậy ta nối A và S_1 để phân thành hai tam giác nhỏ AS_1B và AS_2S_1 .



Hình 118
Giản đồ trạng thái hệ ZrO_2 - TiO_2 - Al_2O_3

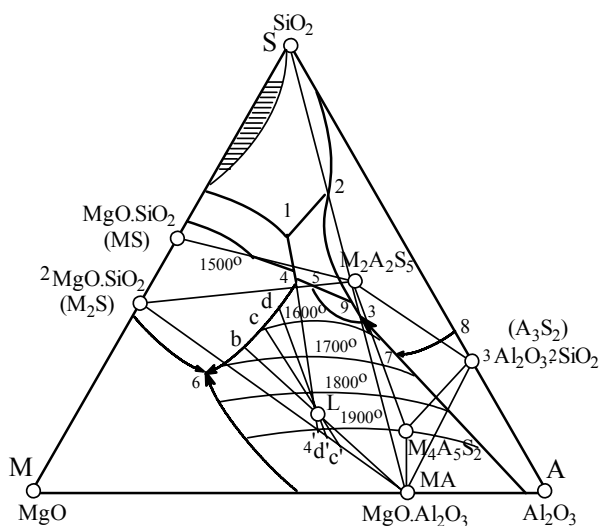
Hình 118 là giản đồ trạng thái hệ ZrO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 . Trong hệ này có tạo thành hai hợp chất bậc hai là titanat nhôm nóng chảy tương hợp và titanat zirconium nóng chảy không tương hợp. Trong giản đồ này có 3 hệ bậc 3 là oxit zirconium, oxit nhôm và titanat nhôm (có điểm otecti ở $1610^\circ C$); oxit zirconium, titanat nhôm và titanat zirconium (có điểm otecti ở $1590^\circ C$); oxit titan, titanat nhôm và titanat zirconium (có điểm otecti ở $1580^\circ C$).

Các hệ bậc ba gồm 3 oxit thường có giản đồ trạng thái khá phức tạp. Ví dụ hệ MgO - Al_2O_3 - SiO_2 có giản đồ trạng thái trên hình 119. Trong đó tạo thành 4 hợp chất bậc hai là mulit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ viết tắt là A_3S_2), spinen ($MgO \cdot Al_2O_3$ viết tắt là MA), octosilicat magie còn gọi là fosterit, ($2MgO \cdot SiO_2$ viết tắt là M_2S), metasilicat magie còn gọi là clinoenstatit ($MgO \cdot SiO_2$ viết tắt là MS) và hai hợp chất bậc ba là cordierit ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ viết tắt là $M_2A_2S_5$), saphirin ($4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ viết tắt là $M_4A_5S_2$). Tam giác thành phần được chia ra thành 9 tam giác nhỏ ứng với 9 sản phẩm rắn thu được khi làm nguội lạnh các hỗn hợp lỏng có thành phần ban đầu nằm trong các tam giác, đó là: hỗn hợp rắn M, MA, M_2S ; hỗn hợp rắn MA, M_2S , $M_2A_2S_5$; hỗn hợp các pha rắn $M_2A_2S_5$, MA, $M_4A_5S_2$; hỗn hợp các pha rắn MA, $M_4A_5S_2$, A_3S_2 ; hỗn hợp các pha $M_2A_2S_5$, S, MS; hỗn hợp MS, $M_2A_2S_5$, M_2S .

Ta xét một ví dụ sau. Xác định lượng pha rắn và hướng pha lỏng còn lại khi kết tinh pha lỏng có thành phần MgO 38%, Al_2O_3 46%, SiO_2 16% đến nhiệt độ ứng với điểm otecti 4.

Từ thành phần pha lỏng ta tìm được điểm biểu diễn trên giản đồ là L (hình 119). L nằm trong tam giác nguyên tố $\text{MA-M}_2\text{S-M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ nên khi kết thúc quá trình kết tinh ứng với pha lỏng cuối cùng nằm ở giao điểm của 3 miền đó nghĩa là điểm 4. Trong quá trình kết tinh, điểm biểu diễn thành phần pha lỏng chạy theo L-b-c-d-4 dọc trên đường biên giới của hai miền M_2S và MA. Muốn xác định lượng pha rắn đã kết tinh (%) ở từng giai đoạn đó chúng ta kẻ các đoạn thẳng bL, cL, dL, 4L và kéo dài cắt đường $\text{M}_2\text{S-MA}$ ở MA, c', d', 4'. Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng chạy từ L (1850°) đến b (1670°) chỉ kết tinh rắn MA. Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng đến b thì lượng MA đã kết tinh là:

$$P = \frac{bL}{bMA} 100\%$$



Hình 119

Giản đồ trạng thái hệ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (miền 5-9-3 kết tinh $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$, miền 1-2-9-5-4 kết tinh $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$)

Khi điểm biểu diễn pha lỏng đến c (1600°) thì pha rắn là hỗn hợp M_2S và MA với tỉ lệ khối lượng là:

$$\frac{\text{M}_2\text{S}}{\text{MA}} = \frac{\text{MA-c'}}{\text{c'-M}_2\text{S}}$$

và lượng pha rắn đã kết tinh là: $P = \frac{cL}{cc'} \cdot 100\%$

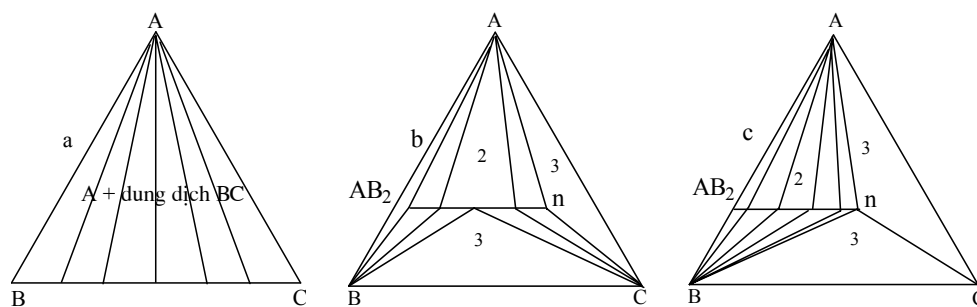
Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng đạt tới 4 lúc đó pha lỏng bắt đầu bão hoà $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ và pha rắn đang là hỗn hợp M_2S , MA. Lượng pha rắn đã tách ra là:

$$P = \frac{4-L}{4-4'} \cdot 100\%$$

3.4.3 Hệ bậc ba trường hợp tạo thành dung dịch rắn

Sự hình thành dung dịch rắn trong hệ bậc ba làm cho giản đồ trạng thái trở nên rất phức tạp. Sau đây chỉ trình bày một vài nét quan trọng nhất trong cân bằng giữa các pha rắn của các hệ đơn giản.

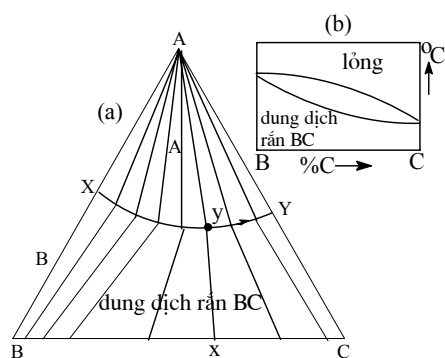
Hình 120a là giản đồ trạng thái hệ ABC trong đó B và C tạo thành dãy dung dịch rắn liên tục, do đó ở bất kỳ thành phần nào của hệ, số pha cùng tồn tại cũng không quá hai (rắn A và dung dịch rắn BC). Từ A có thể kẻ vô số tia đến cạnh BC, mỗi một tia đó đều ứng với cân bằng giữa hai pha. Hình 120b biểu diễn sự tạo thành dung dịch rắn giữa hợp chất bậc hai AB_2 và một pha không tồn tại AC_2 , thành phần của dung dịch rắn đó có thể biểu diễn bằng công thức $AB_{2-x}C_x$. Dung dịch rắn này có thể cùng tồn tại với A để tạo thành một khu vực hai pha tương ứng. Ở đây có thể kẻ hình tam giác ba pha ($A + C +$ dung dịch rắn thành phần n). Việc tam giác đặc phần giản đồ còn lại, trong đó cùng tồn tại B, C và dung dịch rắn trên cơ sở AB_2 phải tùy theo từng hệ cụ thể. Có hai khả năng được trình bày trên hình 120b và 120c. Các dung dịch rắn trên cơ sở AB_2 trong cả khoảng thành phần cùng tồn tại với pha B (hình 120c) với pha C (không biểu diễn trên hình vẽ) hoặc cùng tồn tại với pha B trong một khoảng thành phần, còn với pha C trong một khoảng thành phần khác (120b). Sự đúng đắn của phép tam giác đặc đó chỉ có thể dựa vào thực nghiệm.



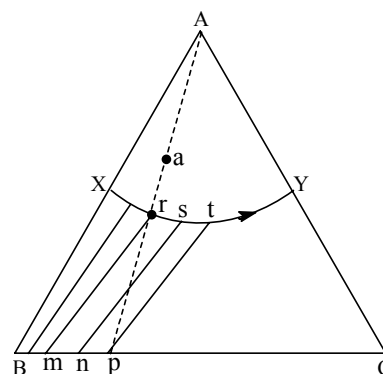
Hình 120

Hệ bậc ba có tạo thành các dung dịch rắn bậc hai

Sự tạo thành dung dịch rắn làm cho việc xét quá trình xảy ra khi nguội lạnh hỗn hợp nóng chảy trở nên phức tạp hơn. Hình 121 là hình chiếu trực giao của giản đồ không gian hệ A-B-C kiểu trên giản đồ 120a. Cạnh AB và AC của hệ này có dạng otecti đơn giản, còn cạnh BC ứng với hệ tạo thành dãy dung dịch rắn liên tục như hình 104a, nghĩa là các đường cong lỏng và đường cong rắn đều không có cực trị. Hệ bậc ba này không có các điểm vô biến mà chỉ có đường nhất biến XY phân chia thành miền kết tinh bậc nhất và miền dung dịch rắn BC, nhiệt độ giảm dần theo hướng từ X đến Y. Mỗi một thành phần pha lỏng nằm cân bằng với một thành phần xác định của dung dịch rắn. Các đường nối pha rắn A và dung dịch lỏng cân bằng với A trên đường lỏng XY đều xuất phát từ A, còn các đường nối điểm biểu diễn dung dịch rắn BC với pha lỏng cân bằng với nó lại tản ra, thay đổi độ lệch dần dần từ các điểm trên đường XY và các điểm trên đường BC. Ví dụ dung dịch lỏng có thành phần y cùng tồn tại cân bằng với dung dịch BC thành phần x.

**Hình 121**

Cân bằng khi kết tinh trong hệ A-B-C có tạo thành dung dịch rắn BC (a) và giản đồ hệ bậc hai B-C (b)

**Hình 122**

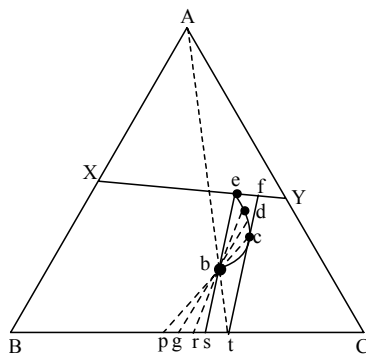
Con đường kết tinh trong hệ bậc ba có tạo thành dung dịch rắn bậc hai

Khảo sát quá trình xảy ra khi làm nguội lạnh hệ lỏng có thành phần a (hình 122). Hệ này khi nguội lạnh hoàn toàn có hai pha rắn cùng tồn tại là rắn A và dung dịch rắn BC có thành phần p. Khi nguội lạnh, chất lỏng bắt đầu kết tinh rắn A, thành phần pha lỏng còn lại chuyển dịch từ a đến r (dọc theo đoạn thẳng A-r).

Khi thành phần pha lỏng đạt tới r nằm trên đường nhất biến thì bắt đầu thoát ra tinh thể dung dịch rắn có thành phần m. Ngươi lạnh tiếp tục, thành phần pha lỏng chạy trên đường XY theo hướng $r \rightarrow s \rightarrow t$, thành phần dung dịch rắn thay đổi một cách liên tục (lỏng s ứng với dung dịch rắn n) lượng tinh thể của hai pha (A và dung dịch rắn BC) càng ngày càng tăng. Quá trình kết tinh tiếp tục cho đến khi thành phần pha lỏng và pha rắn đạt tới điểm t và điểm p. Lúc này giọt chất lỏng cuối cùng mất, chỉ còn hai pha rắn A và dung dịch BC.

Mặc dầu tiến hành nguội lạnh một cách rất chậm, nhưng quá trình vừa trình bày trên đây thông thường cuối cùng vẫn dẫn tới trạng thái không cân bằng vì không tránh khỏi hiện tượng kết tinh phân đoạn. Như tinh thể dung dịch rắn có thành phần m mới tách ra đầu tiên không đạt được trạng thái cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ thấp thì lúc đó có thể xem như bị tách ra khỏi hệ. Nếu điều này xảy ra trong quá trình kết tinh thì cuối cùng thu được sản phẩm kết tinh có cấu trúc lớp, thành phần thay đổi từ m cho tới dung dịch giàu C hơn, điểm p. Phần giữa các tinh thể không đồng nhất như vậy sẽ giàu B, còn phần bên ngoài giàu C.

Quá trình kết tinh có phần phức tạp hơn khi tinh thể tách ra ban đầu lại là dung dịch rắn BC (xem hình 123). Khi chuyển dịch điểm biểu diễn pha lỏng xuống dưới theo bề mặt lỏng, từ đó kết tinh ra dung dịch rắn càng ngày càng giàu C, còn những tinh thể đã tách ra trước phải thường xuyên nằm cân bằng với pha lỏng thì cũng giàu C. Cuối cùng, khi hạ nhiệt độ thành phần pha lỏng đi theo đường cong $b c d e$ còn thành phần dung dịch rắn thì theo đường $p g r s$. Các đường nối pha lỏng và pha rắn cùng cân bằng, quay quanh điểm b. Mỗi một thành phần lỏng nằm trên đường nối $s e$ khi nguội lạnh sẽ xảy ra theo con đường riêng của mình, nhưng tất cả các con đường đó đều nối với nhau tại điểm chung e của đường nhất biến XY cho đến khi nào không hết phần lỏng cuối cùng (với dung dịch có thành phần lỏng b ta đang xét quá trình đó xảy ra ở điểm f). Cuối cùng thu được hỗn hợp gồm rắn A với dung dịch rắn t.

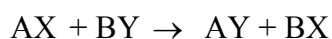


Hình 123
Đường kết tinh hệ ABC có dung dịch rắn BC

Việc khảo sát đầy đủ một hệ như trên đây đòi hỏi phải hoàn thành một khối lượng thực nghiệm rất lớn. Do đó hiện nay loại giản đồ này được công bố không nhiều lắm.

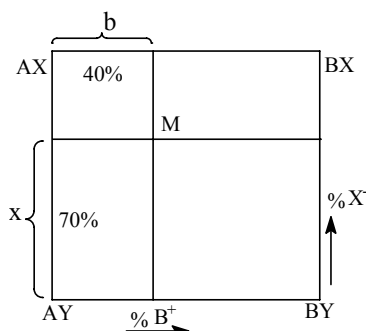
3.5 Hệ tương tác bậc ba

Hệ gồm hai muối không có ion chung AX và BY là hệ bốn cấu tử, vì giữa hai muối có phản ứng trao đổi để tạo thành hai muối khác:



nhưng số cấu tử độc lập chỉ có ba, vì có một phương trình liên hệ giữa thành phần của bốn cấu tử đó (hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi). Do đó hệ hai muối không có ion chung là hệ bậc ba, để phân biệt với hệ gồm ba muối có ion chung ở đây ta gọi là hệ bậc ba tương tác.

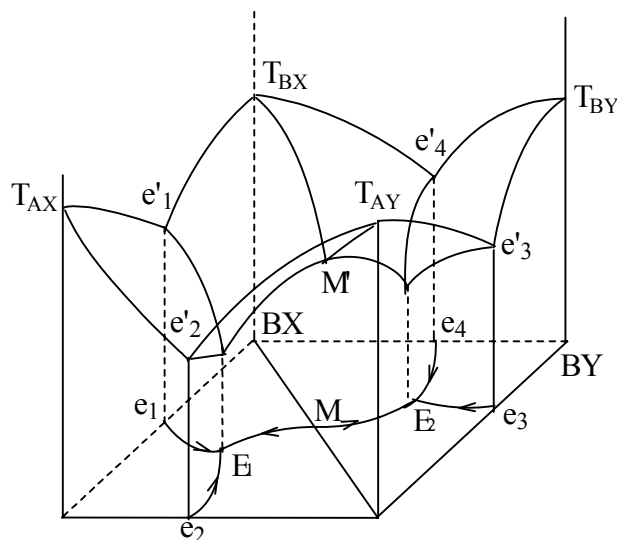
Thành phần của hệ bậc ba tương tác thường được biểu diễn theo phần trăm đương lượng cation và phần trăm đương lượng anion.



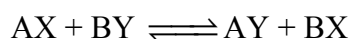
Hình 124
Cách biểu diễn thành phần của hệ bậc ba tương tác

Ví dụ hệ chúng ta có: đương lượng B^+ là 40% (đương lượng A^+ là 60%), đương lượng X^- là 70% (đương lượng Y^- là 30%). Cách tìm điểm biểu diễn như sau: Từ cạnh AX-AY lấy về phía cạnh BX-BY một đoạn $b = 40\%$ rồi kẻ một đường thẳng song song với BX-BY. Từ cạnh AY-BY lấy về phía cạnh AX-BX một đoạn $x = 70\%$ và kẻ một đường thẳng song song với AX-BX. Hai đường thẳng đó cắt nhau ở M là điểm cần tìm.

Hình 125 là giản đồ trạng thái của hệ bậc ba tương tác $AX + BY$ trường hợp trong hệ không tạo thành hợp chất hoá học mới, không tạo thành dung dịch rắn giữa các cấu tử mà chỉ tạo thành các điểm otecti bậc hai và otecti bậc ba.



Hình 125
Giản đồ trạng thái của hệ

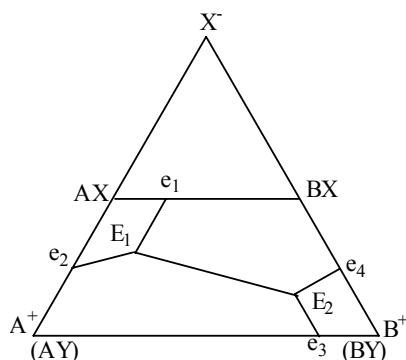


Thông thường người ta chiếu trục giao các điểm trong giản đồ không gian xuống hình vuông đáy và ở dưới đây chúng ta sẽ xét các giản đồ mặt phẳng ở hình chiếu trục giao lên hình vuông đáy như vậy.

Đôi lúc có thể biểu diễn thành phần của hệ bậc ba tương tác lên tam giác đều như sau. Gọi tổng đương lượng của 3 ion bất kỳ là 100 và thành phần của hệ biểu diễn theo phần trăm đương lượng của 3 ion đó.

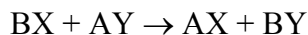
Trên hình 126 thành phần của hệ được biểu diễn theo phần trăm đương lượng của 3 ion X^- , A^+ , B^+ . Vì rằng cạnh đáy A^+B^+ có 0% X^- , do đó tại đây tất cả A^+ , B^+ kết hợp với Y^- , nghĩa là đỉnh A^+ chính là AY nguyên chất, đỉnh B^+ chính là BY nguyên chất. Tại điểm giữa hai cạnh bên có thành phần 50% X^- và 50% A^+ (phía cạnh A^+X^-) và 50% X^- với 50% B^+ (phía cạnh kia). Do đó điểm biểu diễn muối AX nguyên chất nằm chính giữa cạnh A^+X^- , còn điểm biểu diễn BX nguyên chất nằm chính giữa cạnh kia, phần tam giác nhỏ phía trên không có nghĩa.

Để xây dựng giản đồ không gian chúng ta tiến hành như trên hình 125. Trên hình 126 có vẽ hình chiếu trục giao các mặt kết tinh của giản đồ không gian như hình 125.

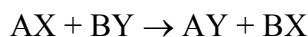


Hình 126
Tam giác thành phần của hệ tương tác bậc ba AX-BY

Bây giờ chúng ta xét các trường hợp cụ thể của hệ tương tác bậc ba trên hình chiếu trục giao xuống hình vuông thành phần. Trường hợp đơn giản nhất là hệ kết tinh dưới dạng cấu tử nguyên chất, không tạo thành dung dịch rắn. Hình 127 là hình chiếu trục giao lên hình vuông đáy. Hình 127a ứng với trường hợp chiều phản ứng là:



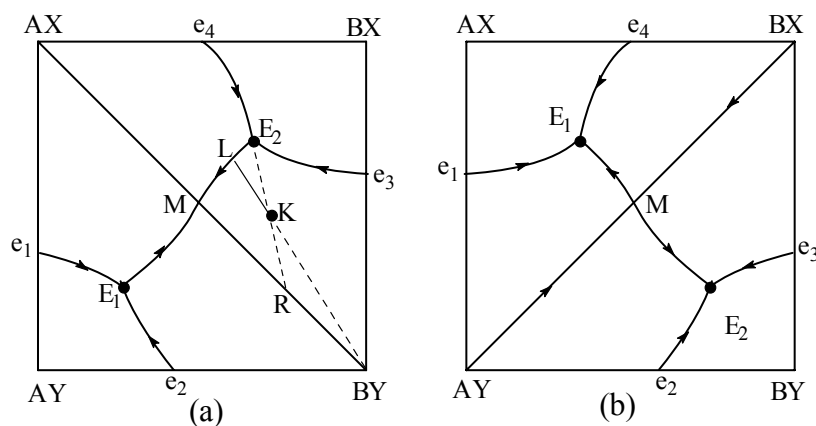
Ở đây ta có hai hệ bậc ba tạo thành otecti đơn giản là AX-AY-BY và AX-BY-BX. Đường chéo bên là AX-BY. Còn trường hợp ở hình 127b thì phản ứng theo chiều ngược lại



Chéo bên BX-AY chia hình vuông thành hai hệ bậc ba là AX-BX-AY và AY-BX-BY.

Cũng như trường hợp trên đây, việc xét quá trình xảy ra khi làm nguội lạnh hệ từ trạng thái lỏng ta cần quan tâm đến vị trí điểm biểu diễn hệ ban đầu. Ví dụ điểm biểu diễn hệ ban đầu là K (hình 127a) nằm trong tam giác AX-BX-BY thì kết thúc quá trình nguội lạnh sẽ xảy ra quá trình vô biến: lỏng E_2 = rắn AX + rắn BX + rắn BY và cuối cùng ta thu được sản phẩm chứa 3 pha rắn đó. Ta có thể trình bày tóm tắt quá trình nguội lạnh hệ lỏng ứng với điểm K như sau. Trước hết xảy ra quá trình kết tinh rắn BY điểm biểu diễn thành phần pha lỏng còn lại chạy từ K đến L, tiếp đó là quá trình kết tinh đồng thời rắn AX và rắn BY điểm biểu diễn thành phần pha lỏng còn lại chạy trên đường ME_2 (từ L đến E_2) điểm biểu diễn pha rắn chạy từ BY đến R.

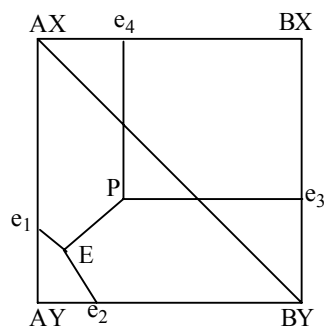
Khi điểm biểu diễn thành phần pha lỏng đến E_2 thì điểm biểu diễn thành phần pha rắn đến R, từ đó xảy ra quá trình vô biến kết tinh đồng thời 3 pha rắn BY, AX, BX và điểm biểu diễn thành phần pha rắn chuyển từ R đến K là kết thúc quá trình.



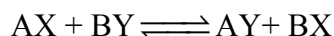
Hình 127

Hình chiếu trục giao của giản đồ trạng thái hệ bậc ba tương tác AX-BY

Hình 128 ứng với trường hợp hệ bậc ba tương tác thuận nghịch, ở đây không có chéo bên. Ta lấy hai muối về một về phương trình phản ứng với bất kỳ một tỉ lệ thành phần nào, khi làm nguội lạnh cũng thu được một pha rắn của muối thứ ba. Như vậy phản ứng ở đây là phản ứng thuận nghịch.

**Hình 128**

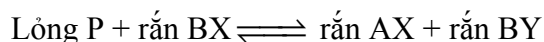
Hệ bậc 3 tương tác thuận nghịch



Ở hình này điểm E là otecti bậc ba, tại đó xảy ra quá trình kết tinh đồng thời 3 muối:



Còn điểm P là điểm peritecti, hoà tan rắn BX vào lỏng P để kết tinh rắn AX và rắn BY:

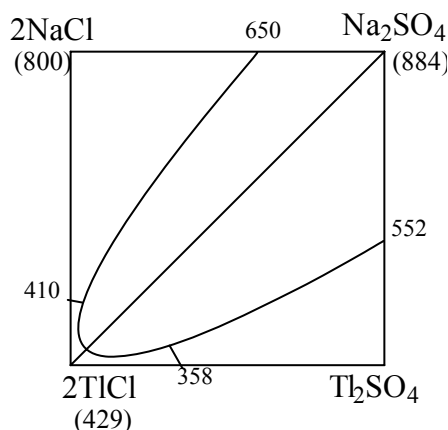


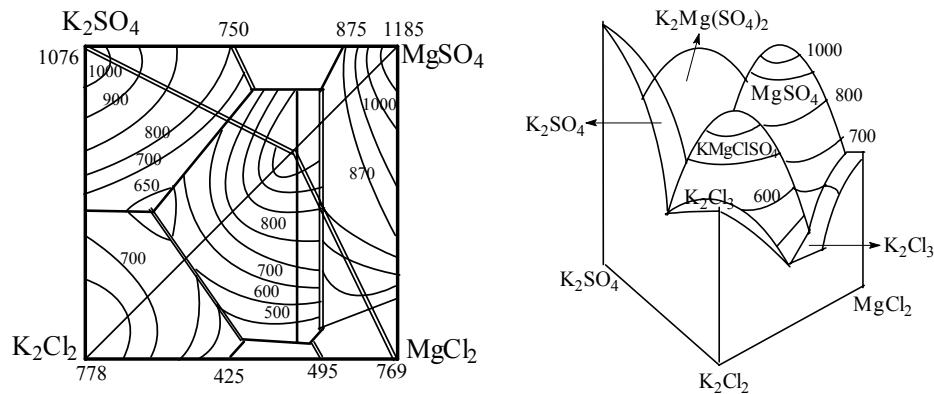
Theo nhiệt động ta có thể dự đoán với một hệ bậc ba tương tác giản đồ sẽ có chéo bên ứng với cặp muối có tổng sinh nhiệt ($-\Delta H_{298}^0$) lớn hơn. Điều đó có nghĩa là phản ứng trao đổi xảy ra theo chiều toả nhiệt. Điều này đã được N. Beketov và I.A. Kablucop kiểm tra bằng thực nghiệm đối với nhiều hệ.

Nhưng thực ra chiều hướng của phản ứng được quyết định bởi giá trị ΔG^0 chứ không phải bằng giá trị ΔH^0 , do đó việc dự đoán hướng của chéo bên phải biết được giá trị ΔG^0 của phản ứng và sự phụ thuộc của ΔG^0 vào nhiệt độ nữa.

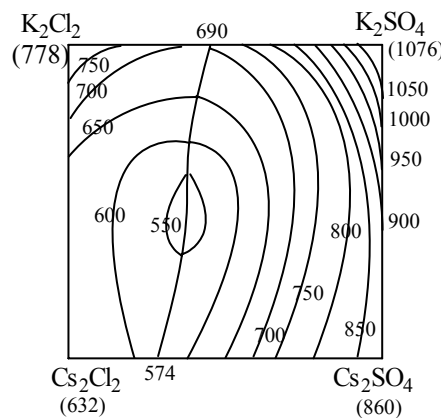
Hình 129 là giản đồ hệ clorua và sulfat natri và tali với chéo bên là clorua tali-sulfat natri, nghĩa là phản ứng xảy ra theo chiều tạo thành cặp muối đó.

Hệ bậc ba tương tác đôi lúc khá phức tạp. Hình 130 là giản đồ trạng thái hệ K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} . Trong hệ này ngoài muối đơn còn tạo thành muối kép như $K_2Mg(SO_4)_2$, $KMgCl_3$, $KMgClSO_4$.

**Hình 129**Hệ Na^+ , Ti^+ , Cl^- , SO_4^{2-}

**Hình 130**Giản đồ trạng thái hệ K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}

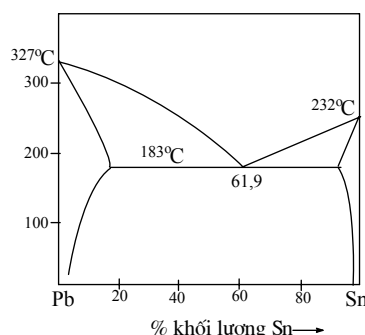
Với hệ K^+ , Cs^+ , Cl^- , SO_4^{2-} thì chỉ tạo thành 2 vùng dung dịch rắn liên tục của clorua kali-xezi và sulfat kali-xezi như trên hình 131.

**Hình 131**Giản đồ trạng thái hệ K^+ , Cs^+ , Cl^- , SO_4^{2-}

Câu hỏi và bài tập

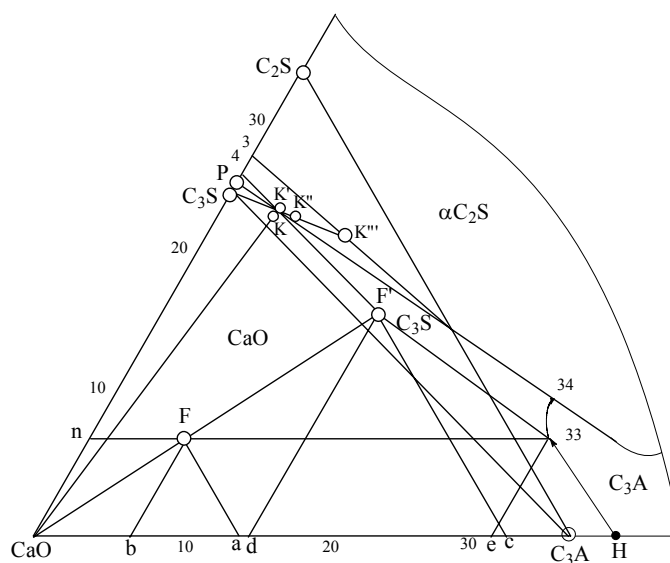
1. Định nghĩa và minh họa các khái niệm pha, cấu tử, số bậc tự do của hệ cân bằng.
2. Chứng minh rằng đối với các hệ có từ hai cấu tử trở lên thì thành phần của cấu tử trong 3 pha không thể bằng nhau được.
3. Xác định số bậc tự do của quá trình phân hủy nhiệt hydrat.
4. Vẽ giản đồ trạng thái của hệ $Al_2O_3-SiO_2$ theo các số liệu sau đây: Al_2O_3 nóng chảy ở $2060^\circ C$, của SiO_2 ở $1720^\circ C$, chúng tạo thành hợp chất $Al_6Si_2O_{13}$ nóng chảy tương hợp ở $1850^\circ C$. Trong hệ có các oecti $1595^\circ C$ (5% mol Al_2O_3) và ở $1840^\circ C$ (67% mol Al_2O_3). So sánh giản đồ đó với giản đồ trong giáo trình.

5. Lập công thức biến đổi thành phần % mol sang % khối lượng của giản đồ trạng thái hệ bậc hai (có thể dùng phương pháp toán đồ).
6. Xây dựng giản đồ pha của hệ A-B theo các thông tin sau đây: trong hệ tạo thành 3 hợp chất A₂B, AB, AB₂. Trong đó A₂B và AB₂ nóng chảy tương hợp, còn AB nóng chảy không tương hợp tạo thành A₂B và pha lỏng.
7. Pha lỏng có thành phần 40% khối lượng Sn và 60% khối lượng Pb làm nguội lạnh đến nhiệt độ nào thì bắt đầu kết tinh, xác định thành phần pha rắn bắt đầu kết tinh. Làm nguội lạnh chậm chạp đến 150°C rồi giữ yên một thời gian cho ổn định trạng thái cân bằng. Xác định thành phần định tính và định lượng của các pha trong hợp kim đó (xem hình dưới đây).



8. Giải thích ý nghĩa các đường, vùng trong giản đồ trạng thái của các hệ Mg₂SiO₄-Zn₂SiO₄ (hình 78), MgO-Al₂O₃ (hình 79), SiO₂-LiAlO₂ (hình 80), Cr₂O₃-SiO₂ (hình 97), CaO-ZrO₂ (hình 109).
9. Xem giản đồ trạng thái hệ Al₂O₃-Cr₂O₃ (hình 82), trình bày khả năng hoà tan lẫn nhau của hai oxit này. Khi làm lạnh một hệ lỏng chứa 60% oxit nhôm, 40% oxit crôm đến nhiệt độ phòng thu được hệ rắn có thành phần pha như thế nào trong trường hợp làm nguội lạnh nhanh, làm nguội lạnh từ từ.
10. Xác định nhiệt độ nóng chảy của hợp kim có thành phần khối lượng là 70%Zn, 10%Cd, 20%Sn. Muốn hạ nhiệt độ nóng chảy của hợp kim đó xuống 30°C thì phải thêm bao nhiêu Sn và Cd vào 100g hợp kim đó (xem hệ Zn-Cd-Sn hình 114).
11. Thêm 25g ZrO₂ vào 75g Al₂TiO₅ rồi nung cho nóng chảy hoàn toàn, xét quá trình xảy ra khi làm lạnh hỗn hợp lỏng đó đến lúc thành phần pha lỏng đạt đường cong biên giới. Tính lượng pha rắn đã tách ra và lượng pha lỏng còn lại (hệ ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ hình 118).
12. Lập bảng quá trình kết tinh của hỗn hợp lỏng nằm trong các hình tam giác
 - a) A₃S₂-MA-M₄A₅S₂
 - b) A₃S₂-M₂A₂S₅-M₄A₅S₂
 - c) M₂S-M₂A₂S₅-MS
 (Hệ MgO-SiO₂-Al₂O₃ hình 119).
13. Hình dưới đây là một góc của giản đồ trạng thái hệ CaO-SiO₂-Al₂O₃. Xét quá trình kết tinh hỗn hợp lỏng ứng với điểm K.

14. Cũng với hình dưới đây xét quá trình kết tinh hỗn hợp lỏng có thành phần 8% Al_2O_3 , 8% SiO_2 , 84% CaO . Tính thành phần phần trăm của pha lỏng và pha rắn tách ra khi điểm biểu diễn của hệ đạt đường biên giới.



Chương 4

MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ QUAN TRỌNG CỦA VẬT LIỆU VÔ CƠ

Có rất nhiều tính chất vật lý liên quan đến việc sử dụng vật liệu vô cơ, trong chương này chỉ giới thiệu những nét cơ bản của ba nhóm tính chất quan trọng nhất. Đó là nhóm tính chất liên quan đến khả năng dẫn điện, liên quan đến từ tính và liên quan đến sự phát quang.

4.1 Nhóm tính chất điện

Dựa vào khả năng dẫn điện người ta phân thành: chất dẫn điện, chất cách điện và chất bán dẫn điện. Dựa vào phân tử mang điện trong quá trình dẫn điện người ta phân thành: chất dẫn điện ion (đối với chất rắn thì gọi là chất điện li rắn) và chất dẫn điện electron. Ngoài ra dựa vào mối tương quan giữa cơ và điện còn có chất áp điện, mối tương quan giữa nhiệt và điện còn có chất hoả điện, hiện tượng nhiệt điện, dựa vào khả năng phân cực của các tế bào mạng lưới còn có loại chất xenhet điện.

4.1.1 Chất dẫn điện ion, chất điện li rắn

Tính dẫn điện của các vật thể rắn được thực hiện bằng sự dịch chuyển electron hoặc ion trong khoảng cách lớn. Thông thường, chỉ một trong các phân tử mang điện đó chiếm ưu thế, nhưng cũng có một số vật liệu vô cơ thể hiện đồng thời dẫn điện ion và dẫn điện electron.

Để đặc trưng cho khả năng dẫn điện của vật liệu rắn người ta dùng khái niệm độ dẫn điện riêng σ , tức là độ dẫn điện của một thể tích chất rắn đó có tiết diện cũng như chiều dài bằng một đơn vị. Độ dẫn điện riêng σ thường được biểu diễn bằng $\text{ôm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\text{ôm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{CM} \cdot \text{m}^{-1}$ (CM đọc là cimen có giá trị bằng 1 ôm^{-1}).

Độ dẫn điện riêng của một vật bất kì không phụ thuộc vào bản chất chất mang điện và được xác định bằng phương trình.

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (33)$$

n_i là nồng độ chất mang điện tích loại i , e_i và μ_i là điện tích và độ linh động của chất mang điện tích đó.

Đối với electron và ion có điện tích 1 thì $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ (điện tích electron). Bảng 31 giới thiệu giá trị độ dẫn điện riêng của một số loại vật liệu

Thông thường, độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ, khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn điện tăng (trừ kim loại). Với kim loại thì ngược lại, độ dẫn điện có giá trị cực đại khi nhiệt độ thấp, có một số kim loại ở gần không độ tuyệt đối có tính siêu dẫn.

Bảng 31 Giá trị độ dẫn điện riêng của một số loại vật liệu		
Phân tử dẫn điện	Vật liệu	$\sigma(\text{ôm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
Ion	Tinh thể ion	$<10^{-18} \rightarrow 10^{-4}$
	Chất điện li rắn	$10^{-3} \rightarrow 10^1$
	Chất điện li mạnh (lỏng)	$10^{-3} \rightarrow 10^1$
Electron	Kim loại	$10 \rightarrow 10^5$
	Bán dẫn	$10^{-5} \rightarrow 10^2$
	Cách điện	$<10^{-12}$

Trong điều kiện thông thường, đa số chất rắn có liên kết ion và liên kết cộng hoá trị (các oxit, halogenua) thì sự dịch chuyển của các ion là không đáng kể. Các ion thường được phân bố tại các nút xác định của mạng lưới, sự chuyển chỗ của chúng chỉ xảy ra khi có mặt khuyết tật trong mạng tinh thể. Chỉ ở nhiệt độ cao, khi mà nồng độ khuyết tật đủ lớn, các ion có năng lượng nhiệt đáng kể thì mới đo được giá trị của độ dẫn điện. Ví dụ độ dẫn điện của NaCl ở gần 800°C (nghĩa là gần nhiệt độ nóng chảy của NaCl) bằng $10^{-3} \text{ôm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, còn ở nhiệt độ phòng NaCl nguyên chất là chất cách điện.

Tuy nhiên, có một nhóm chất rắn, trong đó các ion của một phân mạng có thể chuyển động với tốc độ khá nhanh. Đó là chất dẫn điện ion, chất dẫn điện siêu ion. Độ dẫn điện của các vật liệu này là do tính chất đặc biệt của cấu trúc tinh thể của chúng, chính là sự có mặt các khe rãnh trong mạng lưới. Giá trị độ dẫn điện của vật liệu này cũng tương đương với độ dẫn điện của dung dịch các chất điện li mạnh. Ví dụ: độ dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở 25°C là do sự dịch chuyển của ion Na^+ và bằng $10^{-3} \text{ôm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Hiện nay người ta chú ý nhiều đến việc nghiên cứu tính chất của các chất điện li rắn, tìm kiếm các chất điện li rắn mới và mở rộng lĩnh vực sử dụng chúng.

Trước hết, chúng ta khảo sát các hợp chất bậc hai như NaCl, AgCl. Tuy rằng việc nghiên cứu tính dẫn điện của các tinh thể này thường được xét trong các giáo trình vật lý chất rắn, nhưng sự hiểu biết các hiện tượng liên quan đến nó cũng rất cần thiết đối với lĩnh vực hoá học vật liệu vô cơ.

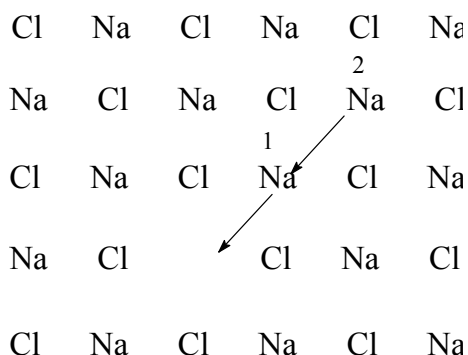
4.1.1.1 Sự khuếch tán ion trong các tinh thể điển hình

Xét vài ví dụ cụ thể:

a. Ví dụ tinh thể NaCl

Thông thường cation linh động hơn anion. Giả sử tinh thể có chứa một nút trống Na^+ , dưới tác dụng của điện trường, ion Na^+ dịch lại lỗ trống bên cạnh, dừng lại ở đó và để lại lỗ trống ở phía sau. Ion Na^+ thứ hai dịch đến lỗ trống mới... Điều này cho ta thấy hiện tượng dịch chuyển lỗ trống cation. Trong tinh thể NaCl cũng có lỗ trống anion nhưng độ linh động của chúng bé hơn nhiều. Giá trị độ dẫn điện ion của tinh thể NaCl là do sự có mặt của lỗ trống cation. Số lỗ trống cation lại phụ thuộc vào độ nguyên chất hoá học và kỹ thuật chế hoá nhiệt của mẫu NaCl.

Có hai cách làm tăng số lỗ trống cation. Khi đốt nóng tinh thể số lỗ trống cân bằng nhiệt động của tinh thể nguyên chất tăng lên theo cấp số lũy thừa ($N_v = N \cdot \text{const} \cdot e^{-\Delta H/2RT}$). Trong khi đó việc đưa tạp chất lạ có hoá trị khác cũng làm phát sinh ra lỗ trống. Ví dụ thêm một ít MnCl_2 để tạo thành dung dịch rắn $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{V}_x\text{Cl}$. Nghĩa là mỗi ion Mn^{2+} sẽ làm xuất hiện một lỗ trống Na^+ . Loại lỗ trống này gọi là lỗ trống tạp chất.

**Hình 132**

Sự dịch chuyển lỗ trống cation trong tinh thể NaCl

Ở nhiệt độ thấp, nồng độ lỗ trống có nguồn gốc nhiệt còn rất bé mà chủ yếu là lỗ trống tạp chất. Do đó độ dẫn điện tạp chất là quyết định. Khi nhiệt độ tăng có thể chuyển độ dẫn tạp chất đến độ dẫn riêng.

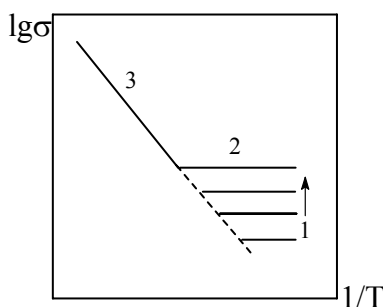
Độ dẫn điện ion phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình Arrenius.

$$\sigma = A \cdot e^{-E/RT} \quad (34)$$

E là năng lượng hoạt hoá, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối. Giá trị A bao gồm nhiều hằng số, trong đó có tần số dao động của các ion linh động. Sự phụ thuộc của $\ln(\sigma)$ vào $1/T$ là đường thẳng có hệ số góc là $-E/R$. Ở vùng nhiệt độ thấp thì số lỗ trống do nồng độ tạp chất quyết định. Ứng với một nồng độ tạp chất có một giá trị số lỗ trống nhất định. Bởi vậy, trên hình 133 ở vùng độ dẫn tạp chất có những đường song song ứng với từng nồng độ tạp chất. Trong khu vực này σ phụ thuộc vào T là do sự phụ thuộc của độ linh động cation μ vào nhiệt độ quyết định.

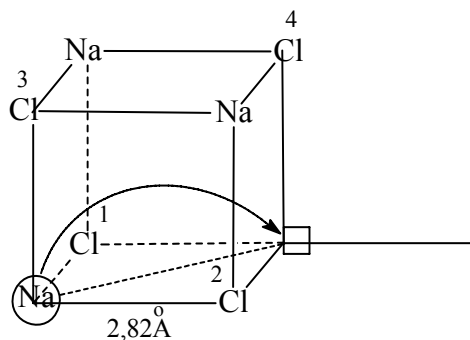
$$\mu = \mu_0 \cdot e^{-E_{dc}/RT} \quad (35)$$

E_{dc} là năng lượng hoạt hoá của sự dịch chuyển lỗ trống cation.

**Hình 133**

Sự phụ thuộc độ dẫn ion của NaCl vào nhiệt độ. Những đường song song trong khu vực tạp chất ứng với từng nồng độ khác nhau của tạp chất

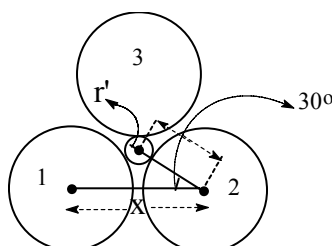
1 - Tăng lượng tạp chất; 2 - Độ dẫn tạp chất E_{dc} ; 3 - Độ dẫn riêng $E_{dc} + E_{ht}/2$

**Hình 134**

Con đường dịch chuyển của ion Na^+ trong tinh thể NaCl

Để hiểu được bản chất của năng lượng hoạt hoá dịch chuyển, chúng ta hãy khảo sát các con đường có thể cho phép ion Na^+ chuyển từ nút mạng sang lỗ trống cạnh đó. Hình 134 biểu diễn một mảnh của cấu trúc tinh thể NaCl (1/8 tế bào) có chứa một lỗ trống Na^+ .

Một trong ba ion Na^+ có thể nhảy vào lỗ trống đó. Sự nhảy trực tiếp (theo đường chấm chấm) không thể xảy ra được, vì rằng các ion Cl^- (1) và (2) nếu như không hoàn toàn tiếp xúc với nhau thì cũng rất gần nhau, không cho phép Na^+ lọt qua được. Bởi vậy Na^+ phải nhảy qua vị trí tâm của tứ diện gồm bốn ion Cl^- (1,2,3,4). Muốn thế Na^+ phải đi qua hai cửa sổ tam giác clo (1,2,3) và (1,2,4). Cần phải tính toán kích thước các cửa sổ này để hình dung được mức độ khó khăn của việc chuyển dịch ion Na^+ . Thông số tế bào mạng NaCl là $a = 5,64 \text{ \AA}$ độ dài liên kết Na-Cl bằng $a/2 = 2,82 \text{ \AA}$ bán kính ion $\text{Na}^+ = 0,95 \text{ \AA}$, của Cl^- là $1,85 \text{ \AA}$. Độ dài Na-Cl từ các bán kính đó có giá trị khoảng $2,82 \text{ \AA}$.

**Hình 135**

Cửa sổ tam giác mà ion Na^+ phải đi qua trong tinh thể NaCl, r' bán kính cửa sổ, các vòng tròn 1, 2, 3 là ion Cl^- có bán kính $x/2$

Trong cấu trúc gói ghém chắc đặc như NaCl thì các anion hoặc tiếp xúc với nhau, hoặc rất gần nhau. Các ion 1, 2, 3 tạo thành một mảnh của lớp xếp khít và khoảng cách Cl(1) và Cl(2) cũng như Cl(1) và Cl(3) bằng: $\left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]^{1/2} = 3,99 \text{ \AA}$. Nghĩa là $0,3 \text{ \AA}$ lớn hơn $2r_{\text{Cl}^-}$, do đó các ion Cl^- cạnh nhau không tiếp xúc với nhau.

Bán kính cửa sổ r' trong tam giác Cl(1), Cl(2), Cl(3) có thể xác định như sau:

$$\cos(30^\circ) = \frac{x/2}{y} = \frac{1,995}{r_{\text{Cl}} + r'}$$

$$(r_{\text{Cl}} + r') = \frac{1,995}{\cos 30^\circ} = 2,30 \text{ \AA}$$

Nếu $r_{Cl} = 1,85\text{\AA}$ thì $r' = 0,45\text{\AA}$.

Cũng tương tự như vậy có thể xác định bán kính r'' của lỗ trống tại tâm lập phương. Độ dài đường chéo khối lập phương bằng $(2r_{Cl} + 2r'')$, nghĩa là:

$$2(r_{Cl} + r'') = \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]^{1/2} = 4,88\text{\AA}$$

Từ đó $r'' = 0,59\text{\AA}$

Như vậy, sự chuyển dịch Na^+ trong mạng lưới NaCl rất khó khăn. Ban đầu Na^+ phải len qua một lỗ tam giác nhỏ với bán kính của vòng là $0,45\text{\AA}$, sau đó rơi vào lỗ trống tứ diện có bán kính khối cầu trống là $0,59\text{\AA}$. Thời gian Na^+ lưu lại ở đây rất ngắn, để từ giả vị trí đó Na^+ phải len qua lỗ tam giác thứ hai với $r' = 0,45\text{\AA}$ rồi mới rơi vào lỗ bát diện.

Sự tính toán trên đây chỉ là lí tưởng vì rằng gần vị trí lỗ trống (khuyết tật) thế nào cũng có sai lệch về cấu trúc (nới rộng ra) làm cho giá trị các khoảng cách hơi khác, nhưng dù sao sự tính toán cũng cho thấy việc chuyển dịch Na^+ phải vượt qua một hàng rào năng lượng hoạt hoá đáng kể.

Như vậy trong khu vực tạp chất, độ dẫn phụ thuộc vào nồng độ lỗ trống, vào độ linh động và được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\sigma = n.e.\mu_o.e^{-E_{ht}/2RT} \quad (36)$$

Ở nhiệt độ cao, trong khu vực độ dẫn điện riêng thì nồng độ lỗ trống có nguồn gốc nhiệt vượt nồng độ lỗ trống do tạp chất. Bây giờ N_v phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình Arrenius:

$$N_v = N.\text{const}.e^{-E_{ht}/2RT} \quad (37)$$

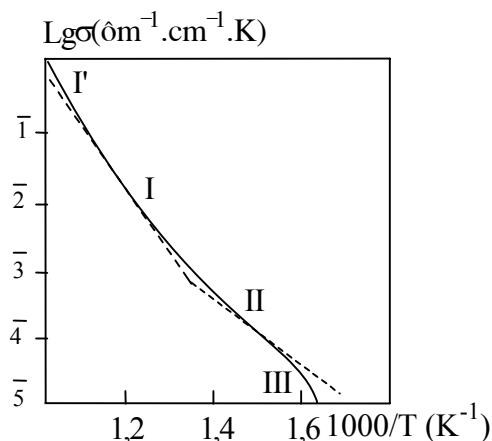
Phương trình này có dạng giống phương trình (24) trong đó E_{ht} là năng lượng hoạt hoá của sự hình thành một mol lỗ trống cation, nghĩa là 1/2 năng lượng cần thiết để hình thành một mol khuyết tật Sôtki. Độ linh động của lỗ trống tính theo phương trình (35). Như vậy, về toàn bộ độ dẫn điện trong khu vực độ dẫn điện riêng tuân theo phương trình:

$$\sigma = N.\text{const}.e.\mu_o.e^{-E_{dc}/RT}.\mu_o.e^{-E_{ht}/2RT} \quad (38)$$

$$\sigma = A.e^{-(E_{dc} + E_{ht}/2)/RT} \quad (39)$$

Hình 133 biểu diễn sự phụ thuộc độ dẫn điện của tinh thể NaCl ở các mức độ nguyên chất khác nhau. Một dãy các đường song song trong vùng tạp chất là độ dẫn ứng với từng nồng độ tạp chất nhất định, trong khi đó chỉ có một đường duy nhất ứng với khu vực độ dẫn riêng. Điều này chứng tỏ độ dẫn riêng không phụ thuộc vào tạp chất. Thực ra điều đó chỉ đúng với trường hợp nồng độ tạp chất rất bé (nhỏ hơn 1%), ở mức độ tạp chất như vậy sẽ không ảnh hưởng đến E_{dc} lỗ trống cation. Độ lệch của sự phụ thuộc độ dẫn điện riêng lớn hơn độ lệch của độ dẫn điện tạp chất. Xác định hai giá trị độ lệch đó cho phép tính được E_{dc} và E_{ht} . Những số liệu thu được đối với tinh thể NaCl (hình 136) cho thấy sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nồng độ tạp chất như trên sơ đồ hình 133 chỉ là lí tưởng. Trong thực tế có phần phức tạp hơn. Các phần I và II ứng với các vùng dẫn riêng và vùng tạp chất trong sơ đồ đơn giản (hình 133). Đường chấm chấm là đường ngoại suy của đường I và đường II cho thấy sự sai lệch giữa lí thuyết và thực nghiệm. Sự xuất hiện phần I' gần nhiệt độ nóng chảy ($T_{nc} = 802^\circ\text{C}$) có thể do hai nguyên nhân:

- Nguyên nhân thứ nhất do lỗ trống anion trở nên linh động hơn nên thêm một phần góp vào σ .
- Nguyên nhân thứ hai là khi tăng nồng độ lỗ trống ở nhiệt độ cao thì tương tác Đơbai-Hucken giữa các lỗ trống cation và lỗ trống anion càng thể hiện rõ rệt. Điều này cũng tương tự như tương tác giữa các ion trong dung dịch. Lúc đó phát sinh ra lực hút làm bù trừ một phần năng lượng tạo thành lỗ trống. Do đó sự hình thành lỗ trống trở nên dễ hơn và nồng độ của nó tăng lên làm tăng độ dẫn. Vấn đề còn lại chưa rõ là đối với NaCl thì nguyên nhân nào là chính.

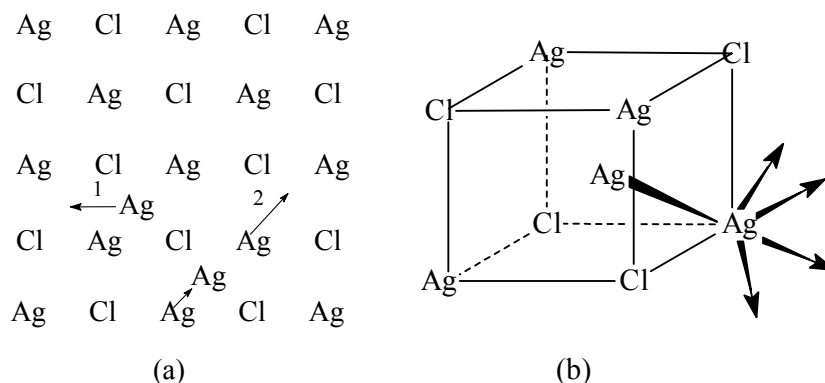
**Hình 136**

Sự phụ thuộc độ dẫn điện ion trong tinh thể NaCl "nguyên chất"

Phần III (ở dưới 390°C) là độ sai lệch âm so với đường lí tưởng ở vùng tạp chất. Điều này liên quan tới sự hình thành phức hợp khuyết tật như cặp lỗ trống cation-lỗ trống anion hoặc lỗ trống cation và cation tạp chất. Phức hợp khuyết tật phát sinh khi tương tác giữa các khuyết tật đơn giản cạnh nhau. Tương tác giữa các khuyết tật cạnh nhau ở đây khác với tương tác Đơbai-Hucken nói ở trên, liên quan đến việc giữ tính trung hoà điện. Để cho lỗ trống cation trong phức hợp có thể chuyển động cần cung cấp cho nó một năng lượng để phân li phức hợp, do đó năng lượng hoạt hoá trên phần III lớn hơn E_{dc} ở phần II.

Bảng 32 Độ dẫn điện của tinh thể NaCl	
Quá trình	Năng lượng hoạt hoá (eV)
Dịch chuyển ion Na^+ (E_{dc})	0,65 ÷ 0,85
Dịch chuyển ion Cl^-	0,90 ÷ 1,10
Tạo cặp Sôtki	2,18 ÷ 2,38
Phân li cặp lỗ trống	Khoảng 1,3
Phân li cặp lỗ trống cation-ion Mn^{2+}	0,27 ÷ 0,50

Mặc dầu độ dẫn của tinh thể NaCl đã được nhiều tác giả nghiên cứu ở nhiều phòng thí nghiệm khác nhau nhưng các giá trị thu được cũng không phù hợp nhau. Giá trị E_{dc} của Na^+ nằm trong khoảng 0,65 ÷ 0,85 eV (60 ÷ 80 kJ/mol).

**Hình 137**

Dịch chuyển ion Ag^+ giữa các nút

- bằng cách chuyển trực tiếp giữa các nút (1), bằng cách đẩy Ag^+ nằm giữa các nút bình thường ra giữa các nút (2).
- các hướng có thể có của việc đẩy Ag^+ vào vị trí giữa các nút.

b. Tinh thể AgCl

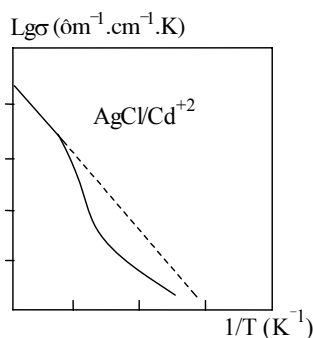
Với clorua bạc thì khuyết tật điển hình là khuyết tật Frenkel. Nghĩa là ion Ag^+ xâm nhập giữa các nút và các lỗ trống cation. Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng Ag^+ giữa các nút (gọi là Ag^+ xâm nhập) linh động hơn lỗ trống Ag^+ . Có hai kiểu cơ chế dịch chuyển Ag^+ giữa các nút.

- Dịch chuyển trực tiếp qua các nút (hình 137a, 1).
- Dịch chuyển gián tiếp bằng cách đẩy một ion Ag^+ ra khỏi nút của nó, rồi ion Ag^+ giữa các nút chiếm vị trí nút đó (hình 137a, 2).

Bằng phương pháp dùng đồng vị phóng xạ Ag^+ rồi xác định con đường dịch chuyển ion bạc đánh dấu đó đã xác định cơ chế gián tiếp hay còn gọi là cơ chế đẩy là đúng.

Cơ chế lỗ trống của sự dịch chuyển ion Na^+ trong tinh thể NaCl và cơ chế đẩy trong tinh thể AgCl khác nhau. Về cơ bản cả hai đều có cấu trúc kiểu NaCl . Trong cơ chế lỗ trống, ion Na^+ dịch chuyển từ đỉnh lập phương sang một đỉnh khác qua vị trí giữa các nút là tâm của lập phương. Còn cơ chế đẩy thì Ag^+ chuyển từ vị trí giữa các nút (tâm của lập phương) tới một vị trí giữa các nút khác (tâm của lập phương bên cạnh) sau khi đẩy một ion Ag^+ ra khỏi đỉnh.

Ảnh hưởng của tạp chất cation, có hoá trị khác nhau đến độ dẫn điện của NaCl và AgCl là khác nhau. Ví dụ có mặt Cd^{2+} trong trường hợp NaCl sẽ làm tăng lỗ trống cation, nhưng trong trường hợp AgCl vì tích số nồng độ Ag^+ giữa các nút và nồng độ lỗ trống cation là không đổi, nên tăng lỗ trống cation thì sẽ giảm Ag^+ giữa các nút, nghĩa là giảm số phân tử linh động do đó sẽ giảm độ dẫn điện (xem hình 138).

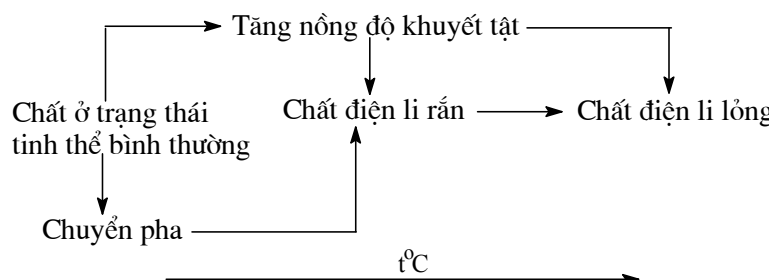
**Hình 138**

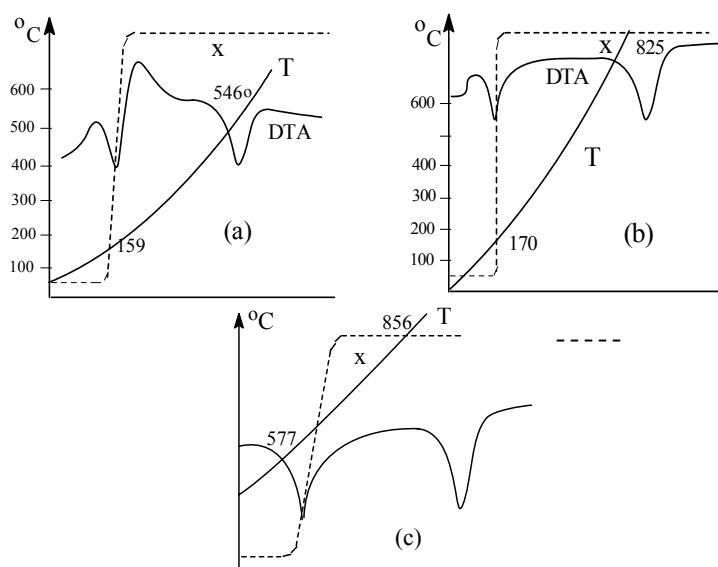
Sự phụ thuộc độ dẫn điện của AgCl (có pha tạp chất Cd^{2+}) vào nhiệt độ

4.1.1.2 Chất điện li rắn

Đa số các chất tinh thể như NaCl, MgO... đều có độ dẫn điện ion thấp vì rằng các ion tuy có dao động nhiệt nhưng thông thường không rời khỏi vị trí nút mạng. Trường hợp ngoại lệ là một số chất rắn mà trong mạng lưới tinh thể có một hợp phần cấu trúc (cation hoặc anion) không bị gắn chặt vào nút mạng lưới có thể chuyển động tự do trong toàn mạng. Những chất như vậy được gọi là chất dẫn điện ion hay chất điện li rắn.

Như vậy, chất điện li rắn chiếm vị trí trung gian về cấu trúc cũng như về tính chất giữa một bên là chất rắn cấu trúc tinh thể bình thường, một bên là chất điện li lỏng. Trong chất rắn có cấu trúc bình thường các ion bị gắn chặt tại các nút mạng không gian, còn các chất điện li lỏng thì các tiểu phân hợp phần không có cấu trúc trật tự gồm các ion chuyển động linh động.



**Hình 139**

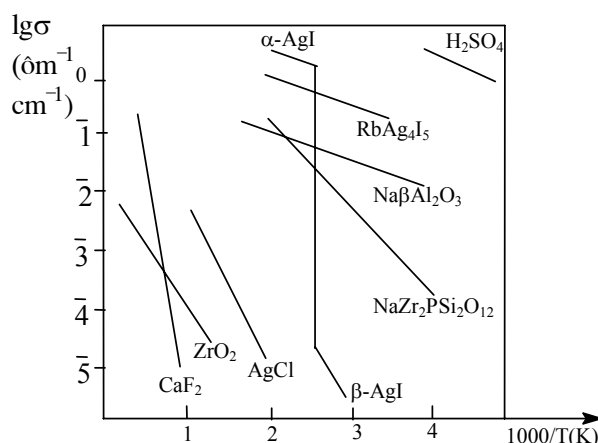
Giản đồ nhiệt AgI (a), Ag_2S (b), Li_2SO_4 (c) Đường độ dẫn điện kí hiệu x

Ở nhiệt độ biến hoá thù hình các ion trong tinh thể của nhiều chất rắn trở nên rất linh động, do đó làm tăng mạnh độ dẫn điện. Giản đồ nhiệt của AgI, Ag_2S , Li_2SO_4 trên hình 139 cho thấy ở các nhiệt độ biến hoá thù hình (với AgI là 159°C , với Ag_2S là 170°C , với Li_2SO_4 là 577°C) đường độ dẫn điện tăng lên một cách đột ngột, đạt giá trị tối đa cho tới nhiệt độ nóng chảy hoàn toàn cũng không tăng nữa.

Độ dẫn điện của chất điện li rắn có thể tăng lên do tăng dần nồng độ khuyết tật ở nhiệt độ cao. Ví dụ ở trên 600°C nồng độ lỗ trống anion lớn đến nỗi làm cho tinh thể ZrO_2 trở thành chất dẫn anion O^{2-} khá tốt. Thực ra lúc này không phải ZrO_2 nguyên chất tuyệt đối mà do sự có mặt của tạp chất có điện tích khác với Zr^{4+} , đó là CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 ...

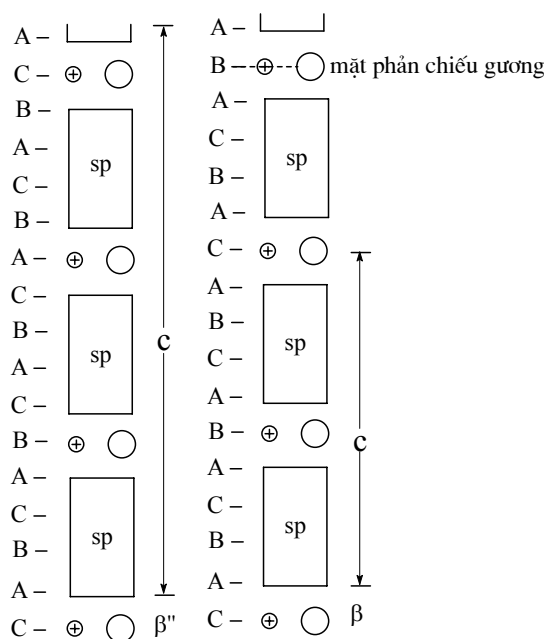
Về lí thuyết cũng như thực nghiệm đã xác định có rất nhiều chất điện li rắn có độ dẫn điện đạt tới $0,1 \div 10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Giá trị này ứng với trạng thái khi phần lớn các ion trong tinh thể đồng thời chuyển động. Nhiều tác giả đề nghị gọi những chất như vậy là những chất dẫn điện siêu ion hay chất dẫn ion nhanh.

Việc phân loại các chất điện li rắn như là chất trung gian giữa các tinh thể ion thông thường và chất điện li lỏng được khẳng định bằng sự so sánh ΔS nóng chảy. Lúc nóng chảy xảy ra sự mất trật tự đồng thời của cation và anion. Đối với các chất một điện tích (hợp chất A^+B^-), ví dụ NaCl có ΔS nóng chảy bằng 24 J/mol.K . Khi chuyển dạng thù hình $\beta \rightarrow \alpha$ của AgI ở 159°C có giá trị ΔS bằng $14,5 \text{ J/mol.K}$ có thể xem như sự giả nóng chảy của phân mạng cation Ag^+ , đến khi nóng chảy AgI thì xảy ra sự mất trật tự của phân mạng I^- , do đó ΔS nóng chảy tất nhiên là bé hơn ΔS nóng chảy của các chất một điện tích khác và chỉ bằng $11,3 \text{ J/mol.K}$. Tổng entropi biến hoá thù hình và entropi nóng chảy gần bằng entropi nóng chảy NaCl . Điều này cũng thấy được ở nhiều florua của kim loại hóa trị 2. Ví dụ PbF_2 , ΔS nóng chảy chỉ bằng $16,4 \text{ J/mol.K}$ trong khi MgF_2 – hợp chất ion điển hình – có độ dẫn điện thấp thì ΔS nóng chảy bằng 35 J/mol.K . Hình như khi đun nóng PbF_2 ban đầu xảy ra sự mất trật tự của F^- (ở trên 500°C), giá trị entropi nóng chảy chỉ ứng với sự mất trật tự của ion Pb^{2+} . Hình 140 trình bày độ dẫn điện riêng của một số chất điện li rắn dưới dạng sự phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình Arrhenius.

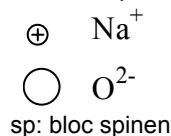


Hình 140
Đồ dẫn điện ion của một số chất đặcđiển li rắn

Dưới đây chúng ta khảo sát một số chất điện li rắn quan trọng.

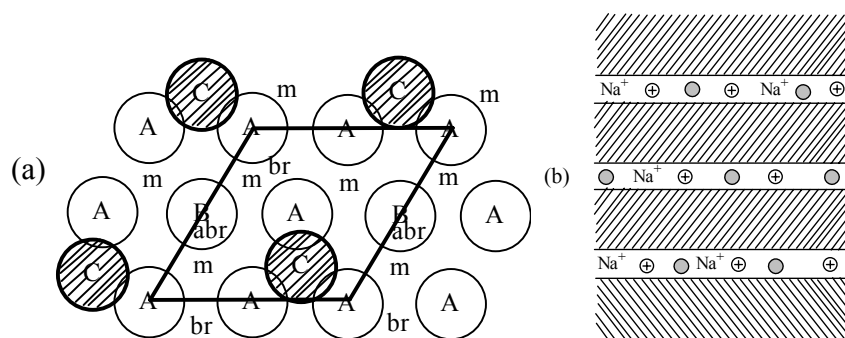
$$a) \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$$


Hình 141
Tính liên tục của các lớp Oxi trong cấu trúc β và β'' -Al₂O₃



Ở chương 1 đã giới thiệu cấu trúc của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ở đây nói về chất điện li rắn ứng với công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$. Tinh thể của loại hợp chất này gồm phân mạng anion O^{2-} có cấu trúc lớp như hình 29, trong đó cứ bốn lớp O^{2-} xếp khít theo kiểu spinen (gọi là bloc sp) lại đến một lớp chỉ có 1/4 số ion O^{2-} , 3/4 số ion còn lại là các khoảng trống. Ion Al^{3+} được phân bố cố định tại các vị trí tứ diện giữa hai lớp O^{2-} xếp khít, ion Na^+ nằm ở lớp có khoảng trống, do đó có thể dịch chuyển dễ dàng dưới ảnh hưởng của điện trường.

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có hai dạng thù hình β và β'' khác nhau ở thứ tự sắp xếp các lớp (hình 141). Dạng β'' chứa hàm lượng kiềm lớn ($n = 5 \div 7$) còn dạng β có n từ 8 ÷ 11. Cả hai dạng đều chứa các bloc tương tự spinen MgAl_2O_4 . Bloc spinen gồm bốn lớp O^{2-} xếp khít luân phiên theo thứ tự ABCA đặc trưng của cấu trúc lập phương. Các bloc sp tách biệt nhau bằng một lớp thiếu oxi (gọi là mặt dẫn), ion Na^+ được định vị trong mặt đó. Tế bào mạng lục phương có các thông số $a = 5,60\text{\AA}$; $c = 22,5\text{\AA}$ (dạng β) và $a = 5,60\text{\AA}$, $c = 33,8\text{\AA}$ (dạng β''), các lớp oxi trực giao với trục c . Tế bào mạng của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có chứa 2 bloc spinen, còn của $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ có chứa 3 bloc spinen.



Hình 142

Mặt dẫn trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) O^{2-} trong lớp dẫn; b) Na^+ chuyển dịch trong lớp dẫn

Cấu trúc spinen ở đây được xem như cấu trúc MgAl_2O_4 chứa khuyết tật, trong spinen MgAl_2O_4 có tỉ lệ ion Mg^{2+} và Al^{3+} là 1 : 2, trong khi đó spinen của β và β'' chỉ có Al^{3+} (nếu không kể đến các ion lạ Li^+ , Mg^{2+}), do đó để cân bằng điện tích trong các bloc spinen phải có chứa các lỗ trống Al^{3+} . Cấu trúc của mặt dẫn trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ là đối tượng nghiên cứu của rất nhiều nhà khoa học, nhưng cho đến nay vẫn còn nhiều chi tiết chưa rõ. Hình 142 biểu diễn lớp đặc đặc của oxi (kí hiệu A, B) nằm ngay sát dưới mặt dẫn. Oxi gạch sọc là của lớp dẫn. Hình vẽ cho thấy lớp này chỉ chiếm 1/4 vị trí có oxi, cứ mỗi oxi C thì có 3 vị trí bỏ trống, kí hiệu m . Trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mặt dẫn là phản xạ gương (xem hình 141) do đó lớp oxi gói ghém đặc đặc ở phía dưới cũng như ở phía trên, nghĩa là trên lớp dẫn C có một lớp oxi nằm đúng các vị trí AB như ở lớp dưới.

Trong $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ mặt dẫn không phải là mặt gương, lớp oxi nằm về hai phía lớp dẫn lệch vị trí nhau.

Ion Na^+ trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể chiếm 3 vị trí khác nhau:

- Vị trí giữa các oxi (m). SFT6
- Vị trí Biversa - Rosa (br). SFT6
- Vị trí đôi Biversa - Rosa (abr).

Kết quả nghiên cứu cấu trúc cho thấy Na^+ chủ yếu ở vị trí br và m , nhưng cách chuyển dịch nào cũng phải đi qua abr . Trong vị trí br cũng như m có kích thước lớn, ion oxi có phối trí 6: (3 oxi ở lớp dưới, 3 oxi ở lớp trên). Độ dài liên kết Na-O trong vị trí này tăng lên ($\approx 2,4\text{\AA}$). Vị trí abr có kích thước bé hơn do hai oxi ở lớp trên và lớp dưới xếp gần nhau. Khoảng cách Na-O chỉ $= 2,3\text{\AA}$. Các cation hoá trị 1 khác nhau trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ đều chiếm vị trí br và m . Trừ trường hợp Ag^+ , Tl^+ lại chiếm vị trí abr . Điều này là do xu hướng tạo thành liên kết cộng hoá trị với đặc trưng số phối trí thấp.

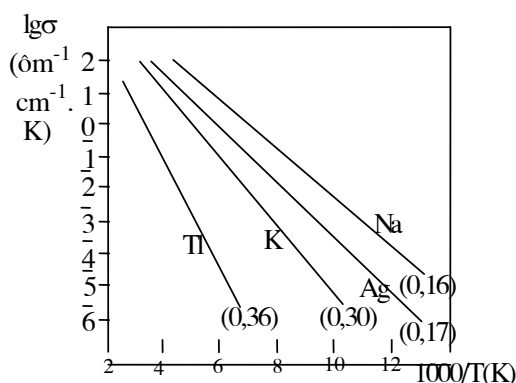
Cả hai pha $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ đều thuộc hợp chất bất hợp thức có thể tồn tại trong một khoảng thành phần. Tuy nhiên, cơ chế của sự phát sinh ra bất hợp thức khác nhau. Thông thường người ta cho rằng cấu trúc lý tưởng của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ứng với công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (hoặc $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$). Tuy nhiên, thực tế $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ chứa natri nhiều hơn thành phần đó. Ban đầu kết quả nghiên cứu cấu trúc $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ của Biversa và Rosa cho thấy mỗi tế bào mạng của $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ chỉ có một ion Na^+ trong mặt dẫn nằm ở vị trí *br*. Sau đó kết quả nghiên cứu với những mẫu có thành phần gần $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ lại thấy rằng mỗi tế bào có chứa 11/3 ion Na^+ phân bố giữa các vị trí *br* và *m*, tính trung hoà điện lúc này đạt được do có bổ sung ion O^{2-} chiếm một số vị trí *m*. Như vậy, so với cấu trúc của các $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ thì $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ giàu kiềm có chứa ion Na^+ xâm nhập.

Trong $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ có hợp chất điển hình là $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,6\text{Al}_2\text{O}_3$. Mỗi tế bào có 1,2/3 ion Na^+ nằm trong mặt dẫn. Điện tích của ion Na^+ bổ sung (2/3) không được bù trừ bằng cách xâm nhập ion O^{2-} vào mặt dẫn mà có lỗ trống Al^{3+} trong bloc spinen.

Việc mô tả cơ chế hình thành pha không hợp thức β và β'' còn phức tạp hơn nữa khi đưa thêm Li_2O , MgO vào. Cả hai oxit này xâm nhập vào bloc spinen và Li^+ , Mg^{2+} thay thế vị trí của Al^{3+} .

+ *Tính dẫn điện và cơ chế tính dẫn điện.*

Chất dẫn điện rắn có cấu trúc $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ thuộc loại chất dẫn hai phương. Các ion kiềm có khả năng chuyển động dọc theo mặt dẫn nhưng không thể đi xuyên qua bloc spinen (xem hình 142b).



Hình 143

Độ dẫn của đơn tinh thể $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ khi thay thế bằng các cation khác nhau
Số liệu trong ngoặc là năng lượng hoạt hoá bằng eV

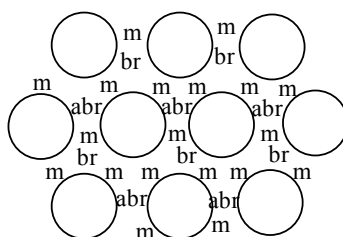
Độ dẫn của $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ lớn hơn độ dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ đến 2 hoặc 3 lần, nhưng trước đây việc điều chế $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ chưa thể tiến hành được, do đó các số liệu độ dẫn điện chỉ khảo sát với $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hình 143 trình bày sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn điện $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ khi thay thế Na^+ bằng cation khác nhau. Giá trị cực đại của độ dẫn, và đồng thời năng lượng cực tiểu của sự hoạt hoá đã xác định được Na^+ , Ag^+ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tăng bán kính ion, độ dẫn kém hẳn đi, vì rằng cation lớn K^+ , Ti^+ khó lòng dịch chuyển dễ dàng trong mặt dẫn. Ion Na^+ và Ag^+ có kích thước thích hợp, trong khi đó Li^+ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (trên hình không có) lại có năng lượng hoạt hoá cao độ và độ dẫn bé hơn so với Na^+ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Ag^+ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Điều này có thể do kích thước Li^+ quá bé, có khả năng phân cực lớn nên không thích hợp nằm trong hốc có số phối trí cao, và bắt buộc phải nằm ép về một trong các lớp oxi phía trên hoặc phía dưới mặt dẫn.

Sự phụ thuộc độ dẫn của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vào nhiệt độ khá phù hợp với phương trình Arrhenius. Cho đến tận 1000°C đường biểu diễn vẫn thẳng và độ dẫn tăng lên tới 10^7 lần. Trong khi độ dẫn điện của tinh thể NaCl (hình 136) chỉ trong khoảng nhiệt độ không lớn mà đường biểu diễn thay đổi hai, ba lần: đó là điều đặc biệt của chất điện li rắn.

Một điều đặc biệt nữa của chất điện li rắn là: khác với các chất dẫn ion như NaCl, AgCl độ dẫn điện của chất điện li rắn có tính chất lặp lại cao, nghĩa là mặc dầu được điều chế bằng phương pháp khác nhau ở các phòng thí nghiệm khác nhau, giá trị độ dẫn điện vẫn không thay đổi đáng kể. Điều này chứng tỏ tính dẫn điện của loại chất này hầu như không phụ thuộc vào sự có mặt của nhiều tạp chất. Ví dụ năng lượng hoạt hóa của tính dẫn $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ thu được của nhiều phòng thí nghiệm khác nhau đều có tính chất lặp lại và bằng $0,16 \pm 0,01$ eV.

Từ kết quả khảo sát tính dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho thấy không thể xem pha rắn này có trạng thái cân bằng của khuyết tật, không thể áp dụng định luật tác dụng khối lượng ở đây. Điều thứ nhất là phương trình xác lập nồng độ khuyết tật Frenken, Sôtki chỉ áp dụng với trường hợp nồng độ khuyết tật rất bé (nhỏ hơn 0,1% vị trí nút là khuyết tật), trong khi đó $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có một lượng lớn (nếu không nói là tất cả) ion Na^+ linh động. Điều thứ hai là độ dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bị ảnh hưởng không đáng kể với sự có mặt của tạp chất. Lượng ion Na^+ linh động, lớn đến nỗi cần phải xem chúng không phải như khuyết tật mà như những nút mạng bình thường của cấu trúc. Ví dụ khi thêm một ít MnCl_2 vào đơn tinh thể NaCl làm tăng độ dẫn một cách đột ngột, nhưng với lượng tạp chất như vậy thì ảnh hưởng không đáng kể tới độ dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cơ chế tính dẫn điện của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể hình dung qua hình 144. Ion Na^+ dịch chuyển theo các vị trí $-br-m-abr-br-m$. Năng lượng hoạt hoá của tính dẫn điện bằng 0,16 eV là tổng hàng rào năng lượng mà Na^+ phải vượt từ vị trí br này tới vị trí br bên cạnh. Kết quả xác định bằng thực nghiệm cũng như từ tính toán cho thấy tính dẫn trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo cơ chế đẩy của cation giữa các nút. Ví dụ tinh thể ban đầu ứng với công thức $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, ion Na^+ chiếm các vị trí br , còn các vị trí m và vị trí abr đều bỏ trống. Ion Na^+ ở vị trí br phải vượt qua một khe nhỏ ở vị trí m để chui vào vị trí abr rồi từ đấy lại đi qua vị trí m để lấy ion Na^+ ở vị trí br bên cạnh...



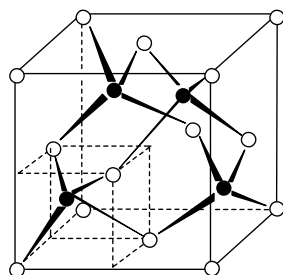
Hình 144
Con đường dẫn trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Một trong các hướng được nghiên cứu hiện nay là tăng độ dẫn của gốm $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Trong đó hướng được lưu ý nhiều là tổng hợp $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ và thêm một lượng nhỏ Li_2O và MgO vào để tăng độ dẫn.

b) AgI và các chất điện li rắn dẫn Ag^+
+ AgI.

Cấu trúc: AgI có 3 dạng thù hình theo nhiệt độ tăng dần là γ , β và α . Trong đó $\gamma\text{-AgI}$ có cấu trúc kiểu blend ZnS (hình 145). Tế bào mạng gồm phân mạng anion kiểu lập phương mặt

tâm của Γ^- , trong khối lập phương đó có chứa 4 cation Ag^+ nằm ở tâm của 4/8 lập phương nhỏ. Số phối trí là 4-4.



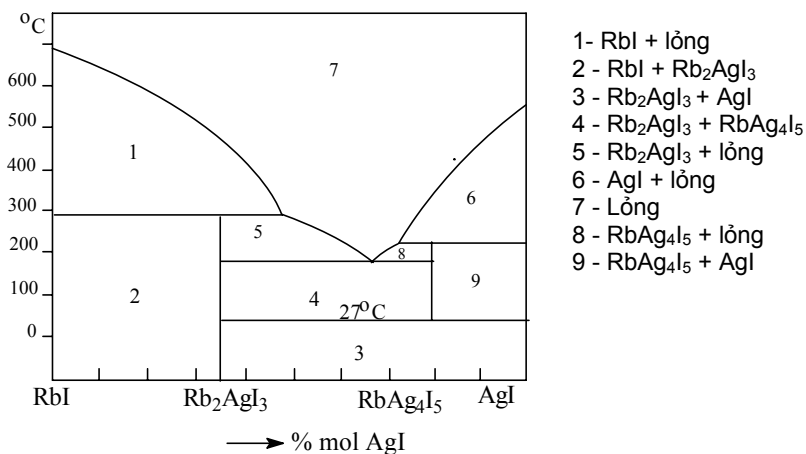
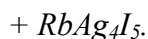
Hình 145

Tế bào mạng kiểu blend

O : Γ^- ; ● : Ag^+

β -AgI có cấu trúc kiểu vuazit (hình 27). Phân mạng anion gồm các ion Γ^- gói ghém chắc đặc lục phương. Cation Ag^+ nằm ở các hốc tứ diện. Số phối trí là 4-4.

α -AgI có phân mạng anion Γ^- kiểu lập phương tâm khối. Mỗi tế bào mạng có 12 hốc tứ diện, nhưng chỉ có 4 cation Ag^+ . Các ion Γ^- thực tế không linh động, trong khi đó ion Ag^+ có thể dịch chuyển tự do từ vị trí hốc tứ diện này đến hốc tứ diện khác như trong chất lỏng. Trạng thái không trật tự của Ag^+ và khả năng chuyển động nhanh của nó xác định bản chất liên kết giữa AgI. Cation Ag^+ do có lớp vỏ ngoài cùng là 4d nên có khả năng phân cực cao và hiệu ứng chắn điện tích hạt nhân không lớn, còn Γ^- thì dễ bị phân cực. Như vậy giữa iốt và bạc có liên kết cộng hoá trị. Khi tham gia dẫn điện, Ag^+ chuyển động tự do từ hốc tứ diện này đến hốc tứ diện khác qua vị trí trung gian có phối trí tam giác (ở vị trí phối trí tam giác này số phối trí của bạc chỉ là 3). Liên kết cộng hoá trị ở các vị trí trung gian này có tác dụng làm bền vững hoá và làm giảm năng lượng hoá của độ dẫn.



Hình 146

Giản đồ trạng thái hệ RbI-AgI

Các ý định làm ổn định pha nhiệt độ cao của α -AgI là hướng chủ yếu trong nghiên cứu của chất dẫn ion AgI. Để thực hiện hướng này người ta đã tiến hành thay thế ion của các phân mạng. Thành tựu đáng kể nhất là thay thế một phần Ag^+ bằng Rb^+ khi tổng hợp RbAg_4I_5 . Về mức độ dẫn ion thì vật liệu này vượt xa tất cả các chất điện li rắn tinh thể khác. Ở nhiệt độ phòng (25°C) độ dẫn của nó là $0,25 \, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, năng lượng hoạt hóa dẫn là 0,07 eV, trong khi đó mức độ dẫn electron cực nhỏ có thể bỏ qua $10^{-9} \, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Hình 146 là giản đồ trạng thái

của hệ AgI-RbI cho thấy tạo thành hai hợp chất nóng chảy không tương hợp là Rb_2AgI_3 và RbAg_4I_5 . Ở dưới 27°C hợp chất RbAg_4I_5 phân huỷ theo phản ứng:



Tuy rằng về động học, phản ứng này xảy ra rất chậm, nhưng nếu có mặt độ ẩm hoặc hơi iốt thì có thể xảy ra với tốc độ rất nhanh. Để có thể xác định độ dẫn của RbAg_4I_5 ở nhiệt độ phòng thì phải làm lạnh rất thận trọng trong khí quyển khô và không có hơi iốt.

Để điều chế RbAg_4I_5 , có thể đun trong chân không một hỗn hợp RbI-AgI theo tỷ lệ mol 1 : 4 đến nhiệt độ nóng chảy (500°C) rồi làm lạnh nhanh đến nhiệt độ phòng. Khi nguội lạnh khối nóng chảy kết tinh tạo thành vật thể rắn đồng nhất bao gồm những tinh thể nhỏ không hoàn chỉnh. Sau khi ủ nhiệt khoảng 165°C trong 10 giờ sẽ tạo thành những tinh thể RbAg_4I_5 hoàn chỉnh. Cũng có thể không cần đưa lên nhiệt độ nóng chảy bằng cách thực hiện phản ứng trực tiếp giữa các pha rắn AgI và RbI trong khoảng $100\div 200^\circ\text{C}$. Phản ứng có thể xảy ra với tốc độ đáng kể khi chuẩn bị hỗn hợp đồng thể của hai chất rắn có độ phân tán thật cao và nén ở áp suất cao.

Cấu trúc RbAg_4I_5 khác với cấu trúc của AgI. Nhưng trong RbAg_4I_5 cũng có sự phân bố thống kê các ion Ag^+ trong các hốc tứ diện của phân mạng anion Γ^- . Cũng như trong cấu trúc của $\alpha\text{-AgI}$, mạng lưới tinh thể của RbAg_4I_5 có số hốc tứ diện rất nhiều so với số cation Ag^+ . Ion Rb^+ bị giữ chặt ở các hốc bát diện của Γ^- . Khác với đường sự phụ thuộc độ dẫn vào nhiệt độ dưới dạng đường thẳng theo phương trình của Arrhenius, đường độ dẫn của RbAg_4I_5 vào nhiệt độ là một đường cong đều đặn.

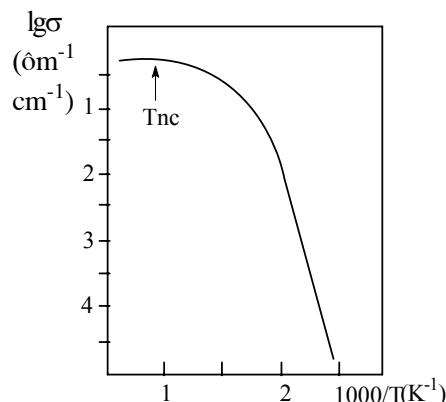
+ *Các chất điện li rắn khác – dẫn xuất của AgI.*

Cấu trúc không trật tự như AgI có thể ổn định đến nhiệt độ thấp bằng cách thay thế các cation có kích thước lớn: NH_4^+ , cation hữu cơ. Ví dụ một số loại hợp chất có độ dẫn khoảng $0,02$ đến $0,2 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ở 25°C như $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+\text{Ag}_5\text{I}_6$ và $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$. Cũng có thể thay thế một phần Γ^- để cho những pha có độ dẫn ion cao như Ag_3SI , $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$. Đặc biệt hợp chất $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ khá bền nhiệt và không bị ảnh hưởng của độ ẩm cũng như hơi iốt.

Một hướng lý thú là tổng hợp các chất điện li rắn dạng thuỷ tinh bằng cách tôi nhanh đến nhiệt độ phòng các hỗn hợp nóng chảy gồm AgI với một trong các hỗn hợp sau: Ag_2SeO_4 , Ag_3AsO_4 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

c) *Chất dẫn anion halogen*

Ví dụ PbF_2 có cấu trúc kiểu florit ở nhiệt độ phòng là tinh thể ion điển hình có độ dẫn ion rất bé, nhưng ở trên 500°C có độ dẫn ion đạt tới $5 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Điều đặc biệt đáng quan tâm là đường độ dẫn phụ thuộc vào nhiệt độ không thay đổi đột ngột do thay đổi cấu trúc tinh thể như trường hợp AgI (hình 139) mà tăng đều đạt tới giá trị cực đại ở 500°C , trên nhiệt độ đó tăng không đáng kể nữa, còn khi nóng chảy, thậm chí độ dẫn còn hơi giảm (822°C). Tương tự PbF_2 , hợp chất SrCl_2 có độ dẫn ion cao ở 700°C cho tới nhiệt độ nóng chảy (873°C). Còn CaF_2 chỉ đến nhiệt độ nóng chảy (1418°C) mới đạt độ dẫn ion đáng kể. Cơ chế độ dẫn ion của các halogenua có cấu trúc florit hiện nay chưa rõ. Ở đây cần quan tâm trong cấu trúc florit là khoảng trống của tâm tế bào được bao quanh bằng 6 ion Ca^{2+} và 8 ion F^- có kích thước khá lớn, phải chăng điều này thuận lợi cho sự chuyển dịch ion.



Hình 147
Độ dẫn của PbF_2

d) Chất dẫn anion O^{2-}

ZrO_2 ở nhiệt độ cao có dạng thù hình lập phương kiểu florit, dạng này có thể tồn tại bền ở nhiệt độ phòng tạo dung dịch rắn với CaO , Y_2O_3 v.v... Oxit zirconium được bền hoá như vậy ở nhiệt độ cao có tính dẫn ion O^{2-} . Có thể điều này do tích lũy nhiều lỗ trống O^{2-} khi tạo dung dịch rắn với ion dương thiếu điện tích. Thành phần dung dịch rắn có thể viết $(\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{2-x}$ với $0,1 < x < 0,2$. Nghĩa là cứ đưa vào một ion Ca^{2+} thì làm xuất hiện một lỗ trống O^{2-} .

Độ dẫn của ZrO_2 khi bền hoá bằng 15% mol CaO , ở 1000°C là $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ và năng lượng hoạt hoá dẫn bằng 1,3 eV. Vật liệu này ở nhiệt độ thấp có độ dẫn ion rất bé.

4.1.1.3 Vấn đề nghiên cứu tìm kiếm các chất điện li rắn mới

Có thể tóm tắt các điều kiện cơ bản đối với chất điện li rắn là:

1. Có nồng độ ion linh động cao (nghĩa là giá trị n trong phương trình $\sigma = n \cdot e \cdot m$ phải lớn).
2. Có nhiều vị trí còn để trống cho ion linh động.
3. Năng lượng của vị trí đã bị chiếm và của vị trí còn bỏ trống không khác nhau lắm, hàng rào hoạt hóa nhỏ khi chuyển ion từ vị trí này đến vị trí khác bên cạnh. Sự có mặt một số lớn vị trí bỏ trống có thể là vô ích nếu như ion vận chuyển không thể rơi vào đó vì năng lượng hoạt hoá cao.
4. Có mặt các kênh, rãnh mở để dịch chuyển các ion linh động trong cấu trúc.
5. Phân mạng anion dễ bị phân cực.

Trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ và ZrO_2 đã bền vững hoá, đáp ứng 4 điều kiện đầu còn trong chất dẫn Ag^+ thoả mãn cả 5 điều kiện.

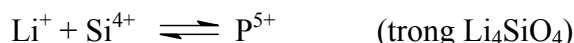
Các vật liệu mà tính dẫn ion thấp vì còn thiếu một trong các điều kiện trên. Ví dụ nhiều silicat có cấu trúc khung nhưng độ linh động của cation trong đó kém vì hàng rào năng lượng quá cao.

Việc tìm kiếm chất điện li rắn mới cho phép phát hiện được một số hợp chất có cấu trúc khung và độ linh động cao của cation. Một trong các hợp chất khá lí thú là $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ do các tác giả Hong, Kafalac, Gudenaph tìm ra và đề nghị gọi là NASICON (từ tiếng Anh Na^+ Superionic Conductor). Cấu trúc khung của NASICON gồm các bát diện ZrO_6 và các tứ diện $(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ tổ hợp với nhau qua đỉnh. Trong cấu trúc đó có một hệ thống rãnh tạo thành lưới

không gian, trong các rãnh có chứa Na^+ linh động. Độ dẫn Na^+ của NASICON cũng tương đương với $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

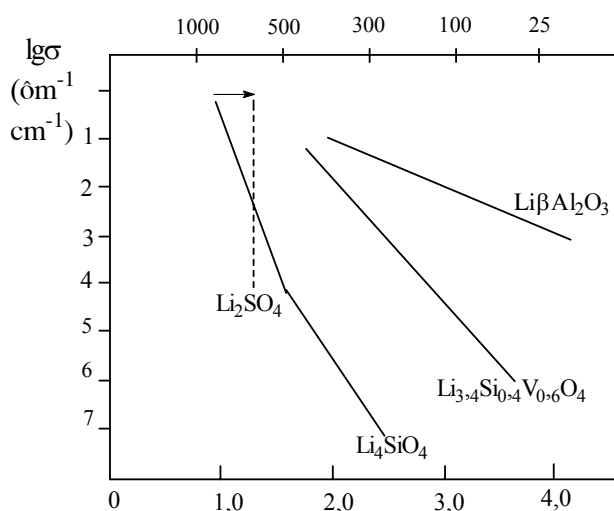
Zeolit có cấu trúc khung và các hốc trống với đường kính lớn cũng có thể làm chất điện li rắn. Tuy nhiên thực tế độ dẫn ion thấp. Các cation nằm trong cấu trúc zeolit thường bị hydrat hoá và dễ trao đổi nhưng độ linh động không cao. Khi khử hydrat của zeolit có thể làm cho các rãnh trở nên quá rộng dẫn đến việc các cation nẹp vào các vách rãnh, tương tự như $\text{Li}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, do kích thước quá bé của Li^+ nên chúng nẹp vào các vách rãnh làm cho độ dẫn của $\text{Li}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bé hơn nhiều so với độ dẫn của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nhu cầu vật liệu có độ dẫn Li^+ khá lớn do nguồn điện với dương cực liti có sức điện động cao hơn nguồn điện tương tự nhưng dương cực là Na^+ . Li_2SO_4 có nhiệt độ chuyển pha ở 572°C , độ dẫn Li^+ của pha nhiệt độ cao có giá trị khoảng $1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ nhưng ở nhiệt độ thấp độ dẫn giảm hẳn. Việc nghiên cứu thêm tạp chất để làm ổn định pha nhiệt độ cao cũng chỉ hạ đến 400°C . Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 có độ dẫn Li^+ trung bình (khoảng $10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) cấu trúc của các chất này là chất nền thuận lợi để thêm các phụ gia khác nhau. Các hợp chất này gồm các tứ diện riêng lẻ SiO_4 và GeO_4 tạo thành các mạng lưới gồm khoảng trống đa diện có mặt chung, Li^+ nằm trong đó. Có thể tiến hành các phản ứng thay thế.



Sự thay thế như vậy có tác dụng làm tăng độ dẫn ion của chất nền lên vài bậc ở khoảng nhiệt độ không cao lắm ($20\div 30^\circ\text{C}$). Chất dẫn tốt nhất trong khoảng nhiệt độ trung bình là $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ (gọi là LISICON) ở 300°C có $\sigma = 10^{-1} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Chất dẫn ở nhiệt độ phòng thì có $\text{Li}_{3,5}\text{V}_{0,5}\text{GeO}_{0,5}\text{O}_4$ có $\sigma = 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Một phát hiện bất thường khi nghiên cứu hỗn hợp LiI và Al_2O_3 . Trong hỗn hợp này không có dấu hiệu gì chứng tỏ có phản ứng hoá học nhưng độ dẫn của hỗn hợp đồng phân tử gam cao hơn vài bậc so với độ dẫn của LiI nguyên chất (Al_2O_3 nguyên chất là chất cách điện) và bằng $10^{-5} \text{ } \Omega^{-1}$. Nguyên nhân của hiện tượng này chưa được giải thích nhưng có thể có liên quan đến tính dẫn bề mặt dọc theo biên giới các hạt LiI và Al_2O_3 .



Hình 148
Độ dẫn của vài chất dẫn Li^+

Có nhiều công trình nghiên cứu tìm kiếm chất dẫn proton. Hiện đã biết được có hai chất là $\text{H}_3\text{O}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ và axit uranin photphat $\text{HUO}_2\text{PO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ ở 25°C có độ dẫn $\approx 4.10^{-2} \text{ } \Omega\text{m}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

4.1.1.4 Ứng dụng chất điện li rắn

1) Nguyên lí làm việc của pin điện hoá bằng chất điện li rắn

Trên cơ sở chất điện li rắn có thể chế tạo được các loại pin điện hoá dùng để giải quyết các nhiệm vụ khoa học kĩ thuật khác nhau, chính điều này là nguyên nhân thúc đẩy việc nghiên cứu các loại vật liệu có độ dẫn ion. Hình 149 trình bày sơ đồ một pin điện hoá làm bằng chất điện li rắn.

A_1 và A_2 là không gian điện cực có thể là pha lỏng, pha rắn, hoặc pha khí với bản chất hoá học giống nhau hoặc khác nhau. Ví dụ A_1 và A_2 đều là oxi nhưng với áp suất riêng phần khác nhau, hoặc A_1 là natri, A_2 là lưu huỳnh.



Sức điện động (SĐĐ) phát sinh ra trong pin được tính theo phương trình Nestor:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxi hoá}]}{[\text{khử}]} \quad (40)$$

Tại mỗi biên giới điện cực chất điện li thiết lập một thế oxi hoá - khử. Ví dụ trên anôt có quá trình oxi hoá $\text{M} = \text{M}^+ + e$.

Ứng với thế oxi hoá khử:

$$E_1 = E_{\text{M}/\text{M}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^+]}{[\text{M}]}$$

trong đó $E_{\text{M}/\text{M}^+}^0$ là thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của phản ứng đó, $[\text{M}^+]$ và $[\text{M}]$ là nồng độ các tiểu phân, F là hằng số Faraday (96500 C). Ion M^+ phát sinh ra ở anôt chuyển động qua chất điện li rắn sang phản ứng với anion X^- bên catôt là sản phẩm của phản ứng $\text{X} + e = \text{X}^-$ ứng với thế oxi hoá khử:

$$E_2 = E_{\text{X}/\text{X}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{X}]}{[\text{X}^-]}$$

Tổng đại số E_1 và E_2 là sức điện động (SĐĐ) của mạch, liên quan đến giá trị thế đẳng áp ΔG của phản ứng xảy ra trong pin $\text{X} + \text{M} \rightarrow \text{MX}$ theo hệ thức:

$$\Delta G = - nEF \quad (41)$$

Pin điện hoá với chất điện li rắn có thể áp dụng để nghiên cứu nhiệt động học để xác định giá trị ΔG của nhiều phản ứng trong pha rắn. Ví dụ pin $\text{Ag}_{(r)} \mid \text{AgI}_{(r)} \mid \text{Ag}_2\text{S}_{(r)}, \text{S}_{\text{lỏng}}, \text{C}_{(r)}$ đã được sử dụng để xác định giá trị ΔG của phản ứng xảy ra trong pin $2\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$. Vì Ag và S đều ở trạng thái tiêu chuẩn nên $\Delta G_{\text{Ag}_2\text{S}}^\circ = -2EF$.

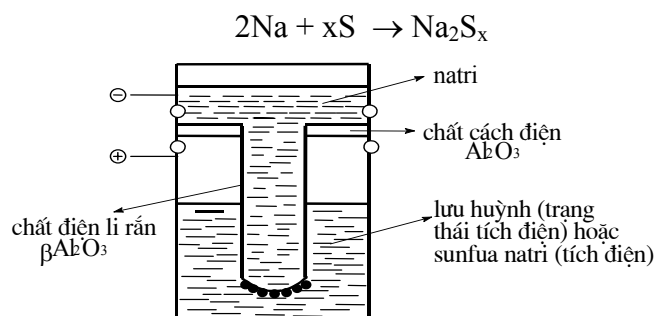
Bằng thực nghiệm xác định được sự phụ thuộc của sức điện động (SĐĐ) vào nhiệt độ ta có thể tính được entropi, entanpi của phản ứng.

2) Chế tạo các nguồn điện

Trên cơ sở chất điện li rắn có thể chế tạo ra các nguồn điện. Trong các pin sử dụng chất điện li rắn quan trọng đối với kỹ thuật có lẽ là pin S – Na trong đó sử dụng chất điện li rắn là $\text{Na}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Đây là loại acquy có điện dung riêng lớn (tính theo đơn vị khối lượng) và có công suất cao.

Acquy lưu huỳnh – natri đầu tiên được dùng cho xe điện và hệ thống cân bằng công suất ở các nhà máy điện, hiện nay ở nhiều nước đã tiến hành cải tiến hoàn thiện loại acquy này. Đây là loại acquy khá đơn giản, có thể mô tả như trên hình 150.

Chất điện li rắn $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ngăn cách natri lỏng (anôt) và lưu huỳnh lỏng (catôt). Chất điện li rắn được làm thành một ống rỗng bịt kín một đầu, phía trong chứa natri lỏng, phía ngoài là lưu huỳnh lỏng (có thể đặt ngược lại). Vì lưu huỳnh lỏng là chất có liên kết cộng hoá trị không dẫn điện nên catôt được chế tạo bằng phốt graphit tẩm lưu huỳnh. Vỏ ngoài của acquy làm bằng thép không rỉ đóng vai trò cực góp. Khi phóng điện trong pin xảy ra phản ứng:

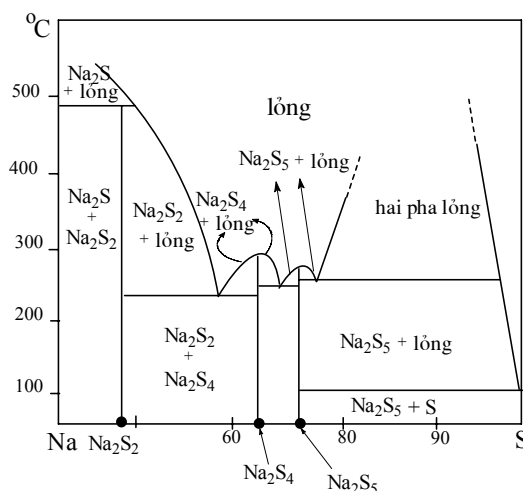


Hình 150
Pin lưu huỳnh – natri với chất điện li rắn $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Phản ứng: $2\text{Na} + 5\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_5$ (2,08 V)

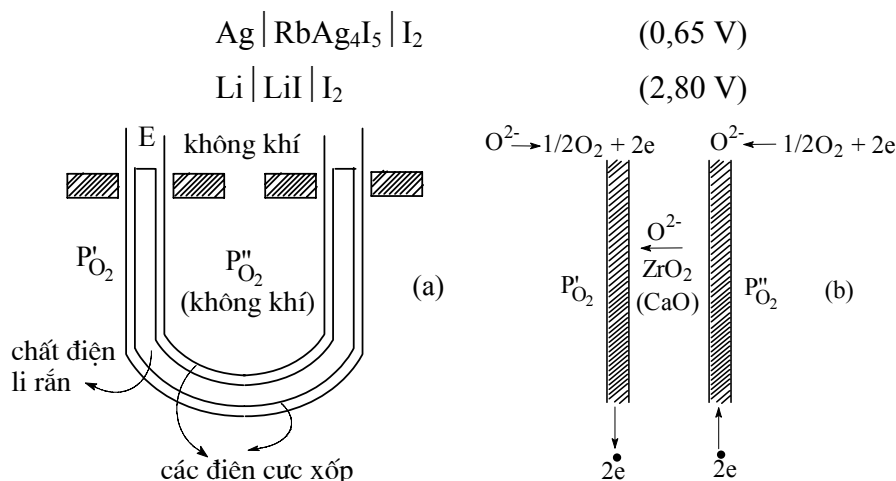
Ở giai đoạn đầu phóng điện x có giá trị bằng 5, ứng với công thức sunfua giàu lưu huỳnh nhất Na_2S_5 . Theo quá trình phóng điện giá trị x giảm. Hình 151 là giản đồ trạng thái của hệ Na – S.

Pin này vận hành ở $300 \div 350^\circ\text{C}$. Giản đồ cho thấy đó là ngưỡng nhiệt độ thấp nhất để giữ trạng thái lỏng của sản phẩm phóng điện (các hợp chất sunfua natri) trong một khoảng thành phần khá rộng. Trong quá trình phóng điện giá trị $x \leq 3$ (ứng với 60% S, 40% Na) thì có khả năng bắt đầu xuất hiện tinh thể Na_2S_2 , nếu phóng điện tiếp sẽ làm khối catôt hoá rắn dần. Điện áp cực đại khi làm việc ở 300°C đạt 2,08 V. Khi phóng điện đạt giá trị $x = 3$ điện áp giảm đến 1,8 V. Giá trị lý thuyết về điện dung của acquy này đạt 750 W.giờ/kg nhưng trên thực tế chỉ đạt được $100 \div 200$ W.giờ/kg.



Hình 151
Giản đồ trạng thái hệ Na – S

Các loại pin làm bằng chất điện li rắn khác có ưu việt là tạo được nguồn điện với kích thước rất bé. Các nguồn điện này được sử dụng để cung cấp cho đồng hồ điện tử và một số thiết bị cho mục đích quân sự. Trong số các hệ điện hoá làm việc tốt đối với mục đích này thường sử dụng hai loại pin sau:



Hình 152
Pin nồng độ oxy với chất điện ly rắn bằng đioxit zirconi ổn định

Thường người ta sử dụng các phức của iốt như $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ hoặc phức có chứa anion poliiotit và phức chuyển dịch điện tích (poli-2-vinyl pyridin) để thay thế iốt. Pin $\text{Li} | \text{I}_2$ rất thuận tiện để sử dụng trong cardiostimulator ở 37°C , mật độ dòng $1 \div 10 \text{ microampe/cm}^2$, năng lượng riêng đạt $0,8 \text{ W.giờ/cm}^3$ có thể sử dụng trên 10 năm.

3) Các cảm biến và pin nồng độ oxy

Pin điện hoá với chất điện li rắn có thể sử dụng đo áp suất riêng phần của khí hoặc nồng độ khí tan trong các chất lỏng.

Hình 152 trình bày sơ đồ một pin nồng độ bằng chất điện li rắn là $\text{ZrO}_2 (\text{CaO})$. Thiết bị gồm một ống bịt kín ở dưới, trong ống có khí đã biết áp suất riêng phần oxy (ví dụ không khí). Bên ngoài vỏ ống được phủ bằng kim loại xốp dùng làm điện cực và có thể cho oxy khuếch

tán ra vào. Hình 152b là sơ đồ dịch chuyển ion oxi qua chất điện li rắn và các phản ứng điện cực xảy ra khi $P'_{O_2} < P''_{O_2}$. SĐĐ của pin liên quan đến thương số áp suất của oxi.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (42)$$

Vì rằng ZrO_2 đã ổn định bằng CaO có độ dẫn ion tốt chỉ ở nhiệt độ cao nên loại pin này có khả năng làm việc trong khoảng nhiệt độ $500 \div 1000^\circ C$, lúc đó có thể đo được áp suất riêng phần của oxi tới 10^{-16} atm. Chất điện li rắn trên cơ sở ThO_2 đã ổn định có thể đo được áp suất riêng phần của oxi bé hơn nữa. Pin nồng độ oxi cũng tương tự như loại đầu dò ZrO_2 (CaO) có nhiều ứng dụng rộng rãi, đặc biệt trong phân tích khí thải, đo lường sự hấp thụ oxi khi thở, nghiên cứu những cân bằng khí và oxit kim loại (CO/CO_2 , H_2/H_2O) và đo hoạt độ của oxi hoà tan trong kim loại nóng chảy.

4) Pin nhiên liệu

Oxit zirconi ổn định làm dưới dạng hình ống hoặc dạng đĩa được sử dụng trong cấu tạo pin nhiên liệu làm việc ở nhiệt độ cao. Trong đó có một không gian điện cực chứa oxi hoặc không khí, còn không gian điện cực kia chứa khí cháy, ví dụ H_2 hoặc CO . Bên ngoài chất điện li rắn ở đây cũng phủ các điện cực kim loại xốp. Trên bề mặt các điện cực đó xảy ra các phản ứng:



Ưu việt của pin nhiên liệu là không bao giờ có sự phân cực hoá điện cực và có thể cung cấp mật độ dòng cao ($0,5 \text{ A/cm}^2$), năng lượng riêng cao ($0,5 \text{ W/cm}^2$). Tuy nhiên, khi sử dụng các pin nhiên liệu cần quan sát chế độ hâm nóng chậm chạp đến nhiệt độ làm việc. Về cấu trúc đang đòi hỏi phải giải quyết nhiều vấn đề. Quá trình xảy ra trong pin nhiên liệu là thuận nghịch: thay đổi hướng của dòng lại có thể phân hủy hơi nước thành oxi và hidro. Sự điện phân ở nhiệt độ cao như thế có thể sử dụng để tích trữ điện năng dưới dạng hoá học. Trong những trường hợp khác có thể sử dụng phản ứng loại này để đẩy oxi ra khỏi CO_2 để sử dụng trong các con tàu vũ trụ hoặc đuổi oxi ra khỏi kim loại lỏng...

4.1.2 Chất dẫn electron

Các vật liệu dẫn điện với chất mang điện tích là electron gồm kim loại, chất bán dẫn (nếu tính đến độ dẫn rất bé của chất điện môi thì có thể xếp cả chất điện môi vào loại này). Nhưng ở phần sau sẽ thấy khi giải thích cơ chế dẫn điện của chất bán dẫn người ta phân thành chất bán dẫn loại n (dẫn electron) và bán dẫn loại p (dẫn lỗ trống dương). Chất bán dẫn loại n thì không phải bàn cãi nữa vì chất mang điện ở đây là electron, còn chất bán dẫn loại p về thực chất cũng do sự dịch chuyển electron theo chiều ngược lại. Do đó ở đây chúng ta xếp vào loại vật liệu dẫn electron.

Trong bảng 31 chúng ta đã thấy, dựa vào độ dẫn điện σ người ta quy ước gọi chất dẫn điện kim loại là chất có độ dẫn cao ($\sigma = 10^2 \div 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), chất điện môi (hay còn gọi là chất cách điện) là chất có độ dẫn rất bé ($< 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), chất bán dẫn có giá trị độ dẫn trung gian (khoảng $10^{-5} \div 10^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Điểm khác nhau cơ bản trong cơ chế dẫn điện của loại vật liệu này là sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nhiệt độ. Chất bán dẫn cũng như chất điện môi có độ dẫn điện tăng khi tăng

hiệt độ, trong khi kim loại thì độ dẫn điện giảm khi tăng nhiệt độ. Vì rằng độ dẫn điện được xác định theo hệ thức (33) $\sigma = n.e.\mu$. Do đó sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nhiệt độ được quyết định bởi sự phụ thuộc của ba thông số n , e , μ , vào nhiệt độ. Với tất cả các chất dẫn electron thì e là giá trị không đổi và không phụ thuộc vào T . Do đó chỉ cần xét đến sự phụ thuộc vào T của n và μ . Nói chung, khi tăng nhiệt độ thì độ linh động của chất mang điện μ giảm vì tăng cường độ va chạm giữa electron với phonon (do sự tán xạ electron trong hệ nút giao động của mạng lưới tinh thể). Bởi vậy, sự khác nhau giữa kim loại và chất bán dẫn chủ yếu liên quan đến sự phụ thuộc n vào nhiệt độ.

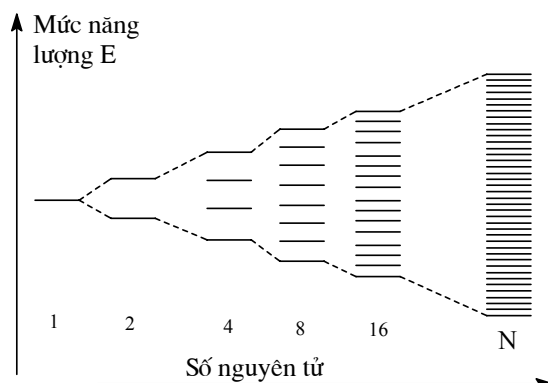
Kim loại có nồng độ chất dẫn điện rất lớn và không thay đổi khi thay đổi nhiệt độ T . Đại lượng duy nhất làm thay đổi σ chỉ là μ . Vì μ giảm khi tăng nhiệt độ nên σ của kim loại giảm khi tăng nhiệt độ. Với chất bán dẫn và chất điện môi thì khi tăng nhiệt độ n tăng rất nhanh theo cấp số lũy thừa, do đó tuy μ có hơi giảm nhưng σ vẫn tăng nhanh.

Với ý nghĩa này chất điện môi có thể xem như là trường hợp giới hạn, vì rằng ở nhiệt độ thấp giá trị n rất bé. Ở nhiệt độ cao n tăng lên làm cho độ dẫn điện của một số chất điện môi có thể đạt giá trị dẫn điện của chất bán dẫn, ngược lại ở nhiệt độ thấp một số chất bán dẫn có thể trở thành chất điện môi.

Trong phần này chúng ta khảo sát các chất bán dẫn.

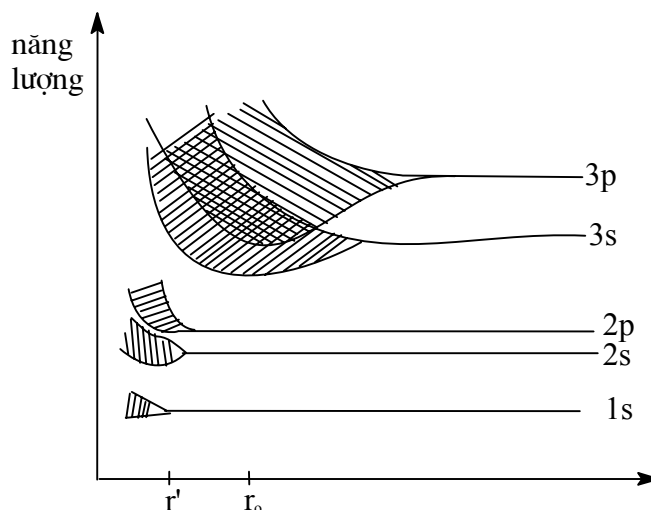
4.1.2.1 Thuyết vùng năng lượng của vật liệu rắn

Theo phương pháp obitan phân tử chúng ta có thể hình dung sự tạo thành các vùng năng lượng trong mạng lưới tinh thể như sau: ở các nguyên tử riêng lẻ (khi chúng ở xa nhau như trong pha khí) thì electron chiếm các mức năng lượng hoàn toàn xác định. Sự chênh lệch giữa hai mức năng lượng E_1 và E_2 ứng với một bức xạ có tần số xác định trong vạch quang phổ $E_2 - E_1 = h\nu$ (trong đó h là hằng số Plank, ν là tần số bức xạ). Khi các nguyên tử dịch lại gần nhau như trong mạng lưới tinh thể thì các obitan nguyên tử sẽ bị phân tách ra. Ví dụ tổ hợp 2 obitan nguyên tử $1s$ tạo thành hai obitan phân tử σ_{1k} và σ_{p1k} với năng lượng khác nhau là $E_{1k} < E_s < E_{p1k}$. Nếu tổ hợp n nguyên tử sẽ tạo thành N mức năng lượng khác nhau của N obitan phân tử. Ví dụ với 1 cm^3 kim loại thì giá trị N đạt tới khoảng 10^{22} đến 10^{23} nguyên tử. Do đó N mức năng lượng này tạo thành một vùng năng lượng liên tục. Sự sai khác của các mức năng lượng trong vùng này chỉ khoảng 10^{-22} eV . Theo nguyên lý Paoli thì mỗi obitan phân tử cũng như obitan nguyên tử chỉ có tối đa hai electron. Do đó số electron cực đại trong các vùng năng lượng tạo thành khi tổ hợp các obitan nguyên tử s , p , d , f sẽ là $2N$ (vùng s), $6N$ (vùng p), $10N$ (vùng d), $14N$ (vùng f). Vùng năng lượng đã được lấp đầy các electron, gọi là vùng hoá trị, các electron ở đây giữ vai trò liên kết trong mạng lưới tinh thể. Vùng năng lượng còn để trống (cao hơn vùng hoá trị) gọi là vùng dẫn. Nếu trong vùng này có mặt electron thì chính những electron này sẽ là chất mang điện tích trong quá trình dẫn điện. Tùy thuộc vào cấu trúc nguyên tử và mức độ đối xứng của tinh thể mà vùng hoá trị và vùng dẫn có thể xen phủ nhau (hình 154), hoặc không xen phủ nhau (hình 155). Trong trường hợp không xen phủ nhau thì vùng hoá trị và vùng dẫn cách nhau một khoảng năng lượng gọi là vùng cấm E_g . Tùy theo giá trị vùng cấm người ta phân ra thành các chất cách điện ($E_g > 3\text{eV}$), chất bán dẫn ($E_g < 3\text{eV}$). Chất dẫn điện kim loại thì không có vùng cấm ($E_g = 0$).

**Hình 153**

Sự hình thành vùng năng lượng khi các nguyên tử dịch lại gần nhau trong mạng lưới tinh thể

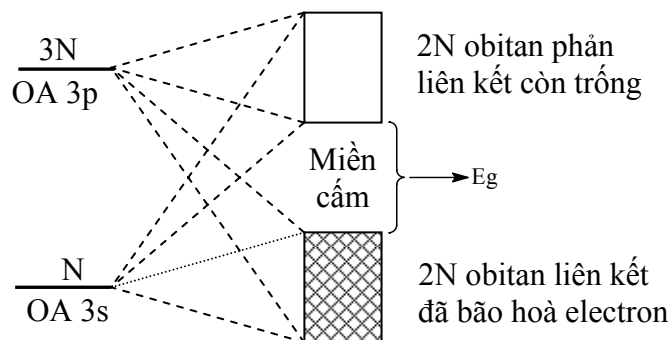
Ví dụ hình 154 trình bày sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của kim loại natri. Trên hình vẽ cho thấy độ rộng của các vùng năng lượng phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử natri trong mạng lưới tinh thể. Ở khoảng cách r_0 (giá trị đo được bằng thực nghiệm), các obitan 3s và 3p của các nguyên tử cạnh nhau trong tinh thể xen phủ vào nhau tạo thành một vùng năng lượng liên tục khá rộng. Ở khoảng cách đó các obitan 1s, 2s, 2p của các nguyên tử cạnh nhau không xen phủ vào nhau mà vẫn định vị ở các mức năng lượng hoàn toàn xác định thuộc về từng nguyên tử riêng rẽ. Điều này có ý nghĩa rằng trong tinh thể natri, electron 3s được chuyển động trong vùng năng lượng liên tục (vùng xen phủ 3s và 3p) trong toàn bộ tinh thể. Còn các electron 1s, 2s, 2p thì định vị hoàn toàn phụ thuộc về từng nguyên tử tại các nút mạng. Nếu như tưởng tượng khi nén tinh thể natri với một áp lực lớn để cho khoảng cách giữa các nguyên tử dịch gần lại đến vị trí r' thì các obitan 2s và 2p sẽ xen phủ với nhau tạo thành vùng năng lượng liên tục (vùng 2s và 2p) và lúc đó các electron này không định vị nữa mà có thể chuyển động trong khắp mạng lưới, nghĩa là tham gia vào liên kết, nhưng ở khoảng cách giả thiết đó các electron 1s vẫn định vị ở mức độ hoàn toàn xác định thuộc về từng nguyên tử riêng biệt. Giả thiết này cũng có thể đặt ra đối với việc nén các đơn chất khác. Ví dụ từ sự tính toán cho thấy khi nén với áp lực 10^6 atm có thể tạo thành hydro kim loại.

**Hình 154**

Ảnh hưởng của khoảng cách giữa các nguyên tử lên vị trí các mức năng lượng và vùng năng lượng trong tinh thể natri kim loại

Cấu trúc vùng năng lượng của các nguyên tố thuộc phân nhóm chính nhóm IV trong bảng hệ thống tuần hoàn được mô tả theo cách khác. Trong khi natri kim loại có mạng lưới lập

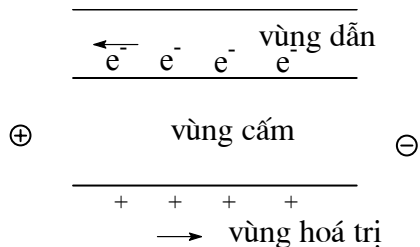
phương tâm khối (số phối trí là 8) thì C, Si, Ge, Sn (xám) có mạng lưới tinh thể kiểu kim cương, mỗi nguyên tử đều nằm ở vị trí tâm của tứ diện nghĩa là được bao quanh bởi 4 nguyên tử khác.



Hình 155

Mô hình vùng năng lượng trong tinh thể silic

Ví dụ Si có cấu hình electron của lớp vỏ ngoài cùng là $3s^2 3p^2$. Bốn electron này đều nằm trên obitan nguyên tử lai hoá sp^3 . Khi các nguyên tử Si gần lại nhau trong mạng lưới tinh thể thì một obitan nguyên tử lai hoá sp^3 của nguyên tử này tổ hợp với obitan nguyên tử lai hoá sp^3 của nguyên tử bên cạnh để tạo thành hai obitan phân tử: obitan liên kết σ (có năng lượng thấp hơn năng lượng của obitan nguyên tử lai hoá sp^3) và obitan phản liên kết σ^* (có năng lượng cao hơn năng lượng của obitan nguyên tử lai hoá sp^3). Hai vùng năng lượng: vùng gồm các obitan liên kết (vùng hoá trị) và vùng gồm các obitan phản liên kết (vùng dẫn) cách nhau một khoảng năng lượng (gọi là vùng cấm). Đối với tinh thể Si thì vùng hoá trị đã được lấp đầy electron, vùng dẫn còn để trống. Độ rộng của vùng cấm có giá trị 1,1 eV.



Hình 156

Hướng chuyển dịch của chất mang điện trong bán dẫn

Bảng 33 Độ rộng vùng cấm của các nguyên tố nhóm IV				
Nguyên tố	Kiểu mạng lưới	SPT	Độ rộng vùng cấm (eV)	Đặc tính
Cacbon (C)	Kim cương	4	6,0	Cách điện
Silic (Si)	Kim cương	4	1,1	Bán dẫn
Gecmani (Ge)	Kim cương	4	0,7	Bán dẫn
Thiếc xám (Sn)	Kim cương	4	0,1	Bán dẫn
Thiếc trắng (Sn)	Tứ phương	6	0	Kim loại
Chì (Pb)	Lập phương mặt tâm	12	0	Kim loại

Dưới tác dụng kích thích bên ngoài (nhiệt độ, ánh sáng,...) electron ở vùng hoá trị có thể nhận được năng lượng để nhảy sang vùng dẫn. Khi nằm trong điện trường, electron trong vùng dẫn chuyển động về điện cực dương, còn vùng hoá trị ở điểm có một electron đã nhảy sang vùng dẫn sẽ trở thành lỗ trống dương. Do tác dụng của điện trường ngoài, electron của

nút mạng bên cạnh về phía cực âm nhảy sang lỗ trống dương. Do đó dòng điện chuyển dịch trong vùng hoá trị có thể dùng như các lỗ trống dương chuyển dịch về phía điện cực âm (hình 156).

4.1.2.2 Các loại chất bán dẫn

Chất bán dẫn có thể phân thành hai loại:

a) *Chất bán dẫn là nguyên tố nguyên chất* như Si, Ge, thiếc xám. Các chất bán dẫn loại này có số electron trong vùng dẫn hoàn toàn xác định bởi độ rộng của vùng cấm và nhiệt độ. Nếu gọi n_E là lượng tương đối electron có năng lượng E, năng lượng Fermi-Dirac ta có:

$$n_E = \frac{1}{\frac{E-E_f}{e^{kT}} + 1} \quad (43)$$

Khi $E-E_f \gg kT$ thì hàm phân bố Fermi-Dirac trở thành hàm bố Boltzmann đơn giản hơn:

$$n_E = e^{(E-E_f)/kT} \quad (44)$$

Với chất bán dẫn là nguyên tố nguyên chất thì số electron trong vùng dẫn bằng số lỗ trống dương trong vùng hoá trị, mức Fermi nằm giữa vùng cấm. Năng lượng cần thiết để chuyển electron vào vùng dẫn chỉ bằng $E_g/2$, và lượng electron chuyển vào vùng dẫn sẽ là:

$$n = A \cdot e^{-E_g/2kT} \approx 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-E/2kT} \quad (45)$$

ở đây m là khối lượng electron, h là hằng số Plank.

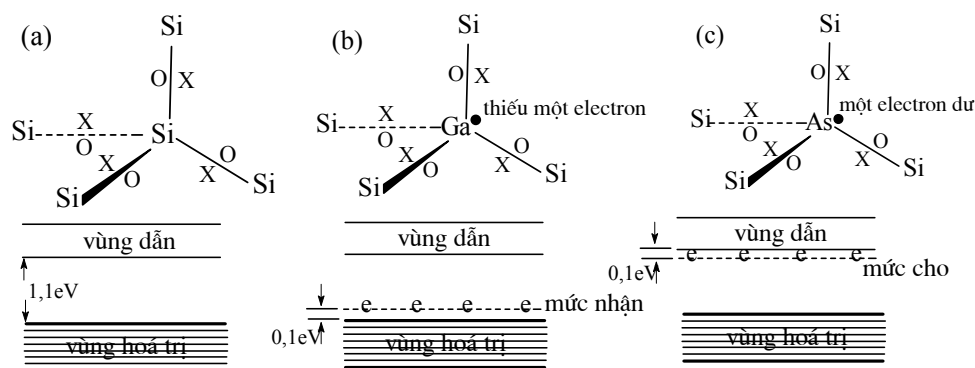
Dưới tác dụng của điện trường ngoài electron trong vùng dẫn chuyển về dương cực, lỗ trống dương trong vùng dẫn đi về âm cực. Giá trị độ dẫn riêng theo electron (σ) tỷ lệ với nồng độ chất mang dòng và độ linh động của chúng.

$$\sigma = e \cdot (n\mu_e + p\mu_h) \quad (46)$$

ở đây e là điện tích electron, n là lượng electron chuyển động trong 1cm^3 , p là lượng lỗ trống dương, μ_e , μ_h là độ linh động của electron và của lỗ trống dương (với chất bán dẫn là nguyên tố nguyên chất thì $n = p$). Độ linh động của chất mang dòng chỉ liên quan đến sự phân bố các loại khuyết tật trong mạng tinh thể.

b) *Chất bán dẫn tạp chất* là chất bán dẫn trên nhưng có đưa thêm tạp chất vào (để dễ hiểu chúng ta gọi là chất bán dẫn do đưa tạp chất vào). Chúng ta khảo sát các vùng năng lượng thay đổi ra sao khi đưa tạp chất vào Si nguyên chất. Ví dụ đưa một lượng rất ít Ga vào tinh thể Si để tạo thành dung dịch rắn thay thế. Vì rằng Ga chỉ có 3 electron hoá trị, do đó trong tứ diện GaSi_4 chỉ có 3 liên kết cộng hoá trị bình thường, còn một liên kết Ga-Si gọi là liên kết thiếu electron. Theo thuyết vùng năng lượng thì liên kết một electron ứng với mức năng lượng không nằm trong vùng hoá trị của silic, mà tạo thành một mức năng lượng riêng biệt hơi cao hơn mức năng lượng cao nhất của vùng hoá trị (nghĩa là nằm ngay sát phía trên của vùng hoá trị). Mức năng lượng này gọi là mức nhận cách vùng hoá trị khoảng 0,1 eV. Do đó, chỉ với sự kích thích nhiệt rất bé là electron từ vùng hoá trị sẽ nhảy vào đó để lại lỗ trống dương trong vùng hoá trị. Nếu nồng độ Ga ít hơn thì mức nhận phân tán và e ở đây không tham gia vào phần góp của độ dẫn điện. Dưới ảnh hưởng của điện trường ngoài, lỗ

trống dương trong vùng hoá trị đi về phía cực âm. Như vậy, thêm tạp chất Ga vào thì Si trở thành chất bán dẫn loại p.



Hình 157

Tính dẫn điện của Si nguyên chất

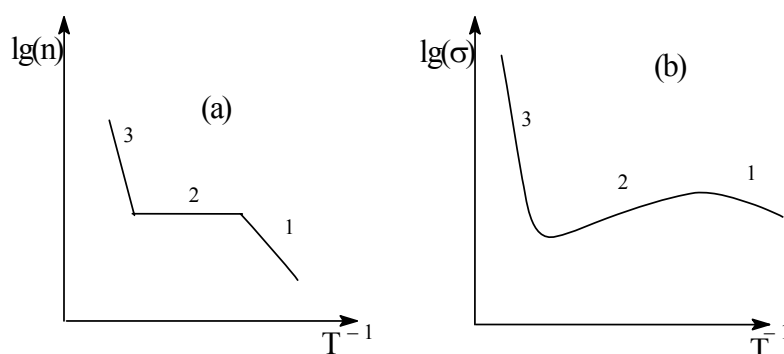
(a) Si nguyên chất; (b) Si có tạp chất Ga - là chất bán dẫn loại p;

(c) Si có tạp chất As - là chất bán dẫn loại n.

Nếu tạp chất thuộc nhóm V, ví dụ As vào Si thì As cũng thay thế một vị trí của Si trong tứ diện. Bây giờ trong tứ diện AsSi_4 có một electron dư ở nguyên tử As. Electron dư này có mức năng lượng xác định nằm trong vùng cấm ngay sát phía dưới vùng dẫn và cách vùng dẫn một khoảng bằng 0,1 eV. Mức năng lượng này gọi là mức năng lượng cho vì chỉ cần kích thích nhiệt độ không lớn là electron ở mức này sẽ nhảy vào vùng dẫn và tham gia dẫn điện, tạo thành chất dẫn loại n.

Chúng ta có thể phân biệt chất bán dẫn nguyên chất và chất bán dẫn đưa tạp chất vào như sau:

- Độ dẫn điện của chất bán dẫn tạp chất (ở nhiệt độ phòng) cao hơn độ dẫn điện của chất bán dẫn nguyên chất. Ví dụ ở 25°C Si nguyên chất có độ dẫn điện khoảng $10^{-2} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, khi thêm tạp chất vào độ dẫn điện tăng lên vài bậc.
- Độ dẫn điện của chất bán dẫn tạp chất có thể xác định chính xác bằng nồng độ tạp chất đưa vào. Điều này được sử dụng khi tổng hợp các vật liệu xác định. Còn độ dẫn của chất bán dẫn nguyên chất thì phụ thuộc vào nhiệt độ và tạp chất ngẫu nhiên.

**Hình 158**

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nồng độ chất mang điện (a) và độ dẫn (b) trong các chất bán dẫn

1 - Vùng độ dẫn tạp chất; 2 - Vùng bão hoà; 3 - Vùng độ dẫn của chất nguyên chất

Độ dẫn của vật liệu bán dẫn phải kém nhạy với sự thay đổi nhiệt độ (vùng 2). Để cho vùng bão hoà 2 thật rộng phải dùng hai phương pháp:

- 1) Chọn vật liệu có vùng cấm rộng.
- 2) Đưa vào chất bán dẫn những tạp chất để tạo ra vùng nhận (hoặc vùng cho) nằm gần mép vùng hoá trị (hoặc vùng dẫn). Trong hai trường hợp này vùng 1 chuyển về phía nhiệt độ thấp, còn vùng 3 chuyển về phía nhiệt độ cao.

4.1.2.3 Nguyên tắc tổng hợp gốm bán dẫn

Ngoài các loại bán dẫn trên đây còn có thể kể thêm một số loại vật liệu bán dẫn khác như:

- Hợp chất giữa nguyên tố nhóm III và nhóm V (gọi là hợp chất AIIIBV) (ví dụ GaAs, InSb); hợp chất giữa nguyên tố nhóm II và nhóm VI (gọi là hợp chất AIIIBVI) (ví dụ CdTe, ZnS, ZnTe).
- Gốm oxit và gốm hợp chất giữa các oxit.

Nói chung tính bán dẫn của các chất rắn vô cơ được quyết định bởi các khuyết tật trong mạng tinh thể do đưa tạp chất vào, hoặc bởi sự sai khác với thành phần hợp thức do tạo thành các nút mạng trống ở trong mạng...

Phương pháp tổng hợp gốm bán dẫn được dựa trên cơ sở điều chỉnh các khuyết tật của mạng lưới tinh thể. Để điều chế các vật liệu này có thể sử dụng các oxit kim loại chuyển tiếp từ Sc đến Ni. Đó là các nguyên tố có phân mức 3d chưa được lấp đầy. Trong đó có thể kể đến Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , CoO , NiO ... và các hợp chất giữa các oxit như ZnFe_2O_4 , MgCr_2O_4 , LaMnO_3 ...

Để điều chế gốm bán dẫn có thể sử dụng 3 phương pháp là phương pháp điều chỉnh hoá trị, phương pháp điều chế hợp chất bất hợp thức, phương pháp pha loãng.

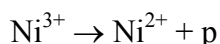
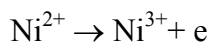
+ Phương pháp điều chỉnh hoá trị là đưa các ion lạ vào mạng tinh thể của oxit kim loại có hoá trị thay đổi. Các loại gốm bán dẫn điều chế theo phương pháp này dựa vào hợp chất các hệ $\text{NiO-Li}_2\text{O}$, $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-ZnO}$.

$\begin{array}{ccccc} \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} \\ \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} \\ \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} \\ \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} \end{array}$	$\begin{array}{ccccc} \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} \\ \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{3+} & \text{O}^{2-} \\ \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \\ \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{3+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & & \\ \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} & \text{Ni}^{3+} & \text{O}^{2-} & & \\ & & & & & \text{Ni}^{2+} & \text{O}^{2-} \\ & & & & & \text{Li}^+ & \text{O}^{2-} \\ & & & & & & \text{Ni}^{2+} \end{array}$
(a)	(b)	(c)

Hình 159Mạng lưới niken oxit: hoàn chỉnh (a); thừa oxi (b); thêm tạp chất Li^+ (c)

Ví dụ đi từ oxit niken (NiO) tinh khiết là chất rắn màu xanh nhạt và là chất cách điện. Màu của nó là do sự dịch chuyển $d-d$ trong Ni^{2+} ở vị trí phối trí bát diện. Khi oxi hoá nhẹ NiO trong không khí, ví dụ ở 1000°C thì niken oxit trở thành màu đen và độ dẫn điện tăng lên đáng kể. Sản phẩm oxi hoá có thể biểu diễn theo công thức: $\text{Ni}_{1-3x}^{2+}\text{Ni}_{2x}^{3+}\text{V}_x\text{O}$ (hình 159b). Khi oxi hoá thì oxi từ pha khí đi tới bề mặt tinh thể, một phần Ni^{2+} khuếch tán từ trong lên bề mặt để cân bằng điện tích dư và có sự xuất hiện đồng thời với lỗ trống cùng với ion Ni^{2+} biến thành Ni^{3+} .

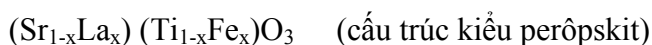
Oxit niken đen dẫn điện là do electron đi từ Ni^{2+} tới Ni^{3+} :



Sự dịch chuyển electron như vậy có thể xem như sự dịch chuyển của Ni^{3+} , do đó niken oxit là chất bán dẫn loại p. Tính dẫn điện của niken oxit có *cơ chế nhảy*. Vì sự trao đổi electron trong hệ $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ là do quá trình kích động nhiệt, nên sự trao đổi đó phụ thuộc vào nhiệt độ. Theo quan điểm của thuyết vùng năng lượng có thể giải thích rằng các obitan d của niken xen phủ yếu vào nhau, do đó hình thành một vùng năng lượng d tương đối hẹp. Tuy nhiên, chất bán dẫn niken oxit thường không được sử dụng vì rằng khó điều chỉnh tính bán dẫn điện. Tính dẫn điện của nó vừa phụ thuộc vào nhiệt độ lại vừa phụ thuộc vào áp suất riêng phần của khí quyển oxi hoá NiO . Để tránh điều này có thể đưa vào đây một tạp chất điều chỉnh hoá trị, ví dụ đưa ion Li^+ vào vị trí của ion Ni^{2+} để ổn định vị trí Ni^{3+} khác (hình 159c). Oxit liti tham gia tạo dung dịch rắn với oxit niken cho thành phần ứng với công thức $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-2x}^{2+}\text{Ni}_x^{3+}\text{O}$. Trong dung dịch rắn như vậy, nồng độ của Ni^{3+} (và do đó độ dẫn) chỉ phụ thuộc vào nồng độ tạp chất Li^+ mà không phụ thuộc vào áp suất riêng phần của oxi nữa. Ở 25°C độ dẫn thay đổi rất mạnh khi thay đổi thành phần. Khi $x = 0$ có độ dẫn vào khoảng $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, khi $x = 0,1$ độ dẫn đạt $0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (hình 160).

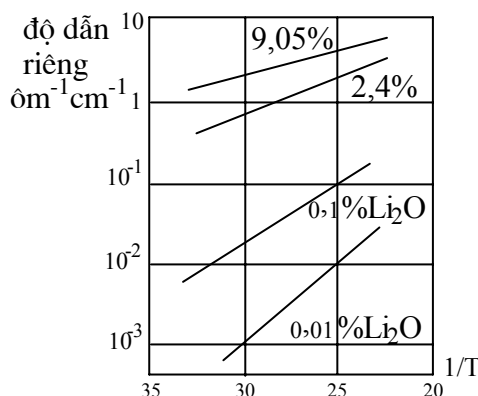
Theo phương pháp này có thể điều chế được nhiều chất bán dẫn.

Ví dụ:



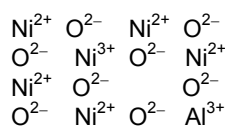
+ Theo phương pháp điều chế hợp chất bất hợp thức, người ta ép một mẫu bột oxit kim loại rồi nung trong môi trường oxi hoá hoặc môi trường khử. Phổ biến nhất là nung trong khí quyển của kim loại đó. Ví dụ mẫu TiO_2 nung trong hơi Ti , mẫu ZnO nung trong hơi Zn , mẫu FeO nung trong hơi Fe ...

Thành phần của vật liệu bán dẫn thu được khác với hợp thức. Ví dụ $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{O}_{x+1}$. Ở đây là lỗ trống. Giá trị của $x = 0,1$.



Hình 160

Sự phụ thuộc của độ dẫn niken oxit vào lượng tạp chất Li^+



Hình 161

Đưa Al_2O_3 vào NiO

Độ dẫn điện của loại bán dẫn này là do sự có mặt của lỗ trống.

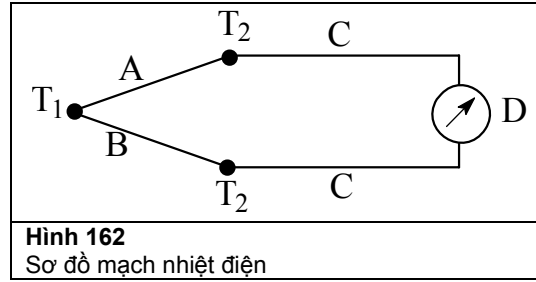
+ Nội dung của phương pháp pha loãng là trộn lẫn chất dẫn điện, chất bán dẫn với chất không dẫn điện để tạo thành dung dịch rắn. Ví dụ chất bán dẫn ở hình 159c, bây giờ thay thế một vị trí Li^+ và một vị trí Ni^{2+} bằng ion Al^{3+} sẽ làm xuất hiện thêm một lỗ trống (hình 161).

4.1.3 Các tính chất điện khác

4.1.3.1 Hiện tượng nhiệt điện và pin nhiệt điện

Khi cho hai kim loại (hoặc hợp kim) khác nhau tiếp xúc với nhau thì tại chỗ tiếp xúc xuất hiện một sức điện động E . Sức điện động này phụ thuộc vào bản chất của kim loại và vào nhiệt độ của chỗ tiếp xúc. Sở dĩ có sức điện động ở chỗ tiếp xúc là vì mỗi kim loại (hoặc hợp kim) có một nồng độ electron hoá trị bình quân khác nhau. Bên có nồng độ electron cao có thể chuyển electron về bên có nồng độ electron thấp. Nhưng khả năng chuyển electron như vậy còn phụ thuộc vào nhiệt độ chỗ tiếp xúc.

Ví dụ: Ta cho ba sợi dây A, B, C hàn tiếp xúc với nhau như hình 162. Giả sử nhiệt độ ở T_1 và T_2 khác nhau thì trong mạch kín CABC sẽ phát sinh ra một dòng điện làm quay điện kế D. Sức điện động phát sinh ra trong mạch CABC là $E = V_{AB} + V_{BC} + V_{CA}$.



Mặt khác theo Pencher thì sức điện động phát sinh ra ở một mối hàn của hai sợi dây AB là:

$$V_{AB} = V_B - V_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} \quad (47)$$

ở đây k là hằng số Boltzmann, e là điện tích electron, T là nhiệt độ tại nơi tiếp xúc hai sợi dây, n_{0A} và n_{0B} là nồng độ electron bình quân của mỗi sợi dây. Vậy trong mạch kín CABC ta có:

$$\begin{aligned} V_{AB} &= V_B - V_A + kT_1/e \cdot \ln(n_{0A}/n_{0B}) \\ V_{CA} &= V_A - V_C + kT_2/e \cdot \ln(n_{0C}/n_{0A}) \\ V_{BC} &= V_C - V_B + kT_2/e \cdot \ln(n_{0B}/n_{0C}) \\ E = V_{AB} + V_{CA} + V_{BC} &= \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} + \frac{kT_2}{e} \left(\ln \frac{n_{0C}}{n_{0A}} + \ln \frac{n_{0B}}{n_{0C}} \right) \\ E &= \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_{0B}}{n_{0A}} \\ E &= \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} \quad (48) \end{aligned}$$

Nghĩa là sức điện động của mạch CABC chỉ phụ thuộc vào bản chất của hai kim loại A và B, hiệu số giữa T_1 và T_2 . Đối với một cặp dây nhất định, khi giữ nhiệt độ T_2 cố định thì sức điện động nhiệt E phát sinh ra trong mạch chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T_1 . Đó là nguyên tắc của việc sử dụng pin nhiệt điện để đo nhiệt độ. Thông thường nhiệt độ T_2 được giữ ở 0°C (hỗn hợp nước và nước đá). Yêu cầu đối với một cặp nhiệt điện là:

Sức điện động nhiệt lớn và thay đổi tuyến tính theo nhiệt độ T_1 ;

Bền đối với môi trường oxi hoá khử, không bị ăn mòn (đặc biệt ở nhiệt độ cao).

Để đánh giá sức điện động nhiệt của các kim loại và hợp kim, người ta thường xác định giá trị E của pin nhiệt điện có một dây là kim loại hoặc hợp kim muốn đo, còn một dây là platin nguyên chất, nhiệt độ T_2 giữ ở 0°C còn nhiệt độ T_1 giữ ở 100°C .

Nếu ký hiệu kim loại so sánh là S, ta có:

$$E_{T_1(A/B)}^{T_2} = E_{T_1(A/S)}^{T_2} - E_{T_1(S/B)}^{T_2} \quad (49)$$

Ta có thể dựa vào hệ thức đó để tính sức điện động nhiệt của một pin nhiệt điện bất kỳ khi nhiệt độ T_2 là 0°C còn nhiệt độ T_1 là 100°C .

Ví dụ tính sức điện động nhiệt của pin cromen – alumen trong điều kiện T_2 là 100°C , T_1 là 0°C .

$$E_{\text{cromen-alumen}} = E_{\text{cromen-Pt}} - E_{\text{alumen-Pt}} = +2,95 - (-1,2) = 4,15 \text{ (mV)}.$$

Sức điện động nhiệt của Cu-constantan cũng trong điều kiện như trên là:

$$E_{\text{Cu-constantan}} = E_{\text{Cu-Pt}} - E_{\text{constantan-Pt}} = +0,75 - (-3,4) = 4,15 \text{ (mV)}.$$

Theo quy ước (đặc biệt để thuận lợi khi lắp ráp các pin nhiệt điện) thì tên gọi của một cặp nhiệt điện cần gọi theo thứ tự điện cực dương trước, điện cực âm sau. Ví dụ, cần gọi cặp nhiệt điện cromen – alumen, cặp nhiệt điện đồng – constantan, cặp platin (rôdi) – platin...

Bảng 34 Sức điện động nhiệt của kim loại và hợp kim trong cặp nhiệt điện với Pt nhiệt độ ở T_2 bằng 0°C			
Kim loại hoặc hợp kim	Sức điện động nhiệt ở 100°C (mV)	Giới hạn trên của T ($^\circ\text{C}$)	
		Giữ lâu	Đo nhanh
Antimoan (Sb)	+4,86		550
Cromen (89%Ni; 9,8%Cr; 1%Fe; 0,2%Mn)	+2,95	1000	1250
Nicrom (80%Ni, 20%Cr)	+2,00	1000	1100
Sắt (Fe)	+1,80	600	800
Molipđen (Mo)	+1,31	2000	2500
Vàng (Au)	+0,80	-	-
Volfram (W)	+0,79	2000	2500
Đồng (Cu)	+0,75	350	500
Bạc (Ag)	+0,72	600	700
Platin (Rôdi) (90%Pt, 10%Rh)	+0,62	1300	1600
Platin (Pt)	+0,00	1300	1600
Alumen (94%Ni; 0,5% Fe; 2% Al; 2,5%Mn; 1%Si)	-1,20	1000	1250
Vàng – Paladi (60%Au; 40%Pd)	-1,47	1100	1200
Niken (Ni)	-1,52	1000	1100
Vàng – Platin – Paladi (60% Au, 30%Pd; 10%Pt)	-1,91	1200	1300
Bạc – Paladi (30%Ag, 70%Pd)	-2,47	1100	1200
Vàng – Paladi (40% Au, 60%Pd)	-2,78	1100	1200
Au – Ag – Pd (10%Au, 30%Ag, 60% Pd)	-3,11	1200	1300
Constantan (60%Cu, 40%Ni)	-3,40	600	800
Copen (56%Cu, 44%Ni)	-4,00	600	800
Bitmut (Bi)	-7,34		200

Muốn xác định sức điện động nhiệt của pin nhiệt điện ở nhiệt độ bất kỳ tại T_1 thì phải biết sự phụ thuộc giá trị E theo nhiệt độ. Sự phụ thuộc của E theo nhiệt độ T_1 thường được biểu diễn dưới dạng bảng trong các tài liệu chuyên về phân tích nhiệt. Trong bảng 35 cho biết giá trị sức điện động nhiệt của một số pin nhiệt điện phổ biến trong các phòng thí nghiệm ở một vài giá trị nhiệt độ T_1 trong điều kiện nhiệt độ T_2 được giữ ở 0°C . Nếu nhiệt độ T_2 không giữ được ở 0°C (ví dụ nhiệt độ phòng chẳng hạn) thì cần hiệu chỉnh lại giá trị E theo hệ thức:

$$E_{(T_1/0^\circ\text{C})} = E_{T_1/T} + E_{T/0^\circ\text{C}}$$

T_1 là nhiệt độ đầu mỗi hàn AB ở hình 160, t là nhiệt độ ở T_1 khi đo.

Ứng dụng của pin nhiệt điện chủ yếu để xác định nhiệt độ, ngoài ra còn để lắp ráp nhiều thiết bị nghiên cứu khoa học khác nhau trong các thiết bị phân tích nhiệt. Khi ghép nối tiếp n cặp nhiệt điện sẽ thu được một acquy có sức điện động nhiệt lớn gấp n lần sức điện động nhiệt của một cặp. Những nguồn acquy như vậy được sử dụng để khai thác năng lượng mặt trời, còn trong thiên văn thì dùng để đo nhiệt độ các ngôi sao...

Bảng 35

Sức điện động nhiệt của một số cặp nhiệt điện (đơn vị là milivôn) phụ thuộc vào nhiệt độ T_1 (khi giữ T_2 ở 0°C)

Nhiệt độ $T_1(^{\circ}\text{C})$	Pt+10/Rh và Pt	Cromen – alumen	Sắt – constantan	Cromen copen	Sắt copen	Đồng - constantan
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
100	0,64	4,10	5,40	6,95	5,75	4,16
200	1,44	8,13	10,90	14,65	5,75	4,16
300	2,31	12,21	16,56	22,90	18,10	14,13
400	3,25	16,39	22,07	31,48	24,55	20,04
500	4,22	20,64	27,58	40,15	30,90	26,19
600	5,22	24,90	33,27	49,60	37,40	-
700	6,26	29,14	39,30	57,75	44,10	-
800	7,33	33,31	45,72	66,40	51,15	-
900	8,43	37,36	52,29	-	-	-
1000	9,57	41,31	58,22	-	-	-
1100	10,74	45,14	-	-	-	-
1200	11,92	48,85	-	-	-	-
1300	13,12	52,41	-	-	-	-
1400	14,31	53,81	-	-	-	-
1500	15,50	-	-	-	-	-
1600	-	-	-	-	-	-
1700	17,84	-	-	-	-	-

4.1.3.2 Chất điện môi

Danh từ chất điện môi (dielectric material) do Faraday lần đầu tiên đưa ra để chỉ các chất không dẫn điện. Trong thực tế thì dù nhiều hoặc ít, chất nào cũng có dẫn điện. Do đó chất gọi là điện môi cũng có giá trị độ dẫn tuy rất bé (khoảng nhỏ hơn $10^{-12} \text{ ôm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Tuy nhiên, trong chất điện môi thì quá trình chuyển dịch các điện tích và sự mất mát năng lượng liên quan đến quá trình này chiếm ưu thế so hơn với quá trình dẫn. Có thể xem một cách gần đúng là trong chất điện môi hầu như không có các điện tích tự do có thể bị điện trường ngoài chuyển dịch đi một khoảng cách lớn. Chất điện môi được cấu tạo từ các nguyên tử hoặc phân tử trung hoà điện, hoặc từ các ion dương và ion âm (tinh thể ion) được gắn chặt ở các vị trí cân bằng trong mạng tinh thể. Dưới tác dụng của điện trường ngoài, các điện tích trong chất điện môi bị rối loạn trong phạm vi phân tử, nguyên tử, hoặc tế bào mạng. Khi không có điện trường thì lưỡng cực điện của một thể tích nguyên tố bất kỳ trong chất điện môi đều có giá trị bằng không. Khi có mặt điện trường thì các điện tích có dấu khác nhau chuyển dịch theo hướng chuyển ngược nhau làm cho mômen điện của thể tích nguyên tố sẽ khác không và lúc đó chất điện môi bị phân cực.

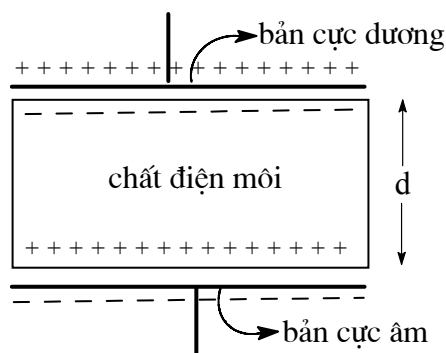
Tính chất của chất điện môi được xác định bằng một loại tụ điện phẳng (hình 163). Nếu giữa hai bản điện cực là chân không thì điện dung C_0 của tụ đó là:

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d \quad (50)$$

ϵ_0 là độ thấm điện môi của chân không bằng $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, A là diện tích của bản điện cực, d là khoảng cách giữa hai bản điện cực.

Điện dung của tụ điện như vậy chỉ phụ thuộc vào kích thước hình học. Nếu đặt một điện áp V giữa hai bản điện cực thì tụ điện sẽ tích lũy được một điện tích.

$$Q_0 = C_0 \cdot V \quad (51)$$



Hình 163
Tụ điện phẳng

Bây giờ ta đặt chất điện môi vào giữa hai bản điện cực đó và vẫn giữ một điện áp bằng V như vậy thì điện tích tụ điện tích lũy được sẽ tăng lên Q_1 , còn điện dung tăng lên giá trị C_1 . Người ta gọi độ thấm điện môi của chất điện môi đó là ϵ' và được xác định bằng tỉ lệ:

$$\epsilon' = C_1/C_0 \quad (52)$$

ϵ' phụ thuộc vào độ phân cực, hoặc sự dịch chuyển điện tích trong chất điện môi. Với không khí $\epsilon' = 1$, với đa số các chất rắn liên kết ion có ϵ' từ $5 \div 10$, còn đối với chất xenhet điện (ví dụ BaTiO_3) $\epsilon' = 10^3 \div 10^4$.

Độ phân cực của chất điện môi α là hệ số liên quan đến mômen lưỡng cực P và điện trường cực bộ E .

$$P = \alpha \cdot E \quad (53)$$

Độ phân cực α bao gồm nhiều hợp phần

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (54)$$

α_e là độ phân cực electron do sự chuyển dịch các đám mây điện tử đối với hạt nhân nguyên tử. Tất cả các chất đều có kiểu phân cực này.

α_i là độ phân cực ion, đặc trưng cho khả năng dịch chuyển tương đối của cation và anion đối với vị trí cân bằng tại các nút của mạng lưới tinh thể.

α_d là độ phân cực lưỡng cực (còn gọi là phân cực tích thoát) đặc trưng cho các phân tử phân cực (ví dụ HCl , H_2O ...). Khi không có điện trường ngoài thì các phân tử phân cực được phân bố một cách hỗn loạn, nó chỉ tham gia vào chuyển động nhiệt và có năng lượng tỷ lệ thuận với nhiệt độ (kT). Khi nằm trong một điện trường thì các lưỡng cực có một định hướng ưu tiên dọc theo hướng của điện trường ngoài, chất điện môi bị phân cực. α_d phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ (ở nhiệt độ thấp có thể xem như các lưỡng cực bị “đông cứng” lại).

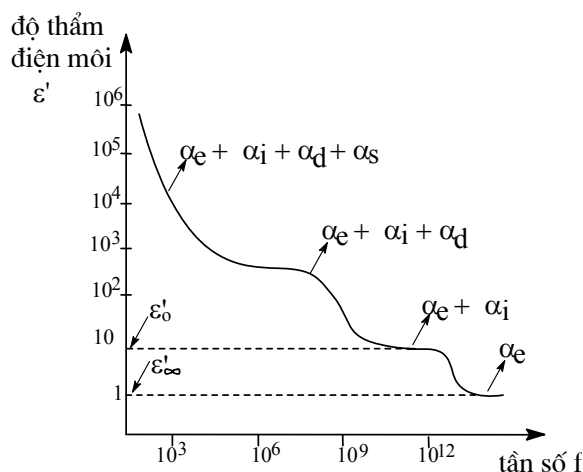
α_s là hợp phần điện tích thể tích đặc trưng cho các vật liệu không có tính chất điện môi tốt, vì nó có khả năng dịch chuyển các chất mang điện tích trong một khoảng cách tương đối lớn. Ví dụ tinh thể NaCl , Na^+ có thể dịch chuyển theo lỗ trống dương hướng đến cực âm làm xuất hiện lớp điện kép giữa biên giới tinh thể NaCl và bản điện cực (thực ra loại chất rắn này phải xếp vào chất điện li rắn đúng hơn là xếp vào chất điện môi). Độ thấm điện môi của các chất này gọi là độ thấm điện môi biểu kiến và có giá trị khoảng $10^6 \div 10^7$. Như vậy giá trị này không đặc trưng đối với chất điện môi. Giá trị độ phân cực giảm dần theo thứ tự $\alpha_s > \alpha_d > \alpha_i > \alpha_e$.

Giá trị α và độ thấm điện môi ϵ' có thể xác định bằng thực nghiệm bằng cách đo điện dung, đo microvon và đo tính chất quang học trong một khoảng khá rộng của tần số của dòng xoay chiều (hình 164). Khi tần số thấp (10^3 Hz) có thể có mặt cả 4 hợp phần trong α , ở tần số sóng vô tuyến (10^6 Hz) thì hợp phần trong α_s điện tích thể tích không kịp tạo thành trong đa số vật liệu dẫn ion, do đó không có ảnh hưởng đến giá trị tích thoát. Trong dãy sóng ngắn (10^9 Hz) có thể dừng sự định hướng của các lưỡng cực vĩnh cửu, vì rằng lưỡng cực không theo kịp sự thay đổi của điện trường ngoài. Thời gian tích thoát đối với sự phân cực ion (α_i) biến mất ở các tần số lớn hơn vùng phổ hồng ngoại (10^{12} Hz). Tiếp tục tăng tần số lên nữa thì chỉ còn hợp phần α_e đo được trong vùng cực tím.

Khi đặt một điện áp xoay chiều vào chất điện môi thì xảy ra sự mất mát năng lượng liên quan đến các quá trình phân cực. Sự mất mát năng lượng trong chất điện môi được biểu diễn bằng hệ thức:

$$W = V^2 \cdot G \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (55)$$

$G = 2\pi/f$, f là tần số của điện áp xoay chiều, C là điện dung của mẫu nghiên cứu, V là phần hiệu dụng của điện áp, $\operatorname{tg} \delta$ là tỉ số giữa dòng thực hiện (active) trong chất điện môi và dòng hư kháng (reactive), thường gọi là tang của góc tổn thất của chất điện môi. Trong kĩ thuật người ta không dùng giá trị tuyệt đối của sự mất mát năng lượng mà dùng giá trị tang của góc tổn thất ($\operatorname{tg} \delta$).



Hình 164
Hiện tượng phân cực trong chất điện môi

Đối với chất điện môi đồng nhất thuộc loại phân cực electron (α_e) và phân cực ion (α_i) thì $\operatorname{tg} \delta$ thay đổi tỉ lệ nghịch với tần số của điện áp và tăng khi tăng nhiệt độ. Các loại sứ cách điện, điện áp dùng có tần số 50 Hz ở 20°C , $\operatorname{tg} \delta$ nằm trong khoảng $0,0025 \div 0,035$. Với các loại chất điện môi tốt thì $\operatorname{tg} \delta$ có thể đạt tới 10^{-5} .

Một đại lượng quan trọng nữa của chất điện môi là điện áp đánh thủng. Ta có thể hiểu một cách gần đúng khái niệm điện áp đánh thủng là với một độ dày xác định của chất điện môi, khi đặt giữa một điện áp bằng bao nhiêu sẽ xảy ra hiện tượng phóng điện.

$$V_{Et} = U_{Et}/h \quad (56)$$

V_{Et} là trị số trung bình của điện áp đánh thủng (kV/mm hoặc kV/cm); U_{Et} là điện áp đánh thủng (kV), h là độ dày của chất điện môi ở điểm bị đánh thủng (mm hoặc cm).

Đánh thủng là một hiện tượng khá phức tạp. Đối với chất điện môi khí thì điện áp đánh thủng là điện áp đủ để ion hoá khí. Tất nhiên giá trị đó liên quan với năng lượng liên kết của các obitan hoá trị của các chất khí đó. Ví dụ đối với không khí ở áp suất khí quyển trong trường đồng nhất thì $V_{Et} = 30 \text{ kV/cm}$. Cơ chế sự đánh thủng của chất điện môi lỏng (ví dụ với các loại dầu biến thế) phụ thuộc vào độ sạch và mức độ loại hết khí có trong chất điện môi. Khi trong chất lỏng chứa hợp chất dẫn điện tốt thì giữa các cực trước khi bị đánh thủng đã có một cầu nối bằng các tạp chất đó. Dòng điện qua chất lỏng được tăng dần làm tăng sự toả nhiệt và nhiệt độ chất điện môi quanh vùng cầu nối tăng dần đến điểm sôi. Lúc này tạo ra một rãnh khí và bắt đầu phóng điện. Điện áp đánh thủng các chất điện môi lỏng chưa được sạch và chưa đuổi hết khí có giá trị nằm trong khoảng $1 \div 10 \text{ kV/cm}$. Khi làm sạch thật cẩn thận thì giá trị này có thể đạt tới 1000 kV/cm . Sự đánh thủng các chất lỏng nguyên chất là do các electron đập lên các phân tử chất lỏng làm ion hoá nó. Như vậy, cơ chế sự đánh thủng của chất lỏng nguyên chất cũng tương tự như cơ chế sự đánh thủng của chất khí.

Điện áp đánh thủng của chất điện môi rắn cao hơn nhiều điện áp đánh thủng của chất điện môi khí cũng như chất điện môi lỏng. Có một số chất điện môi rắn có V_{Et} đạt tới 10.000 kV/cm . Với chất điện môi rắn có thể phân thành hai dạng đánh thủng: đánh thủng vì nhiệt và đánh thủng vì điện. Đánh thủng vì nhiệt có thể giải thích như sau:

Khi tăng cường độ của dòng đi qua chất điện môi thì lượng nhiệt sinh ra tăng lên. Mặt khác, nhiệt độ tăng lại làm tăng độ dẫn điện của nó và như vậy lại làm tăng cường độ dòng và do đó làm tăng nhiệt độ trong lòng chất điện môi. Cuối cùng trong chất điện môi đạt tới nhiệt độ làm phân huỷ nhiệt chất rắn. Độ bền điện của chất điện môi rắn khi bị đánh thủng vì nhiệt có giá trị khoảng $10 \div 100 \text{ kV/cm}$. Đánh thủng vì nhiệt phụ thuộc vào thời gian chịu tác dụng của nhiệt độ và điện áp. Khi hai giá trị đó tăng lên thì giá trị điện áp đánh thủng vì nhiệt giảm xuống. Đánh thủng vì điện là do quá trình tăng số lượng electron trong chất điện môi dưới ảnh hưởng của điện trường mạnh. Các quá trình này gồm: sự ion hoá do va đập electron lên nguyên tử hoặc ion trong mạng lưới, sự tự phát xạ electron từ catốt. Đánh thủng vì điện không phụ thuộc vào thời gian tác dụng của điện áp và nhiệt độ. Tính đồng nhất của vật liệu hình dạng của điện trường v.v... cũng có ảnh hưởng đến điện áp đánh thủng của chất điện môi rắn. Khi độ dày của mẫu thử tăng sẽ làm giảm tính đồng nhất của mẫu.

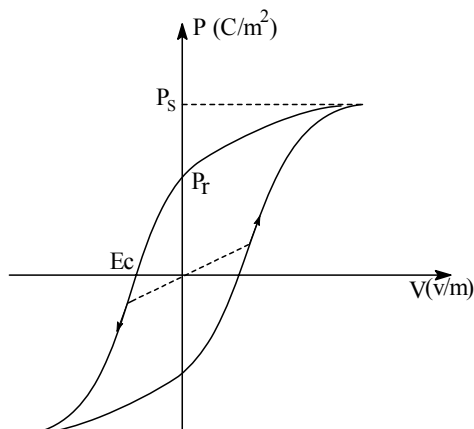
4.1.3.3 Chất xenhet điện

Cũng như chất điện môi, dưới tác dụng của điện trường ngoài chất xenhet điện bị phân cực, nhưng khác với chất điện môi ở hai điểm là:

- Chất xenhet điện có độ thấm điện môi rất cao.
- Khi ngắt điện trường ngoài trong vật liệu xenhet điện vẫn còn giữ lại tính phân cực.

Khi tăng điện áp bên ngoài (V) với chất điện môi thông thường thì tốc độ phân cực cảm ứng tăng một cách đều đặn và do đó điện tích cảm ứng cũng tăng đều đặn theo hệ thức $Q = C.V$. Với chất xenhet điện thì không phải đơn giản như vậy. Mối quan hệ giữa độ phân cực cảm ứng P với điện áp V có hiện tượng trễ, nghĩa là đường biểu diễn sự phụ thuộc giữa P và V khi tăng V không lặp lại như khi giảm V . Chất xenhet điện được đặc trưng bằng sự có mặt độ phân cực bão hoà P_s khi tăng điện áp (ví dụ ở 23°C với BaTiO_3 có $P_s = 0,26 \text{ C/cm}^2$), và độ phân cực tàn dư P_r (nghĩa là độ phân cực vẫn còn lại sau khi ngắt điện trường ngoài). Để giảm độ phân cực đến giá trị 0 thì cần phải đặt một điện trường ngoài ngược chiều với điện trường ban đầu (gọi là trường kháng từ). Bảng 36 giới thiệu một số chất xenhet. Tất cả các chất đều có các cấu trúc mà trong đó có một cation (ví dụ Ti^{4+} trong BaTiO_3) có thể chuyển dịch (khoảng $0,1 \text{ \AA}$) trong vòng phối trí anion của mình, chính sự chuyển dịch làm phát sinh ra

lượng cực và do đó độ thấm điện môi của chất xenhet điện có giá trị lớn. Tế bào mạng lưới của perôpkít (hình 36 và 37) cho thấy ion Ti^{4+} nằm trong vị trí bát diện TiO_6 . Từ kích thước Ti^{4+} và O^{2-} cho ta biết được Ti^{4+} có thể dịch chuyển tự do trong một giới hạn nào đó của bát diện TiO_6 . Hình 38 cho thấy ở trên $120^\circ C$ tế bào mạng của $BaTiO_3$ thuộc hệ lập phương bền vững không có mômen lưỡng cực riêng, vì tất cả các điện tích đều được phân bố một cách đối xứng. Do đó trên $120^\circ C$ $BaTiO_3$ chỉ là một chất điện môi thông thường, tuy rằng có độ thấm điện môi cao.



Hình 165
Vòng điện trễ của chất xenhet điện điển hình

Đường chấm chấm đi qua gốc tọa độ biểu diễn đặc tính của chất điện môi thông thường

Bảng 36 Nhiệt độ Curie của một số vật liệu xenhet điện	
Chất xenhet điện	Nhiệt độ Curie (T_c, $^\circ C$)
Barititanat $BaTiO_3$	120
Muối xenhet $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Từ -18 đến $+24$
Kali niobat $KNbO_3$	434
Kalidihidrophotphat KH_2PO_4	-150
Chì titanat $PbTiO_3$	490
Liti niobat $LiNbO_3$	1210
Bimut titanat $Bi_4Ti_3O_{12}$	675
Gadôlini molipđat $Gd_2(MoO_4)_3$	159
Zirconat – titanat chì (PZT) $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	Phụ thuộc vào giá trị x

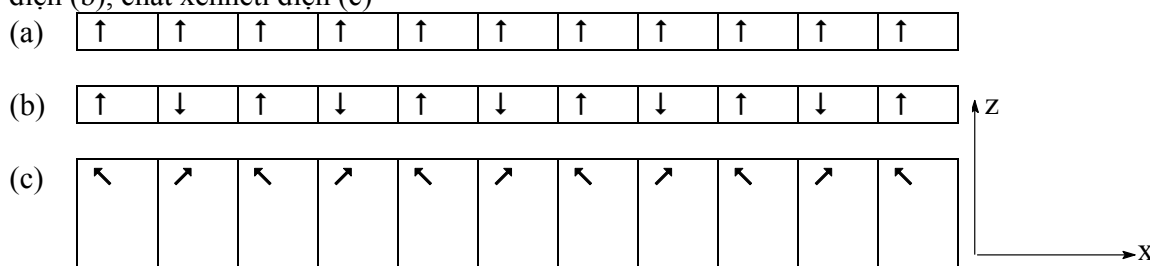
Dưới $120^\circ C$ mạng tinh thể $BaTiO_3$ bị sai lệch, bát diện TiO_6 mất tính đối xứng (xem hình 38), ion Ti^{4+} bị xô dịch trong bát diện theo một hướng xác định nào đó (dịch gần về một O^{2-} hoặc giữa hai ion O^{2-} , hoặc giữa ba ion O^{2-}). Nếu sự dịch chuyển đó xảy ra trong tất cả các bát diện TiO_6 thì trong vật liệu phát sinh ra phân cực tự nhiên. Trong chất xenhet điện $BaTiO_3$, mỗi một bát diện TiO_6 bị phân cực dưới ảnh hưởng của điện trường ngoài dẫn tới sự định hướng cường bức của tất cả các lưỡng cực. Sau khi xếp đặt tất cả các lưỡng cực theo một hướng nhất định thì vật liệu đạt trạng thái bão hoà P_s . Từ giá trị P_s đo được trong thực nghiệm người ta xác định được khoảng cách mà ion Ti^{4+} rời khỏi tâm bát diện TiO_6 hướng về một trong các ion oxi là $0,1 \text{ \AA}$, giá trị này khá phù hợp với kết quả xác định được bằng phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X. Nếu so với độ dài liên kết

Ti – O trong bát diện (1,95 Å) thì khoảng chuyển dịch đó cũng bé hơn. Hình 166 cho biết sự định hướng của các lưỡng cực, ở đây mỗi mũi tên ứng với một bát diện biến dạng TiO_6 .

Trong các xenhet điện tương tự BaTiO_3 có cấu trúc đômen do các lưỡng cực TiO_6 cạnh nhau tự sắp đặt một cách song song với nhau (hình 167). Kích thước của các đômen khác nhau thường đạt tới (theo mặt cắt ngang) hàng chục đến hàng trăm angstrom. Trong giới hạn của một đômen, các lưỡng cực phân cực theo một hướng tinh thể. Độ phân cực của một mẫu xenhet điện bằng tổng vector của độ phân cực các đômen.

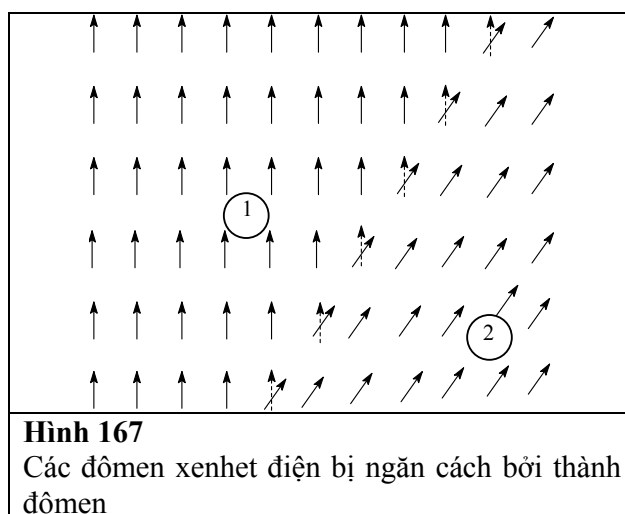
Hình 166

Sơ đồ biểu diễn sự định hướng của các lưỡng cực trong: chất xenhetô điện (a), chất antixenhet điện (b), chất xenheti điện (c)



Khi đặt vào điện trường sẽ làm thay đổi độ phân cực riêng của mẫu xenhet điện, nguyên nhân của sự thay đổi có thể là các quá trình sau:

- Thay đổi hướng phân cực của đômen. Điều này xảy ra nếu tất cả các lưỡng cực TiO_6 trong giới hạn khảo sát đều thay đổi hướng của mình, ví dụ tất cả các lưỡng cực trong đômen 2 thay đổi hướng song song với lưỡng cực của đômen 1 (xem hình 167).
- Làm tăng sự phân cực trong giới hạn của mỗi đômen, điều này có thể xảy ra nếu trước khi đặt điện trường thì các lưỡng cực có sự định hướng không trật tự.
- Chuyển động của các thành đômen làm cho kích thước của các đômen định hướng dọc theo trường tăng lên do giảm các đômen có hướng không thuận lợi. Ví dụ trên hình 167 đômen 1 có thể tăng lên khi chuyển dịch một bước sang phải, để thực hiện sự chuyển động đó thì các lưỡng cực trên biên giới đômen 2 phải chấp nhận sự định hướng theo mũi tên chấm chấm.

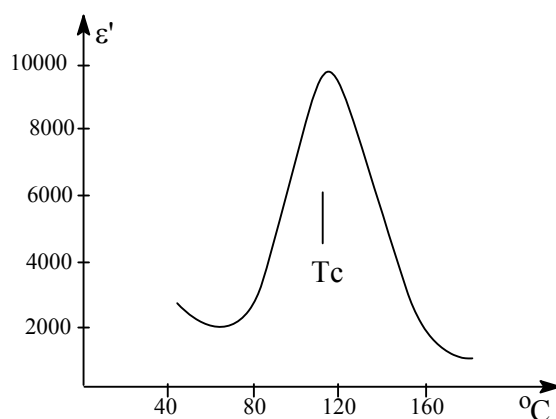


Trạng thái xenhet điện thường thấy khi nhiệt độ thấp, vì rằng sự chuyển động nhiệt tăng lên khi tăng nhiệt độ sẽ phá vỡ cấu trúc đômên đặc trưng thích hợp của sự chuyển dịch các bát diện cạnh nhau do đó phá vỡ cấu trúc đômên. Nhiệt độ mà ở đó bắt đầu xảy ra sự phá vỡ gọi là điểm Curie (T_c). Trên T_c thì vật liệu trở thành paraelectric (nghĩa là không xenhet điện nữa), độ thẩm điện môi của nó vẫn có giá trị cao như trước (hình 168), nhưng độ phân cực tàn dư khi không có trường ngoài thì không thấy nữa. Trên nhiệt độ T_c đại lượng ϵ' tuân theo định luật Curie – Weiss.

$$\epsilon' = C/(T - q) \quad (57)$$

C là hằng số Curie, q là nhiệt độ Curie – Weiss. Thường thường T_c và q trùng nhau hoặc chỉ khác nhau vài độ. Sự chuyển từ trạng thái xenhet điện sang trạng thái paraelectric ở T_c là một ví dụ sự chuyển pha trật tự thành không trật tự (ví dụ trong đồng thau) ở đó không xảy ra sự chuyển dịch khuếch tán ion trong một khoảng cách lớn. Dưới nhiệt độ T_c tính trật tự được thực hiện bằng cách sai lệch ưu tiên hoặc lệch một cách phối hợp với nhau của các đa diện, nghĩa là một sự chuyển pha dôi chỗ. Ở pha paraelectric nhiệt độ cao sự sai lệch và sự lệch các đa diện nếu có xảy ra thì cũng chỉ mang tính cách ngẫu nhiên.

Điều kiện cần thiết của sự phân cực tự phát và tính chất xenhet điện trong tinh thể là tinh thể phải thuộc nhóm không gian không có tâm đối xứng. Pha paraelectric bên trên T_c thường là đối xứng tâm còn tính trật tự xảy ra khi làm lạnh lại giảm đối xứng đến nhóm không gian không có đối xứng tâm nữa.



Hình 168

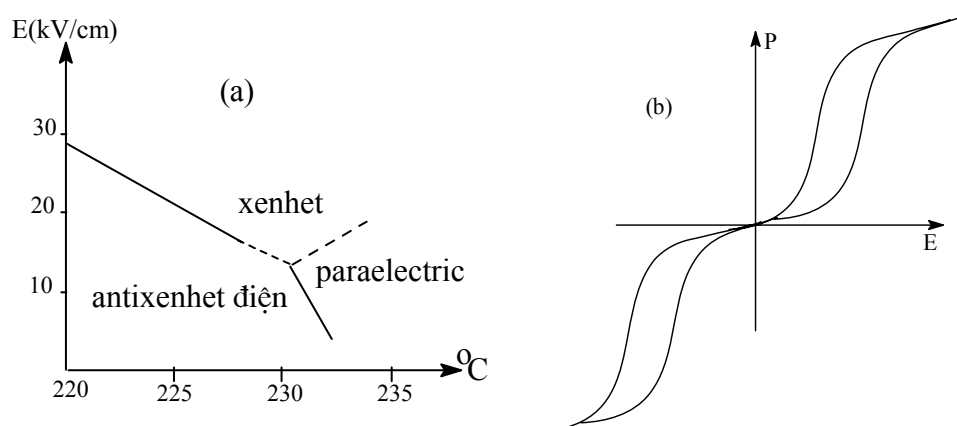
Giản đồ cho biết độ thẩm điện môi của gốm BaTiO_3 phụ thuộc nhiệt độ

Hiện nay đã biết đến hàng trăm vật liệu xenhet điện trong đó có một nhóm khá lớn là hợp chất oxit có cấu trúc perôpkit biến dạng (không phải dạng lập phương). Những hợp chất đó có chứa các cation được bố trí thuận lợi trong phối trí bát diện biến dạng Ti, Ni, Ta. Tính không đồng đều của các liên kết trong các bát diện biến dạng đó là nguyên nhân phát sinh ra sự phân cực và mômen lưỡng cực. Không phải tất cả các perôpkit đều là xenhet điện. Ví dụ khác với BaTiO_3 và PbTiO_3 , canxititanat không có tính xenhet điện, hình như liên quan đến sự khác nhau về kích thước của cation hoá trị 2. Bán kính lớn của ion Ba^{2+} cũng như Pb^{2+} có ảnh hưởng làm giãn nở tế bào mạng lưới so với ion Ca^{2+} , điều này đã làm kéo dài liên kết Ti – O trong BaTiO_3 (cũng như trong PbTiO_3) và làm chuyển dịch mạnh Ti^{4+} trong bát diện TiO_6 . Trong thành phần của các oxit khác nhau có tính xenhet điện có chứa cation mà liên kết giữa cation đó với oxi không đồng đều vì có cặp electron tự do trên lớp vỏ ngoài cùng. Điều này có thể xảy ra với cation của nguyên tố p nặng có hai đơn vị hoá trị thấp hơn hoá trị giới hạn của nhóm đó như Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...

Các oxit xenhet điện được sử dụng để làm các tụ điện có độ thấm điện môi lớn, đặc biệt gần nhiệt độ Tc (hình 168). Bởi vậy, trong điều chế vật liệu đang theo đuổi một mục đích để tăng ϵ , nghĩa là tạo ra vật liệu có Tc gần với nhiệt độ phòng. Đặc biệt, nhiệt độ Curie của BaTiO₃ (120°C, hình 168) có thể giảm đi đáng kể và khoảng nhiệt độ chuyển cũng được mở rộng ra khi thay thế một phần Ba²⁺ hoặc Ti⁴⁺ bằng các cation khác: thay thế Ba²⁺ bằng Sr²⁺ gây ra hiện tượng co tế bào mạng lưới lại và giảm Tc, thay thế Ti⁴⁺ (hoạt động) bằng cation điện tích 4 khác (không hoạt động), đặc biệt Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ cũng giảm mạnh Tc.

Trong các chất antixenhet điện cũng có sự phân cực tự phát về bản chất giống như sự phân cực của chất xenhet điện. Các lưỡng cực cá thể của chất antixenhet điện được sắp xếp trật tự với nhau sao cho mỗi một lưỡng cực nằm giữa hai lưỡng cực đối song song ở hai bên (hình 166b). Kết quả độ phân cực tự phát của vật liệu bằng không. Trên điểm Curie antixenhet điện, vật liệu trở nên paraelectric bình thường. Chì zirconat PbZrO₃ (233°C), natri niobat NaNbO₃ (638°C), amoni dihidrophotphat NH₄H₂PO₄ (-125°C) là ví dụ các chất antixenhet điện (số trong ngoặc là điểm Curie).

Tính chất điện của antixenhet điện và xenhet điện rất khác nhau. Vì rằng trong trạng thái antixenhet điện, sự phân cực tự phát không có nên không thấy được vòng từ trễ trong điện trường xoay chiều, tuy rằng đối với các chất đó cũng có độ thấm điện cao gần điểm Tc (với PbZrO₃ có $\epsilon \approx 100$ ở 200°C và ≈ 3000 ở 230°C). Đôi khi sự sắp xếp trật tự đối song của các lưỡng cực trong chất antixenhet điện và song song trong vật liệu xenhet điện có độ bền rất gần nhau. Trong những trường hợp như vậy thì một sự thay đổi nhỏ của điều kiện bên ngoài có thể dẫn tới sự chuyển pha. Ví dụ, dưới tác dụng của điện trường ngoài PbZrO₃ có thể chuyển từ trạng thái antixenhet sang trạng thái xenhet điện. Điện trường gây nên sự chuyển đó phụ thuộc vào nhiệt độ. Tương ứng với trường hợp đó có sự biến hoá phân cực như được mô tả trong hình 169. Ở điện trường thấp không có từ trễ vì rằng PbZrO₃ trong điều kiện đó là chất antixenhet điện, còn khi điện trường mạnh hơn (cả hai phía) PbZrO₃ trở thành trạng thái xenhet và phát sinh vòng từ trễ. Người ta còn biết được có một dạng khác của hiện tượng phân cực nữa, đó là cấu trúc antixenhet chỉ phát sinh ra trong một hướng nào đó. Cấu trúc đômên của dạng như vậy được chỉ trên hình 166c, sự phân cực riêng bằng không theo hướng x, như trong chất antixenhet, nhưng theo hướng Z lại không bằng không. Ví dụ chất Bi₄Ti₃O₁₂, monohidrat của tactrat liti và amoni (những chất như vậy gọi là chất xenhetielectric).



Hình 169

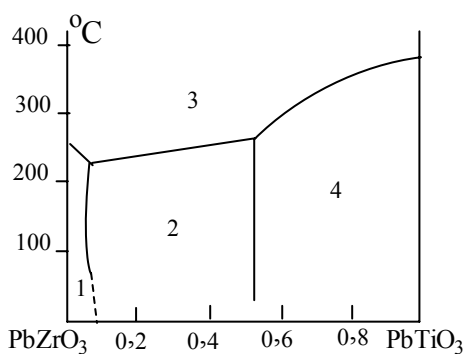
Sự phụ thuộc giữa nhiệt độ chuyển trạng thái antixenhet-xenhet trong PbZrO₃ vào điện trường (a) và tính phân cực trong quá trình chuyển đó (b)

4.1.3.4 Chất hỏa điện (pyroelectric)

Các tinh thể hoả điện cũng có nguồn gốc với chất xenhet điện nghĩa là chúng đều không có tâm đối xứng và có sự phân cực tự phát. Tuy nhiên, khác với chất xenhet điện ở chỗ hướng Ps không có thể thay đổi bằng điện trường bên ngoài. Độ phân cực của chất hoả điện phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (58)$$

π là hệ số hoả điện. Sự phát sinh ra phân cực hoả điện được giải thích như sau, khi đun nóng sẽ làm giãn mạng lưới tinh thể do đó làm thay đổi độ dài của lưỡng cực. Ví dụ tinh thể hoả điện như kẽm oxit ZnO có cấu trúc vuazit. Hợp chất này gồm các lớp ion O^{2-} gói ghém chắc đặc lục phương và các ion Zn^{2+} chiếm một kiểu hốc tứ diện, ví dụ T_+ . Tất cả các tứ diện ZnO_4^{6-} đều định hướng theo một hướng và vì rằng mỗi tứ diện đó là một lưỡng cực, nên về toàn bộ tinh thể phân cực. Trên các mặt đối diện của tinh thể ZnO theo chỉ số 001 chỉ có thể có một loại ion O^{2-} hoặc Zn^{2+} . Tuy nhiên, trên bề mặt của tinh thể thường hấp thụ các phân tử của tạp chất nên che phủ mất điện tích. Do đó hiệu ứng hoả điện của tinh thể thường không phát hiện được khi nghiên cứu ở nhiệt độ thường mà chỉ phát hiện khi đun nóng.



Hình 170

Giản đồ pha hệ PZT

- 1- Pha antixenhet; 2- Pha mặt thoi (xenhet điện α);
3- Perôpkit lập phương (paraelectric); 4- Pha tứ phương (xenhet điện β).

4.1.3.5 Chất áp điện (piezoelectric)

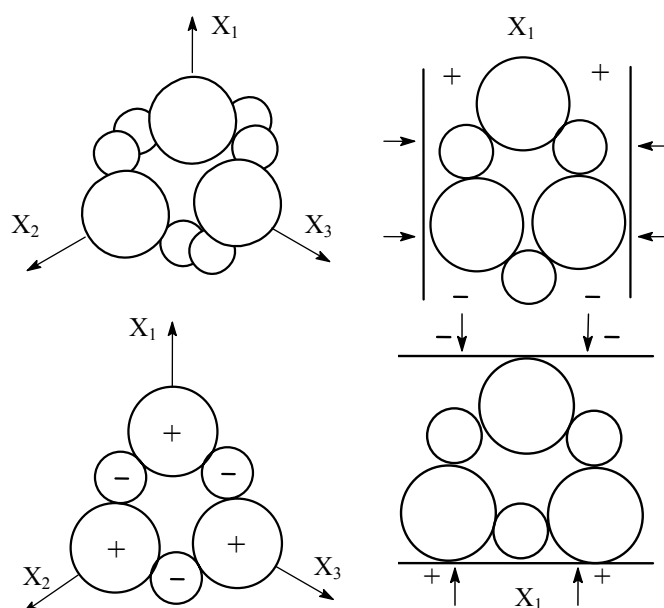
Trong tinh thể của chất áp điện, sự phân cực và điện tích ở các mặt đối diện phát sinh khi đặt lên đó một ứng suất cơ học. Cũng như các chất xenhet điện và chất hoả điện, tinh thể của chất áp điện phải thuộc hệ không có tâm đối xứng. Sự xuất hiện hiệu ứng áp điện ngoài việc phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể còn phụ thuộc vào hướng của ứng lực đặt vào. Ví dụ với tinh thể thạch anh, hiệu ứng áp điện chỉ xuất hiện dưới áp lực của lực nén vuông góc và song song với trục đối xứng bậc hai. Sự phụ thuộc giữa độ phân cực (P) và ứng lực (σ) theo hệ thức:

$$P = d\sigma \quad (59)$$

d là hệ số áp điện.

Rất nhiều tinh thể mà trong cấu trúc có chứa các mảnh tứ diện (ví dụ ZnO, ZnS) đều có tính áp điện. Vì rằng khi đặt một ứng suất trượt lên đó thì làm sai lệch tứ diện. PZT là một trong các nhóm chất điện áp quan trọng nhất. Đó là dung dịch rắn giữa zirconat và titanat chì ($PbZrO_3$, $PbTiO_3$). Trên giản đồ hình 170 cho thấy các khu vực của thành phần pha rắn có tính chất xenhet điện và tính chất antixenhet điện. Tính chất áp điện tốt nhất ứng với thành phần cấu tử đồng phân tử gam.

Các tính chất xenhet, áp điện, hoả điện đều có chung một nguyên nhân là sự phát sinh các vùng phân cực trong tinh thể, do đó giữa các vật liệu này phải có tính chất chung. Tất cả các vật liệu đó đều thuộc về nhóm chất điện môi, do đó trước hết là ảnh hưởng của điện trường lên tính chất điện của chúng. Các chất áp điện thuộc vào phân nhóm chất điện môi mà khi đặt ứng suất cơ học lên đó thì phát sinh ra điện tích, còn khi nằm trong điện trường thì nó lại sinh ra ứng suất cơ học. Các chất hoả điện tạo thành phân nhóm với chất áp điện, trong các vật liệu đó có sự phân cực tự phát, và có mômen lưỡng cực tổng cộng. Một số chất hoả điện cũng có tính chất xenhet cụ thể là hướng phân cực tự phát, trong đó có thể quay ngược trở lại dưới tác dụng điện trường ngoài. Do đó theo định nghĩa thì các vật liệu xenhet điện cũng là vật liệu áp điện và vật liệu hoả điện, nhưng nói ngược lại thì chưa chắc, nghĩa là không phải tất cả các chất áp điện có tính chất hoả điện.



Hình 171

Sự phát sinh lưỡng cực khi nén tinh thể thạch anh theo hướng vuông góc và song song với trục đối xứng bậc hai

4.2 Nhóm tính chất từ

Ngoài tính nghịch từ đặc trưng cho tất cả các hợp chất vô cơ, có một số chất rắn vô cơ có tính chất đặc biệt, liên quan đến sự có mặt những electron chưa ghép đôi. Các electron chưa ghép đôi đó định vị trên các cation kim loại. Bởi vậy những tính chất từ sẽ nói đến trong phần này đặc trưng chủ yếu đối với các kim loại chuyển tiếp, các lantanoid vì rằng các hợp chất đó phần lớn có các electron d và f chưa ghép đôi. Có thể phân loại các vật liệu từ như sau:

- Vật liệu thuận từ là vật liệu mà trong đó spin của các electron chưa ghép đôi có thể định hướng một cách ngẫu nhiên.
- Vật liệu sắt từ là vật liệu mà tất cả các spin của các electron chưa ghép đôi có định hướng song song với nhau, do đó có mômen từ lớn.
- Vật liệu phản sắt từ khi spin của các electron độc thân ở các vị trí đối song song và lượng các spin theo hai chiều ngược nhau bằng nhau do đó mômen từ tổng cộng bằng không. Loại vật liệu này còn gọi là vật liệu antiferromagnetic. Khi lượng spin

theo hai chiều ngược nhau không bằng nhau thì mômen từ tổng cộng khác không và gọi là vật liệu ferimagnetic.

Như vậy là có một mối tương quan giữa tính chất từ và tính chất điện, đặc biệt là tính chất xenhet điện. Sự khác nhau duy nhất chỉ ở chỗ các vật liệu từ không có một điện tích từ duy nhất (đơn cực, monopole) tương tự như điện tích điện nghĩa là điện tích của ion, của electron.

Vật liệu từ trên cơ sở oxit, ví dụ ferrit (MgFe_2O_4), hiện nay được sử dụng rộng rãi để sản xuất các lõi biến thế, các thiết bị ghi từ, giữ các thông tin. Lý thuyết về từ khá phức tạp, trong đó sử dụng nhiều danh từ, ký hiệu, đơn vị đo rất dễ nhầm lẫn nhau. Tình trạng còn rắc rối hơn nữa do trong thực tế sử dụng cả hai phương pháp đánh giá mômen từ của các ion có electron độc thân (hai phương trình này có khi còn mâu thuẫn với nhau). Trong phần này chỉ trình bày một số kiến thức tối thiểu cần thiết để có khả năng hình dung các kiểu vật liệu từ khác nhau và giải thích mối liên hệ với cấu trúc tinh thể.

4.2.1 Phần lý thuyết

4.2.1.1 Chất trong từ trường

Nếu đặt một chất trong từ trường có cường độ H thì mật độ đường sức trong mẫu (gọi là cảm ứng từ) bằng tổng số cường độ từ trường H và một phần góp nào đó của chính mẫu nữa.

$$B = H + 4\pi I \quad (60)$$

I là cường độ từ hoá của một đơn vị thể tích mẫu.

Bảng 37 Độ cảm từ của các chất khác nhau			
Chất	Giá trị χ điển hình	Biến thiên χ khi tăng T	Phụ thuộc vào cường độ từ trường
Nghịch từ	$-1 \cdot 10^{-6}$	không	Không
Thuận từ	$0 \div 10^{-2}$	giảm	Không
Sắt từ	$10^{-2} \div 10^{-6}$	giảm	Phụ thuộc
Phản sắt từ	$0 \div 10^{-2}$	tăng	Phụ thuộc

Độ từ thẩm P và độ cảm từ χ được xác định theo hệ thức sau:

$$P = B/H = I + 4\pi \chi; \quad \chi = I/H \quad (61)$$

Độ cảm từ mol được xác định theo hệ thức:

$$\chi = \chi_m F/d \quad (62)$$

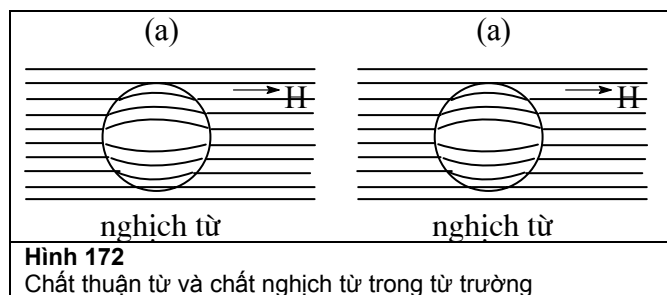
F là khối lượng mol của mẫu, d là tỷ trọng.

Các vật liệu từ khác nhau là do sự khác nhau của các giá trị P , χ , χ_m và các đại lượng đó phụ thuộc vào nhiệt độ như thế nào.

Chất nghịch từ được đặc trưng bằng giá trị âm, bé của χ , χ_m và $P < I$.

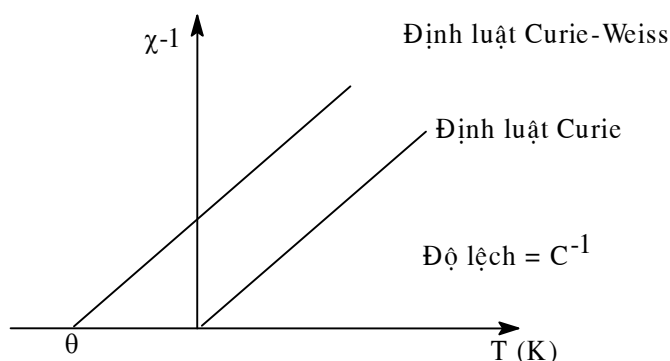
Chất thuận từ thì các đại lượng đó dương ($P > I$, χ và χ_m dương).

Nếu đặt trong từ trường thì số đường sức đi qua chất thuận từ lớn hơn so với số đường sức đi qua chân không, nhưng số đường sức đi qua chất nghịch từ thì có phần giảm đi (hình 172). Do đó chất thuận từ bị từ trường hút, còn chất nghịch từ bị từ trường đẩy nhẹ.



Chất sắt từ được đặc trưng bằng giá trị χ và x lớn, còn $P \gg I$ và do đó bị từ trường hút rất mạnh. Ở chất phản sắt từ $P > I$ còn χ và x cũng có các giá trị dương và gần với chất thuận từ.

4.2.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ. Định luật Curie – Weiss



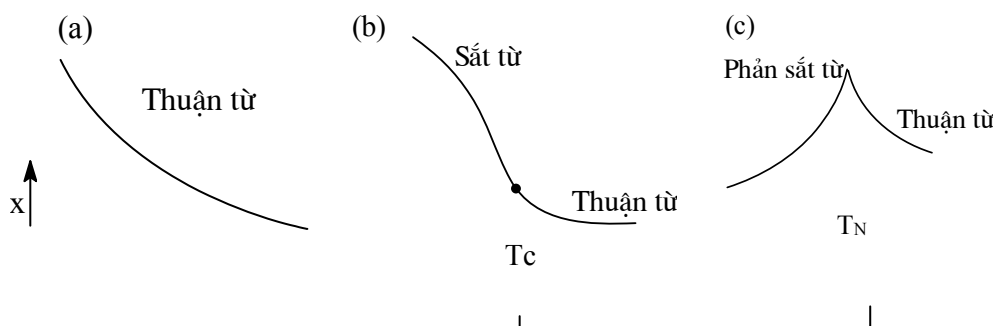
Độ cảm từ của vật liệu từ khác nhau, khác nhau về sự phụ thuộc vào nhiệt độ và ngay cả giá trị của chúng. Nhiều chất thuận từ tuân theo định luật đơn giản của Curie (đặc biệt ở khu vực nhiệt độ cao) nghĩa là độ cảm từ tỷ lệ nghịch với nhiệt độ.

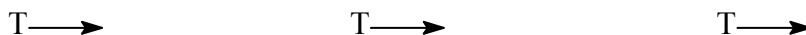
$$\chi = C/T \quad (63)$$

C là hằng số Curie. Tuy nhiên phù hợp tốt hơn với các dữ kiện thực nghiệm là định luật Curie – Weiss.

$$\chi = C/(T+q) \quad (64)$$

q là hằng số Weiss. Hình 174 giới thiệu hai kiểu phụ thuộc của độ cảm từ theo nhiệt độ $\chi^{-1} = f(T)$. Với chất sắt từ và chất phản sắt từ thì sự phụ thuộc vào nhiệt độ của χ không tuân theo định luật Curie và định luật Curie – Weiss (hình 174). Ở nhiệt độ thấp, chất sắt từ có độ cảm từ rất lớn, khi tăng nhiệt độ thì giảm mạnh (hình 174b). Trên nhiệt độ Curie (T_c) thì mất tính sắt từ và biến thành chất thuận từ và lại tuân theo định luật Curie – Weiss. Độ cảm từ của chất phản sắt từ tăng khi tăng nhiệt độ (hình 174c). Nhiệt độ mà ở đó độ cảm từ có giá trị cực đại gọi là nhiệt độ neli T_N . Trên T_N vật liệu trở thành thuận từ.



**Hình 174**

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ cảm từ vào nhiệt độ:
(a) chất thuận từ; (b) chất sắt từ; (c) chất phản sắt từ

Đại lượng χ của các vật liệu khác nhau và sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ được giải thích như sau:

Độ cảm từ của chất thuận từ có giá trị dương là do trong chất thuận từ có các electron độc thân đồng thời spin của chúng có khuynh hướng sắp xếp theo hướng của từ trường. Trong vật liệu sắt từ, spin của các electron được sắp xếp song song và có tương tác tổ hợp các spin của những ion cạnh nhau trong mạng lưới tinh thể. Giá trị χ lớn là do sự sắp xếp song song của spin trong chất đó ngay cả khi ở nhiệt độ thấp và từ trường mạnh. Trong các chất phản sắt từ, các spin electron được sắp xếp đối song song và bù trừ lẫn nhau. Do đó loại vật liệu này có thể có giá trị χ không lớn. Giá trị χ còn lại liên quan đến sự mất trật tự trong việc phân bố spin.

Vật liệu nào thì khi tăng nhiệt độ cũng làm tăng sự chuyển động của các ion và electron. Do đó điều đương nhiên là khi tăng nhiệt độ thì khuynh hướng chủ yếu là tăng sự mất trật tự của cấu trúc. Trong các vật liệu thuận từ thì năng lượng nhiệt của electron và của ion có khả năng bù trừ một phần tính trật tự phát sinh ra dưới tác dụng của từ trường ngoài. Thực tế ngay từ khi mất từ trường ngoài thì sự định hướng của các spin electron lại trở nên mất trật tự. Do đó khi tăng nhiệt độ thì độ cảm từ của chất thuận từ giảm theo định luật Curie và Curie – Weiss.

Vật liệu sắt từ và phản sắt từ thì khi tăng nhiệt sẽ làm tăng tính mất trật tự của sự phân bố đã sẵn có trật tự của các spin song song và đối song song. Với chất sắt từ thì điều này có tác dụng làm giảm χ khi tăng nhiệt. Với chất phản sắt từ thì việc giảm mức độ trật tự đối song song lại làm tăng χ .

Thông thường, để đặc trưng cho tính từ của vật liệu người ta dùng giá trị mômen từ m , vì rằng thông số này liên quan trực tiếp với số electron độc thân. Sự phụ thuộc giữa μ và χ là:

$$\chi = N \cdot \beta^2 \cdot \mu^2 / 3kT \quad (65)$$

N là số avôgadrô, b manheton Bohr, k là hằng số Boltzmann và

$$\mu = 2,83 \sqrt{\chi \cdot T} \quad (66)$$

Độ cảm từ, mômen từ của một chất được xác định bằng phép cân từ. Mẫu được đặt giữa các cực của điện từ rồi cân khối lượng mẫu tùy thuộc vào cường độ của từ trường. Electron độc thân trong các chất thuận từ bị từ trường hút nên khối lượng tăng lên khi ngắt nam châm điện. Ngoại suy giá trị thu được của độ cảm từ và cần tính đến các yếu tố khác nhau, đặc biệt là tính nghịch từ của mẫu và giá đựng mẫu.

4.2.1.3 Tính toán đại lượng mômen từ

Hai nguyên nhân cơ bản phát sinh ra mômen từ là spin của electron và chuyển động obitan của electron. Phần góp lớn nhất cho mômen từ tổng cộng là spin của electron. Có thể mô tả một cách thô thiển electron như là một điện tích điểm âm và tự quay xung quanh trục của nó. Giá trị mômen spin trong mẫu theo cách mô tả như vậy bằng 1,73 manheton – Bohr (μ_B)

Trong đó:

$$1\mu_B = eh/4\pi mc \quad (67)$$

ở đây e là điện tích electron, h là hằng số Planck, m là khối lượng electron, c là tốc độ ánh sáng.

Để tính mômen spin của một electron thì sử dụng công thức:

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)} \quad (68)$$

ở đây $s = 1/2$ là số lượng tử spin, $g \approx 2,00$ thừa số Lander, thay các giá trị vào ta có $\mu_s = 1,73\mu_B$.

Với nguyên tử hoặc ion có số electron độc thân lớn hơn 1 thì mômen spin tổng cộng bằng:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \quad (69)$$

ở đây S là tổng số số lượng tử spin của các electron độc thân. Như đối với ion sắt cao spin Fe^{3+} có 5 electron độc thân $S = 5/2$ còn $\mu = 5,92$. Bảng 38 giới thiệu giá trị μ_s của một số ion.

Trong một số chất, sự chuyển động của electron quanh hạt nhân cũng dẫn tới sự phát sinh mômen obitan, đưa một phần góp vào mômen tổng cộng. Đối với những chất như vậy, mômen tổng cộng bằng:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (70)$$

L là số lượng tử obitan của electron.

Các phương trình (67) và (69) sử dụng tính mômen từ của các nguyên tử cũng như các ion cô lập. Đối với chất rắn thì phương trình (69) không sử dụng được, vì rằng các mômen obitan bị triệt tiêu hoàn toàn hoặc một phần. Điều này là do điện trường của các nguyên tử xung quanh (hoặc ion xung quanh) hạn chế sự chuyển động obitan của electron. Các số liệu thực nghiệm thu được về mômen từ của các ion trên bảng 38 và trong đó còn đưa thêm những giá trị tính toán theo phương trình (69) và (70). Đa số trường hợp giá trị thực nghiệm gần bằng hoặc có phần nào hơi lớn hơn giá trị tính toán khi xuất phát chỉ có mômen spin.

Bảng 38 Giá trị thực nghiệm và lí thuyết mômen từ của các ion của kim loại chuyển tiếp				
Ion	Số electron độc thân	μ_s (tính được)	μ_{s+L} (tính được)	μ thực nghiệm
V^{4+}	1	1,73	3,00	~1,8
V^{3+}	2	2,83	4,47	~2,8
Cr^{3+}	3	3,87	5,20	~3,8
Mn^{2+}	5 (trạng thái cao spin)	5,92	5,92	~5,9
Fe^{3+}	5 (trạng thái cao spin)	5,92	5,92	~5,9
Fe^{2+}	4 (trạng thái cao spin)	4,90	5,48	$5,1 \div 5,5$
Co^{3+}	4 (trạng thái cao spin)	4,90	5,48	~5,4
Co^{2+}	3 (trạng thái cao spin)	3,87	5,20	$4,1 \div 5,2$
Ni^{2+}	2	2,83	4,47	$2,8 \div 4,0$
Cu^{2+}	1	1,73	3,00	$1,7 \div 2,2$

Các phương trình vừa trình bày để tính mômen từ dựa trên cơ sở của cơ học lượng tử. Việc khảo sát một cách chi tiết của phương pháp này rất khó khăn vì bộ máy tính toán khá phức tạp. Sự phù hợp giữa tính toán và thực nghiệm nói chung là không tốt (xem bảng 38). Thông thường, các nhà chuyên môn nghiên cứu và sử dụng các chất sắt từ cũng như phân sắt từ dùng một phương pháp khác đơn giản hơn nhiều để tính toán mômen từ. Trong khuôn khổ

của phương pháp này người ta chấp nhận rằng mômen từ của một electron chưa ghép đôi bằng $1\mu_B$. Như vậy thì mômen từ của ion có n electron độc thân bằng $n\mu_B$. Ví dụ cả hai ion cao spin Mn^{2+} và Fe^{3+} đều có mômen từ bằng $5\mu_B$. Hệ thức chính xác hơn để tính toán mômen từ có dạng:

$$\mu = gS \quad (71)$$

ở đây $g = 2$ còn $S = n/2$ là trạng thái spin của electron. Giá trị mômen từ μ_s tính theo phương pháp đó phần nào thấp hơn giá trị thực nghiệm trong bảng 38, dầu sao phương pháp này cũng có ích để tính μ .

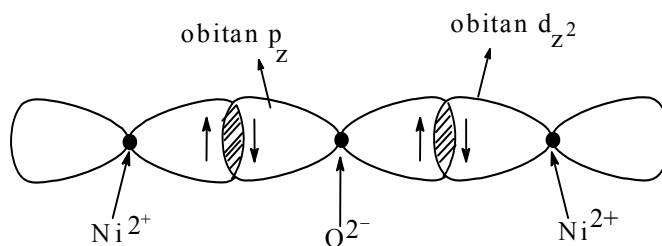
Để cho phương trình (71) phù hợp tốt với thực nghiệm phải thay đổi giá trị g , xem nó như một thông số điều chỉnh. Phương trình (71) chỉ tính mômen từ spin. Nếu chấp nhận rằng g có thể lớn hơn 2 thì điều này ứng với việc đưa vào sự bổ chính có mặt mômen obitan. Ví dụ với Ni^{2+} người ta chấp nhận là $g = 2,2 \div 2,3$.

4.2.1.4 Cơ chế trật tự sắt từ và phản sắt từ – tương tác trao đổi

Trong các chất thuận từ, mômen từ của các ion riêng rẽ có chứa electron độc thân, định hướng một cách ngẫu nhiên. Trật tự hoá chúng chỉ xảy ra dưới tác dụng của từ trường ngoài. Năng lượng tương tác giữa từ trường và lưỡng cực có thể tính toán dễ dàng. Trong phần này không nêu chi tiết của việc tính toán, nhưng về toàn bộ có thể nói rằng đại lượng năng lượng đó lớn hơn năng lượng nhiệt của ion hoặc của lưỡng cực và bằng kT .

Trong các chất sắt từ và phản sắt từ thì trật tự định hướng của mômen từ xảy ra một cách tự nhiên. Bởi vậy, trật tự đó cần phải đặc trưng bằng một năng lượng dương nào đó của sự tương tác giữa các spin cạnh nhau được sắp xếp song song hoặc đối song song. Sự ghép đôi của các spin hoặc tương tác tập thể của chúng có bản chất cơ học lượng tử. Hiện tượng xảy ra có thể hình dung một cách định tính, tuy nhiên bức tranh rõ ràng và dứt điểm của sắt từ, ví dụ như sắt, coban cho đến nay vẫn chưa biết được.

Tương tác của các spin xảy ra trong chất phản sắt từ gọi là tương tác trao đổi. Quá trình đó đối với niken oxit được trình bày trên sơ đồ hình 175. Ion Ni^{2+} có 8 electron d. Nếu Ni^{2+} nằm ở vị trí bát diện của các ion oxi thì 2 trong 8 electron đó được phân bố trong các obitan e_g (d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$). Những obitan đó định hướng song song với trục của tế bào mạng do đó chúng định theo hướng của các ion oxi bên cạnh. Những electron độc thân của obitan e_g của Ni^{2+} có thể tương tác với các obitan p của ion O^{2-} . Kết quả của tương tác đó làm phát sinh ra một trạng thái kích động làm chuyển electron từ obitan e_g của Ni^{2+} lên obitan p của ion oxi. Trên mỗi obitan p của O^{2-} có 2 electron ghép đôi đối song song. Do đó trong trường hợp nếu ion Ni^{2+} và O^{2-} nằm ở gần nhau đến nỗi tương tác electron có thể xảy ra thì trong toàn bộ tình thế sẽ tạo thành một mạch các electron tương tác. Kết quả spin của tất cả các ion Ni^{2+} bên cạnh bị ion O^{2-} tách ra và định hướng đối song song.



Hình 175

Tương tác spin của các electron d của Ni qua obitan p

của ion oxi làm phát sinh tính phản sắt từ

4.2.1.5 Một số khác niệm khác

Vật liệu sắt từ có cấu trúc miền tương tự như cấu trúc miền của chất xenhet điện (cấu trúc đômen). Trong mỗi đômen như vậy tất cả spin định hướng song song. Tuy nhiên, mặc dầu trong vật liệu về toàn bộ là bão hoà từ nhưng các đômen khác nhau vẫn có định hướng khác nhau.

Dưới tác dụng của từ trường ngoài, trong các chất sắt từ xảy ra hiện tượng tương tự như hiện tượng trong chất xenhet điện nằm trong điện trường. Đường cong phụ thuộc độ từ hoá M hoặc cảm ứng từ B vào cường độ từ trường H cũng có vòng từ trễ (giống như vòng từ trễ trong chất xenhet điện ở hình 165). Khi giá trị cường độ từ đủ lớn sẽ đạt bão hoà từ, lúc đó spin của tất cả đômen định hướng song song với nhau. Sự từ hoá và khử từ của vật liệu trong từ trường theo hướng ngược nhau thì xảy ra sự tản năng lượng, thông thường thoát ra dưới dạng nhiệt. Giá trị năng lượng từ mất mát trong một chu kì (từ hoá - khử từ) tỷ lệ với diện tích của vòng từ trễ. Đó là giá trị tổn thất từ trong vòng từ trễ. Đối với một số lĩnh vực dùng vật liệu sắt từ thì yêu cầu cần thiết là tổn thất từ trong vòng từ trễ phải rất nhỏ. Điều đó có nghĩa là diện tích vòng từ trễ càng bé càng tốt.

Vật liệu có lực kháng từ H_c nhỏ gọi là vật liệu từ mềm. Lực kháng từ đó là cường độ của từ trường ngược chiều cần thiết đặt vào để khử từ hoàn toàn trong vật liệu đó. Vật liệu từ mềm được đặc trưng bằng độ từ thẩm thấp, do đó nên vòng từ trễ hẹp và diện tích bé. Vật liệu từ cứng được đặc trưng bằng lực kháng từ cao độ từ hoá còn lại M_r lớn. Vật liệu từ cứng rất khó khử từ bởi vậy được sử dụng làm nam châm vĩnh cửu.

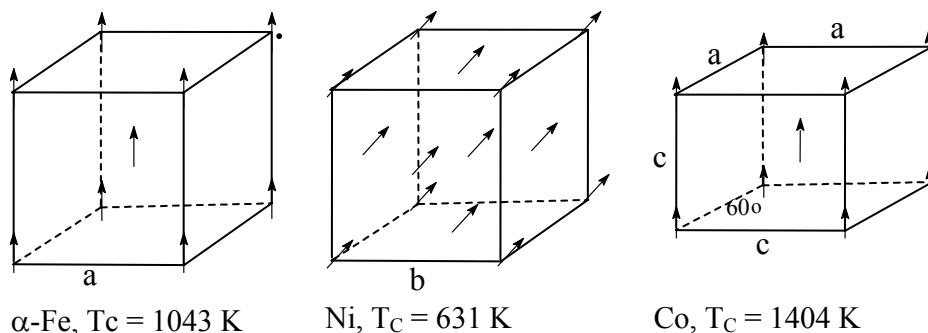
Trong tinh thể vật liệu sắt từ, mômen từ hợp thành được phân bố dọc theo một số hướng ưu tiên. Ví dụ ở sắt hướng đó song song với các trục của tế bào lập phương. Những trục như vậy gọi là trục dễ từ hoá (hình 176a).

Nhiều vật liệu từ có tính từ giao, nghĩa là có thể biến dạng khi từ hoá. Ví dụ Ni và Co bị co lại theo hướng từ hoá và giãn ra theo hướng trục giao. Trong từ trường yếu thì sắt có đặc tính ngược lại, còn trong từ trường mạnh thì dạng của sắt cũng thay đổi như Ni và Co. Mức độ thay đổi này không lớn lắm. Hệ số từ giao được xác định bằng tỷ lệ $\lambda_s = \Delta L/L_0$. Nói chung, sự thay đổi kích thước dưới tác dụng của từ trường cũng chỉ tương đương với sự thay đổi kích thước khi đun nóng mẫu vài độ.

4.2.2 Ví dụ một số vật liệu từ, cấu trúc và tính chất

4.2.2.1 Kim loại và hợp kim

Năm kim loại chuyển tiếp Cr, Mn, Fe, Co, Ni và đa số các lantanôit đều có tính sắt từ và phản sắt từ. Rất nhiều hợp kim và hợp chất giữa kim loại cũng được đặc trưng bằng một mức độ trật tự từ nào đó. Hình 176 giới thiệu các chất sắt từ Fe, Co, Ni.

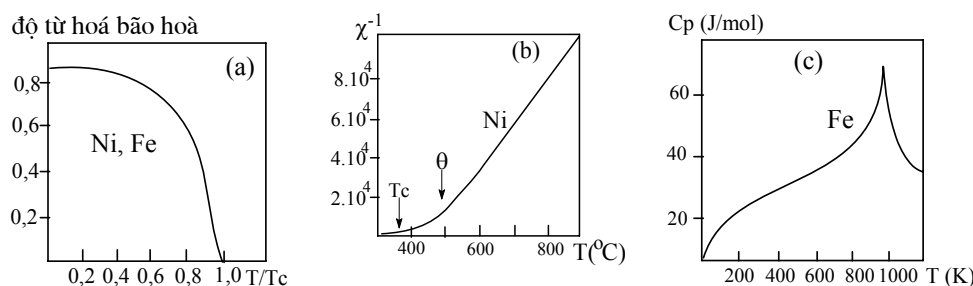
**Hình 176**

Trật tự sắt từ trong cấu trúc Fe_α (lập phương tâm khối), Ni (lập phương tâm mặt) và Co (chắc đặc lục phương)

Spin trong Fe_α định hướng theo hướng 100 song song với một cạnh của tế bào mạng. Spin trong Ni định hướng theo hướng 111 nghĩa là song song với đường chéo khối của lập phương. Spin của Co định hướng song song với trục c của tế bào mạng. Những ví dụ này chứng tỏ sự tồn tại tính sắt từ không liên quan gì đến cấu trúc của tinh thể.

Cr và Mn ở nhiệt độ thấp là chất phản sắt từ. Nhiệt độ Neli T_N của Mn và Cr bằng 95 K và 313 K. Mạng lưới tinh thể của mangan rất phức tạp còn của Cr thì có mạng lưới lập phương khối tâm như Fe_α . Trong mạng lưới Cr các spin định hướng đối song song với một trục của tế bào mạng. Một số đặc trưng của vật liệu sắt từ được trình bày trên hình 177. Hình a cho biết sự phụ thuộc độ cảm từ (hoặc mômen từ) theo nhiệt độ. Trên trục tung đặt giá trị của độ từ hoá bão hoà của sắt ứng với giá trị cực đại (ở 0 K), trục hoành đặt tỷ lệ nhiệt độ thực với nhiệt độ Curie (gọi là nhiệt độ quy đổi). Bởi vậy ở điểm Curie nhiệt độ qui đổi bằng đơn vị ($T/T_C = 1$). Sử dụng tọa độ này cho phép so sánh vật liệu có nhiệt độ Curie khác nhau và mômen từ khác nhau. Hình a cho thấy từ tính của sắt và niken rất giống nhau, ở các giá trị T/T_C thấp độ từ hoá bão hoà của kim loại không thay đổi và bắt đầu giảm rất nhanh khi T gần tới T_C .

Trên nhiệt độ Curie thì Fe, Ni, Co đều là thuận từ. Gần nhiệt độ T_C đường biểu diễn không tuyệt tính nữa. Sự sai lệch đó liên quan đến việc tồn tại gần của trật tự spin. Trật tự xa có trong trạng thái sắt từ (dưới T_C) bị biến mất, còn trật tự gần vẫn giữ được một phần nào ở trên T_C . Bởi vậy nhiệt độ θ (hằng số Weiss) hơi khác T_C .

**Hình 177**

Một số tính chất của vật liệu sắt từ

a) Sự phụ thuộc của độ từ hoá bão hoà đối với độ từ hoá bão hoà ở 0 K vào nhiệt độ quy đổi; b) Sự phụ thuộc giữa giá trị nghịch đảo độ cảm từ vào nhiệt độ (gần T_C có sai lệch với sự phụ thuộc tuyến tính); c) Nhiệt dung của Fe như là một hàm đối với nhiệt độ.

Việc chuyển từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ ở nhiệt độ T_C được mô tả bằng những thông số như là một sự chuyển pha loại hai bất kỳ (hoặc chuyển pha dạng λ). Đó là

một ví dụ của sự chuyển pha từ trật tự thành không trật tự. Trạng thái trật tự tuyệt đối chỉ tồn tại ở 0 K. Ở bất kỳ nhiệt độ nào thì cũng xảy ra quá trình mất trật tự, nhiệt độ càng tăng thì sự mất trật tự càng tăng. Sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ đi qua cực đại ở T_C (hình 177c).

Các lantanôit cũng có một cấu trúc từ trật tự do sự có mặt của electron độc thân 4f (trừ nguyên tố $4f^0$ là La và $4f^{14}$ là Yb và Lu). Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng thì đa số các lantanôit đều là phản sắt từ. Có một số lantanôit (chủ yếu ở cuối dãy) có thể là sắt từ hay phản sắt từ tùy thuộc vào nhiệt độ. Khi giảm nhiệt độ thì các nguyên tố này có biến hoá sau:

Thuận từ \longrightarrow Phản sắt từ \longrightarrow Sắt từ

Bảng 39 giới thiệu T_C và T_N của một số nguyên tố.

Bảng 39. Nhiệt độ T_N (biến hoá phản sắt từ) và T_C (biến hoá sắt từ) của các lantanôit		
Nguyên tố	T_N (K)	T_C (K)
Ce	12,5	
Pr	25,0	
Nd	19,0	
Sm	14,8	
Eu	90	
Gd	—	293
Tb	229	222
Dy	179	85
Ho	131	20
Er	84	20
Tm	56	25

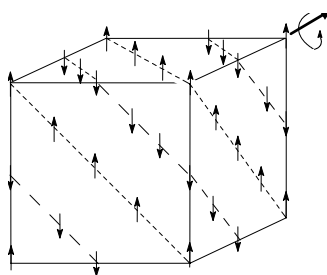
4.2.2.2 Oxit của kim loại chuyển tiếp

Sự thay đổi tính chất từ của các oxit này cũng liên quan đến sự thay đổi tính chất điện đã nói trong phần trước. Ba oxit thuộc chu kỳ 4 của nhóm này là TiO , VO , CrO là các chất nghịch từ. Trong đó các electron d không định vị ở từng ion M^{2+} riêng biệt mà chuyển dịch trong toàn mạng lưới, chúng lấp một phần ở vùng t_{2g} . Hình như mômen từ của các electron không định vị không tương tác với nhau. Do đó các chất này nghịch từ và có độ dẫn điện cao. Oxit của các nguyên tố chuyển tiếp (MnO , FeO , CoO , NiO) ở nhiệt độ cao thì thuận từ, còn nhiệt độ thấp được đặc trưng bằng cấu trúc từ có trật tự, các electron d định vị tại các ion M^{2+} riêng biệt. Chính sự định vị của các electron độc thân đó là nguyên nhân của tính từ và không có tính dẫn.

Các oxit MnO , FeO , CoO , NiO ở nhiệt độ thấp thì phản sắt từ, ở nhiệt độ cao thì thuận từ. Nhiệt độ T_N của các oxit đó là $MnO - 153^\circ C$, $FeO - 75^\circ C$, $CoO - 2^\circ C$, $NiO + 250^\circ C$. Cấu trúc tinh thể của tất cả các oxit ở trạng thái phản sắt từ cũng như trạng thái thuận từ đều giống nhau. Ở nhiệt độ cao chúng có cấu trúc kiểu $NaCl$. Có thể tưởng tượng và mô tả cấu trúc này theo nhiều phương khác nhau. Ở đây tiện nhất là xem cấu trúc tinh thể theo một trong bốn hướng 1 1 1, nghĩa là song song với đường chéo của tế bào lập phương mặt tâm. Ví dụ cấu trúc tinh thể NiO gồm các ion Ni^{2+} và O^{2-} luân phiên. Dưới $250^\circ C$ cấu trúc tinh thể chịu sự biến đổi thành mặt thoi sai lệch, dọc theo trục bậc ba song song với hướng 1 1 1 mạng lưới hơi bị co lại. Trong MnO cũng có thể xảy ra sự co tương tự như vậy. Ngược lại, trong cấu trúc FeO dọc theo trục này có phần bị giãn ra. Độ đối xứng của cấu trúc giảm, vì rằng tất cả các trục bậc bốn và ba trong số các trục bậc ba trở thành không đối xứng nữa. Chỉ còn một yếu tố đối xứng đó là trục bậc ba. Mức độ sai lệch của mạng lưới lập phương không lớn lắm do đó trên giản đồ nhiễu xạ tia X chưa chắc đã thấy được.

Nguyên nhân của sự sai lệch mặt thoi của mạng tinh thể NiO liên quan đến sự trật tự hoá phản sắt từ của ion Ni^{2+} . Trong giới hạn của một lớp cation, spin của tất cả các ion Ni^{2+} định hướng song song với nhau nhưng đối song song với spin ở các ion Ni^{2+} của lớp bên cạnh (hình 178). Siêu cấu trúc từ như vậy chỉ được nghiên cứu bằng phương pháp đồ thị neutron. Lúc đó sự khuếch tán neutron sẽ xảy ra trên hạt nhân nguyên tử cũng như trên các electron độc thân. Kiểu khuếch tán trên hạt nhân cho ta bức tranh nhiễu xạ tương tự như bức tranh nhiễu xạ của tia X. Cường độ của các pic trên giản đồ neutron và trên giản đồ tia X hơi khác nhau. Cấu trúc phản sắt từ (kiểu khuếch tán thứ hai) thể hiện dưới dạng các vạch phụ trên giản đồ neutron của mẫu bột. Có thể có hai nguyên nhân làm xuất hiện các vạch này là:

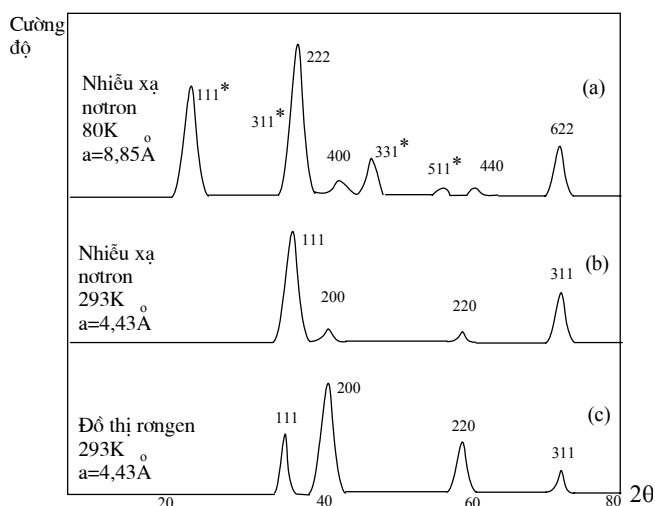
- a) Tương tác tập thể của các electron độc thân có thể dẫn tới xuất hiện siêu cấu trúc.

**Hình 178.**

Cấu trúc phản sắt từ của MnO, FeO, NiO
biểu diễn tế bào mạng giả lập phương
(không vẽ vị trí của ion oxy)

b) Neutron khuếch tán trên các electron độc thân, trong khi tia X không bị khuếch tán.

Hình 179 giới thiệu giản đồ nhiễu xạ neutron của MnO ghi ở trên và dưới nhiệt độ T_N và giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột MnO ở nhiệt độ phòng.

**Hình 179.**

Giản đồ nhiễu xạ neutron và giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột MnO
($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) các vạch đều có chỉ số Miller đối với tế bào lập
phương

So sánh hai bức tranh nhiễu xạ thu được ở trên T_N (b và c) cho thấy vị trí các vạch tương tự nhau nhưng rất khác nhau ở cường độ. Cấu trúc kiểu NaCl thì các giá trị hkl phải chẵn hoặc lẻ. Do đó 4 vạch đầu tiên trên hai giản đồ nhiễu xạ có các chỉ số 111, 200, 220, 311 nhưng trên giản đồ nhiễu xạ neutron các vạch 200, 220 lại có cường độ rất bé. Điều này là do khuếch tán neutron trên ion Mn^{2+} và O^{2-} ngược nhau về dấu, ít khác nhau về đại lượng. Bức tranh hoàn toàn khác khi quan sát giản đồ nhiễu xạ tia X, các vạch 200 và 220 có cường độ cao vì rằng tia X bị khuếch tán bằng các ion Mn^{2+} và O^{2-} lan truyền cùng pha. So sánh các hình 179a và 179b cho thấy dưới nhiệt độ T_N trên giản đồ nhiễu xạ xuất hiện các vạch bổ sung (có đánh dấu sao). Các vạch bổ sung đó là của pha siêu cấu trúc phản sắt từ. Như đã nói ở trên, đối xứng thực của pha phản sắt từ là mặt thoi nhưng một cách gần đúng có thể xem như lập phương với thông số mạng gấp đôi. Ở 80 K ($<T_N$) $a = 8,85 \text{ \AA}$ còn ở 293 K ($>T_N$) $a = 4,43 \text{ \AA}$ (hình 178). Thể tích của các tế bào nguyên tố tỉ lệ với nhau như 8 : 1. Các vạch phụ trên giản đồ nhiễu xạ

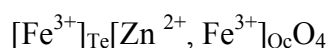
neutron của pha phản sắt từ có thể ghi các kí hiệu như trên hình 179a. Tất cả các giá trị hkl đều lẻ.

4.2.2.3 Spinen

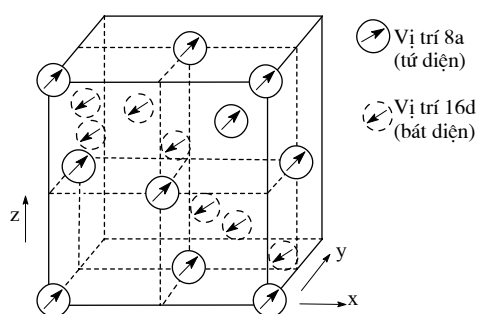
Về cấu trúc của spinen đã được trình bày ở chương 2. Trong phần này chỉ quan tâm đến phương diện từ tính do đó sẽ bàn đến các spinen có công thức MFe_2O_4 . Ở đây M là cation hoá trị 2 (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}). Các ferit thông thường là spinen đảo hoàn toàn hoặc đảo một phần. Vì rằng ion Fe^{3+} có 5 electron theo thuyết trường tinh thể thì không thích hợp với vị trí bát diện.

Điều lí thú là cấu trúc từ của ferit có thể là sắt từ hoặc cũng có thể là phản sắt từ. Điều này do các ion nằm trong vị trí tứ diện có spin từ định hướng đối song song với các spin từ của các ion nằm trong vị trí bát diện (xem hình 180).

Trong hình 180 không vẽ các ion O^{2-} . Việc tính toán mômen từ của các spinen khác nhau được sử dụng hệ thức (71). Ví dụ tính mômen từ của $ZnFe_2O_4$ ở nhiệt độ thấp nhất có cấu trúc spin đảo.



Vì rằng một nửa số ion Fe^{3+} nằm trong vị trí tứ diện, còn một nửa khác thì nằm ở vị trí bát diện, spin của chúng đối song song nên mômen tổng cộng của ion Fe^{3+} bằng không, ion Zn^{2+} có mômen từ bằng không. Vậy đây là chất phản sắt từ. Kết quả thực nghiệm đã khẳng định điều đó là đúng ($T_N = 9,5K$).



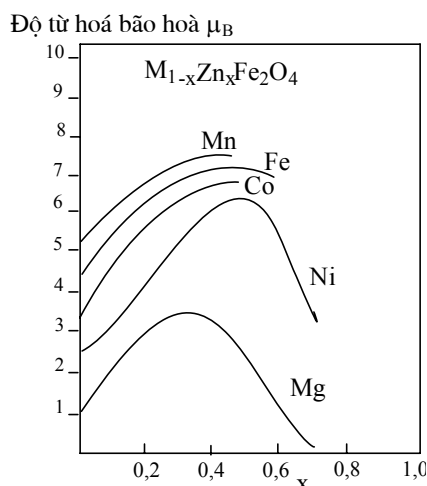
Hình 180.

Cấu trúc từ của spinen sắt từ và spinen phản sắt từ
Vị trí 8a (tứ diện), vị trí 16d (bát diện)

Với ferit magie $MgFe_2O_4$ cũng thu được kết quả như vậy. Tuy nhiên thực tế đây là chất sắt từ, nghĩa là có một giá trị mômen từ nào đó. Có thể giải thích hiện tượng này theo hai cách. Thứ nhất là có thể ferit có cấu trúc một phần trộn lẫn, trong đó một phần lớn Fe^{3+} nằm trong hốc bát diện, còn một phần nhỏ Fe^{3+} nằm trong hốc tứ diện. Như vậy, các spin đối song song chỉ bù trừ nhau được một phần thôi. Thứ hai có thể là mômen từ hiệu dụng của ion Fe^{3+} ở các vị trí khác nhau không giống nhau. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã khẳng định quan điểm thứ nhất. Ở nhiệt độ cao $MgFe_2O_4$ dần dần có cấu trúc spinen thuận. Mức độ đảo của spinen ở nhiệt độ phòng phụ thuộc rất mạnh vào chế độ nhiệt ban đầu. Quan trọng nhất là tốc độ nguội lạnh. Như trong các mẫu tôi nhanh thì mức độ đảo của spinen sẽ nhỏ và mômen từ của những chất như vậy cao hơn những mẫu làm nguội lạnh chậm đến nhiệt độ phòng.

Ferit mangan là spinen trộn lẫn, mức độ đảo của nó khoảng 20%. Vì rằng cả hai ion Mn^{2+} và Fe^{3+} đều có cấu hình electron d^5 nên mômen từ chung không phụ thuộc vào mức độ đảo và cách chế độ nhiệt. Có thể chờ đợi rằng $MnFe_2O_4$ là chất sắt từ và mômen từ chung của nó bằng $5\mu_B$. Thực nghiệm cũng đã chứng tỏ điều đó.

Ý nghĩa to lớn nhất về sự phân bố cation vào các hốc khác nhau có thể lấy ví dụ ferit có thành phần $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ở đây M là Mg, Ni, Co, Fe, Mn. Khi $x = 0$ thì có cấu trúc spinen đảo, nghĩa là $[Fe^{3+}]_{Te}[Fe^{3+}, M^{2+}]_{Oc}O_4$. Nếu spinen đảo hoàn toàn thì có thể tính được mômen từ μ của các ferit khác nhau có các giá trị là: M = Mg, $\mu = 0$; M = Ni, $\mu = 2$; M = Co, $\mu = 3$; M = Fe, $\mu = 4$; M = Mn, $\mu = 5$. Các giá trị tìm được bằng thực nghiệm có phần nào cao hơn (hình 181). Ferit kẽm nguyên chất ($x = 1$) ở nhiệt độ phòng có cấu trúc spinen thuận. Tuy nhiên spin của ion Fe^{3+} nằm trong hốc bát diện, định hướng một cách ngẫu nhiên và hoàn toàn không có trật tự dọc theo một hướng nào cả. Bởi vậy $ZnFe_2O_4$ thuận từ độ từ hoá bão hoà bằng không. Khi hình thành spinen hỗn hợp bằng cách thay thế một phần Zn^{2+} vào vị trí M^{2+} sẽ xảy ra sự chuyển dần dần từ cấu trúc spinen đảo tới cấu trúc spinen thuận. Việc đưa ion Zn^{2+} vào hốc tứ diện lại dẫn tới sự đẩy Fe^{3+} từ hốc tứ diện vào hốc bát diện nghĩa là $[Fe^{3+}Zn^{2+}]_{Te}[M_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]_{Oc}O_4$. Nếu dung dịch rắn vẫn còn phần sắt từ (MFe_2O_4 khi $x = 0$) thì mômen từ μ phải tăng tuyến tính theo x và khi $x = 1$ ($ZnFe_2O_4$) phải bằng $10\mu_B$. Tuy nhiên rất lâu trước khi đạt thành phần $x = 1$ tương tác phản sắt từ của spin các ion ở vị trí tứ diện và bát diện bị phá vỡ và đại lượng độ từ hoá bắt đầu giảm. Ở các giá trị nhỏ của x đại lượng độ từ hoá bão hoà thu được từ thực nghiệm còn tăng dần phù hợp với giả thiết phản sắt từ. Khi $x = 0,4 \div 0,5$, sự phụ thuộc từ hoá bão hoà vào thành phần dung dịch rắn đi qua cực đại.



Hình 181.

Sự phụ thuộc mức từ hoá bão hoà vào thành phần dung dịch rắn



Từ tính của các ferit và sự biến đổi của chúng được xác định không những chỉ bằng giá trị của mômen từ của chúng mà còn bằng nhiều thông số khác. Trong đó có độ từ hoá bão hoà M_{bh} , hằng số từ giao λ_s , độ từ thẩm P , hằng số bất đối xứng tinh thể học về từ K_1 . Tùy theo mục đích thực tế người ta có thể chọn các ferit có những tính chất thích hợp. Sự thay đổi các thông số từ có thể đạt được bằng cách tạo thành các ferit hỗn hợp – dung dịch của hai hay nhiều ferit nguyên chất. Ví dụ, khi thay thế ion Mn^{2+} bằng ion Fe^{2+} trong $MnFe_2O_4$ có thể tạo thành dung dịch rắn $Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ với thông số bất đẳng hướng từ bằng không. Thông số này đặc trưng cho sự dễ dàng tái định hướng mômen từ của chất trong từ trường ngoài. Sự giảm tính chất bất đẳng hướng từ làm tăng độ thẩm từ là một điều rất quan trọng đối với ứng dụng thực tế.

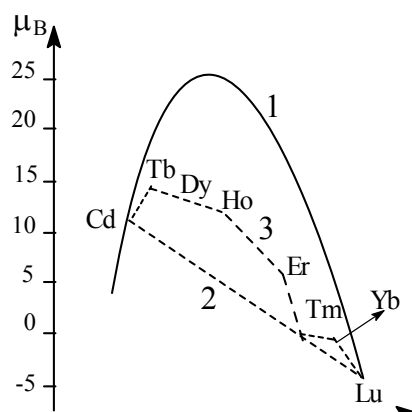
4.2.2.4 Granat

Một số granat là vật liệu từ quan trọng. Công thức chung granat có thể biểu diễn dưới dạng $A_3B_2X_3O_{12}$. A là ion có bán kính lớn ($\approx 1 \text{ \AA}$) và số phối trí 8. Trong tinh thể granat thì ion A nằm trong tâm lập phương biến dạng. B và X là các ion có kích thước bé chiếm các vị trí tứ diện và bát diện tương ứng. Trong đó granat có tính chất từ quan trọng nhất là: $A = Y$ hoặc là đất hiếm (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), B và X là Fe^{3+} . Một trong số các đại diện quan trọng nhất của granat là granat ytri $Y_3Fe_5O_{12}$. Có thể có các tổ hợp A B X khác nữa, ví dụ:

	A	B	X	O
Grossula	Ca ₃	Cr ₂	Si ₃	O ₁₂
Uvarôvit	Ca ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
Pirôp	Mg ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
Andradit	Ca ₃	Fe ₂	Si ₃	O ₁₂
	Ca ₃	CaZr	Ge ₃	O ₁₂
	Ca ₃	Te ₂	Zn ₃	O ₁₂
	Na ₂ Ca	Ti ₂	Ge ₃	O ₁₂
	NaCa ₂	Zn ₂	V ₃	O ₁₂

Granat sắt ytri và tất cả các granat nguyên tố đất hiếm đều có nhiệt độ Curie từ 548 đến 578 K. Để đánh giá mômen từ của các granat đó cần phải tính mômen từ của cả ba kiểu ion nằm trong các hốc lập phương biến dạng (số phối trí 8 kí hiệu 24c), hốc tứ diện (kí hiệu 24d) và bát diện (kí hiệu 16a). Hình như spin của các ion nằm trong các nút 24d định hướng đối song song với spin của những ion ở các nút 24c và 16a.

Mômen từ của các ion Fe^{3+} chiếm hai vị trí khác nhau thường bù trừ cho nhau, do đó cứ một đơn vị công thức $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ chỉ còn mômen từ của một ion Fe^{3+} chưa bão hoà. Vì rằng ion Y^{3+} có cấu hình electron là d^0 nên mômen từ của Y^{3+} bằng không. Vậy mômen từ của granat sắt ytri phải bằng $5\mu_B$, thực nghiệm đã chứng tỏ điều này. Mômen từ của granat đất hiếm có thể tính theo công thức $(3\mu_M - 5)\mu_B$. Ở đây μ_M là mômen từ của ion vị trí 24c. Ion Gd^{3+} có 7 electron f do đó $\mu_{\text{Gd}} = 7\mu_B$. Vậy mômen từ tổng cộng của granat sắt gadoli phải bằng $16\mu_B$. Giá trị này khá phù hợp với giá trị thực nghiệm. Với ion Lu^{3+} (cấu hình f^{14}) có $\mu_{\text{Lu}} = 0$. Do đó mômen từ tổng cộng bằng $5\mu_B$, phù hợp với thực nghiệm. Mômen obitan của các ion từ Tb đến Yb có lẽ không bị nén hoàn toàn, bởi vậy giá trị μ_M phần nào cao hơn giá trị tính theo công thức (69) là công thức chỉ tính đến mômen từ của spin. Hình 182 để so sánh các giá trị μ thực nghiệm và tính toán. Các giá trị thực nghiệm đều nằm giữa hai đường lí thuyết, điều đó chứng tỏ rằng mômen obitan chỉ bị nén một phần thôi.



Hình 182.

Mômen từ granat đất hiếm ở 0 K

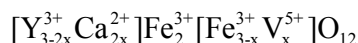
1- Tính theo phương trình (70);

2- Tính theo phương trình (69);

3- Giá trị thực nghiệm

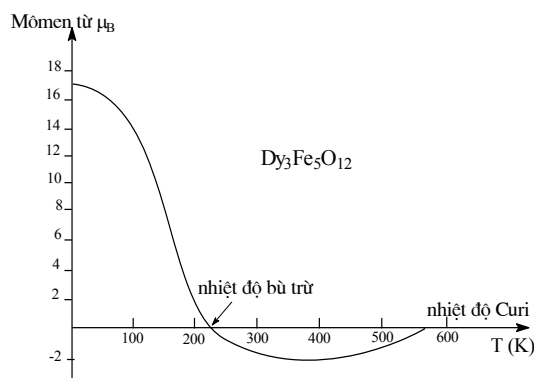
Mômen từ của granat đất hiếm phụ thuộc vào nhiệt độ có dạng đặc biệt. Mômen từ granat đất hiếm ở 0 K giảm khi tăng nhiệt độ và ở nhiệt độ bù trừ thì bằng 0. Sau đó lại tăng nhưng có dấu ngược lại. Đến nhiệt độ Curie lại giảm đến 0 (hình 183). Nguyên nhân của sự phụ thuộc đó là do spin của các ion trong phân mạng đất hiếm bị mất trật tự nhanh hơn spin của các ion trong phân mạng sắt.

Các cation trong thành phần granat dễ dàng thay đổi bằng những cation khác và do đó thay đổi một cách hệ thống tính chất từ của loại vật liệu này. Ví dụ ion của nguyên tố hoá trị 3 có bán kính lớn nằm ở vị trí 24c có thể thay thế một phần bằng các ion Ca^{2+} và để đảm bảo tính trung hoà điện thì một phần ion Fe^{3+} ở vị trí tứ diện lại bị thay thế bằng V^{5+} , công thức của loại granat như vậy có thể viết dưới dạng:



4.2.2.5 Imenhit và perôpkit

Imenhit là tên gọi của một nhóm chất có công thức ABO_3 , trong đó A là Fe, Co, Ni, Cd, Mg; B là Ti, Rh, Mn. Chúng có cấu trúc tương tự Cr_2O_3 , hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và corun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Imenhit có mạng lưới mặt thoi ($a = 5,538\text{\AA}$, $\alpha = 54^\circ 41'$) nhưng tiện nhất xem nó như mạng lục phương có kích thước lớn ($a = 5,048\text{\AA}$, $c = 14,026\text{\AA}$). Có thể tưởng tượng một cách đơn giản cấu trúc tinh thể gồm phân mạng gói ghém chắc đặc lục phương của ion O^{2-} , cation chiếm 2/3 vị trí bát diện. Cấu trúc tinh thể của imenhit cũng có thể hình dung là dẫn xuất của mạng lưới NiAs trong đó 1/3 vị trí bát diện để trống.



Hình 183.

Sự từ hoá tự nhiên của granat sắt-dydim phụ thuộc vào nhiệt độ

Cấu trúc perôpkit đã trình bày khá kĩ trong chương 2. Một số oxit có chứa Fe^{3+} , $\text{Mn}^{3+,4+}$ có cấu trúc perôpkit là những chất sắt từ. Ví dụ hỗn hợp $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ và $\text{A}^{2+}\text{Mn}^{3+,4+}\text{O}_3$ tạo thành dung dịch rắn thay thế bậc hai.



Trong đó ion có kích thước lớn La^{3+} và A^{2+} nằm ở vị trí có số phối trí 12 còn ion $\text{Mn}^{3+,4+}$ nằm ở hốc bát diện. A^{2+} có thể là Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Kết quả nghiên cứu chi tiết các hệ này cho thấy giản đồ trạng thái của chúng, tính chất từ đặc trưng tinh thể của chúng rất phức tạp.

4.2.2.6 Magnetôplômbit

Đó là khoáng vật có công thức $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Hợp chất cũng có cấu trúc như vậy nhưng trong đó chì bị thay thế bằng bari $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ có tên gọi là hexaferit bari là một cấu trúc quan trọng của nam châm vĩnh cửu. Cấu trúc của magnetôplômbit cũng giống như cấu trúc của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (công thức $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ xem hình 29, 141, 142). Hình 141 cho thấy $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có cấu trúc gồm các lớp oxi gói ghém chắc đặc. Mỗi chu kỳ có 5 lớp. Cứ mỗi lớp có 4 oxi trong tế bào mạng, nhưng đến lớp thứ năm thì chỉ có một ion oxi; do đó mỗi một tầng có $(4 \times 4) + 1 = 17$ ion oxi. Trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì ion Na^+ được phân bố ở các vị trí trong của lớp thứ năm. Còn trong

magnetôplômbit thì lớp thứ năm chỉ có 3 ion oxi (nghĩa là chỉ còn thiếu 1 ion), vị trí còn trống có ion kích thước lớn Pb^{2+} hoặc Ba^{2+} chiếm. Do đó một tầng của magnetôplômbit có $(4 \times 4) + 3 = 19$ ion và một ion Ba^{2+} (hoặc Pb^{2+}).

Hexaferit bari có cấu trúc từ rất phức tạp, vì rằng ion Fe^{3+} chiếm 5 vị trí khác nhau trong tinh thể. Tuy nhiên mômen từ tổng cộng của $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ bao gồm mômen từ của 8 ion Fe^{3+} định hướng cùng chiều và mômen từ của 4 ion Fe^{3+} định hướng theo chiều ngược lại. Do đó mômen từ tổng cộng bằng $20\mu_B$.

4.3 Các tính chất quang, vật liệu phát quang và laze

4.3.1 Sự phát quang và chất phát quang

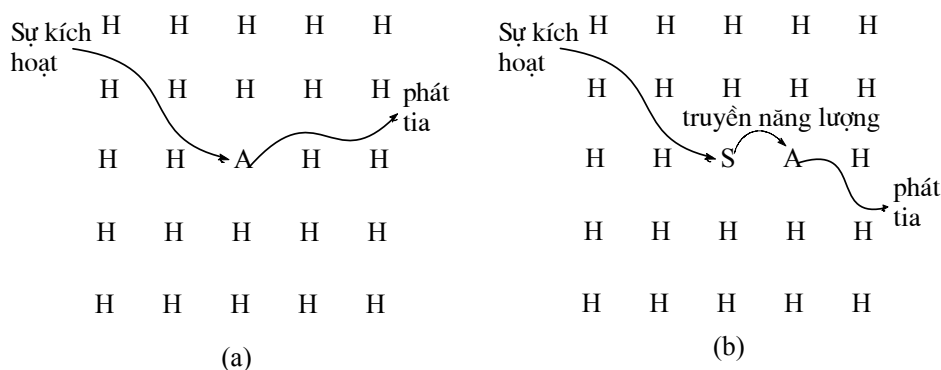
4.3.1.1 Định nghĩa và nhận xét mở đầu

Phát quang là tên gọi chung của hiện tượng phát ra ánh sáng của chất sau khi hấp thụ năng lượng bên ngoài. Có nhiều nguồn bức xạ kích thích khác nhau. Như *quang phát quang* là sự phát quang do tác dụng của photon ánh sáng. *Điện phát quang* là phát quang do tác dụng của năng lượng điện, còn *phát quang tia âm cực* là dùng tia âm cực hoặc chùm electron có năng lượng đủ lớn để gây ra sự phát quang, nếu sự phát sáng chỉ kéo dài được 10^{-8} giây sau khi ngừng kích thích thì gọi là *sự phát huỳnh quang*. Như vậy, sự phát huỳnh quang dừng lại hẳn ngay sau khi lấy nguồn kích thích. Nếu sau khi lấy nguồn kích thích mà sự phát sáng còn kéo dài tiếp tục (hàng giây, hàng phút, hàng giờ) thì gọi là hiện tượng *phát lân quang*.

Vật liệu phát quang có chứa hai thành phần chính: chất *tinh thể đóng vai trò nền* (ví dụ ZnS , CaWO_4 , Zn_2SiO_4 ...), chất hoạt hoá thêm vào tinh thể nên một lượng rất ít (ví dụ cation Mn^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{2+}) đôi khi còn có thêm một lượng chất phụ gia thứ hai gọi là chất phụ gia tăng nhạy.

Cơ chế của sự phát bức xạ ánh sáng của chất phát quang vô cơ được trình bày trong hình 184.

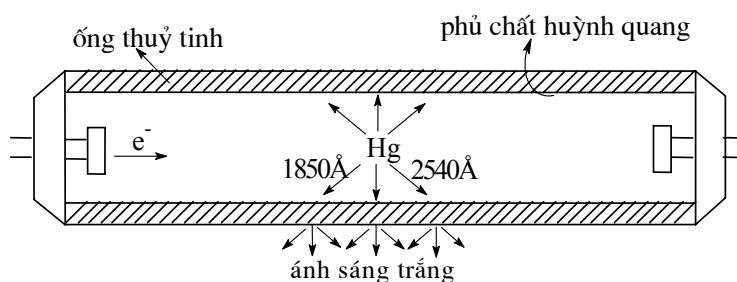
Nói chung năng lượng của chất phát ra bé hơn năng lượng của tia kích hoạt, nghĩa là sự phát sáng của chất rắn thông thường chuyển dịch về phía sóng dài so với tia kích hoạt. Trong các đèn huỳnh quang (lĩnh vực quan trọng nhất trong việc sử dụng chất phát quang vô cơ) thì bức xạ kích hoạt là ánh sáng cực tím (nguồn bức xạ thuỷ ngân).



Hình 184.**Cơ chế sự phát quang**

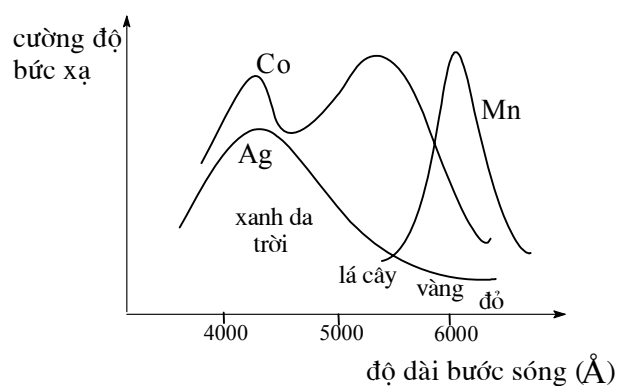
- a) Mạng tinh thể nền là H, đưa thêm chất hoạt hoá A vào
 b) Mạng tinh thể nền là H, đưa thêm chất hoạt hoá A và chất tăng nhạy S.

Hình 185 giới thiệu sơ đồ một bóng đèn huỳnh quang: gồm một ống thủy tinh bên trong phủ chất huỳnh quang. Trong ống được lấp đầy hơi thủy ngân và argon. Khi phóng điện qua bóng đèn các electron va đập vào nguyên tử Hg ở trạng thái kích động, các electron chuyển sang mức năng lượng cao hơn. Khi chuyển trở lại trạng thái cơ bản chúng sẽ giải phóng ra các tia cực tím có độ dài sóng 2540 và 1850Å. Các tia này va đập lên lớp chất huỳnh quang phủ ở mặt bên trong ống làm phát ánh sáng trắng.

**Hình 185.**

Sơ đồ đèn huỳnh quang

Hình 186 là quang phổ bức xạ của các chất huỳnh quang trên cơ sở nền ZnS được hoạt hoá bằng các chất khác nhau. Mỗi chất hoạt hoá ứng với một quang phổ đặc trưng làm cho nền tinh thể ZnS có một ánh sáng nhất định. Trong quá trình phát quang, các ion chất hoạt hoá đều ở trạng thái kích động.

**Hình 186.**

Quang phổ huỳnh quang của chất phát quang trên nền ZnS có chứa các chất hoạt hoá khác nhau, khi bức xạ bằng ánh sáng cực tím

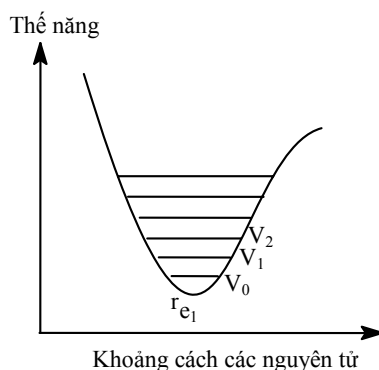
Ion	Trạng thái cơ bản	Trạng thái kích thích
Ag^+	$4d^{10}$	$4d^9 5p^1$
Sb^{3+}	$4d^{10} 5s^2$	$4d^{10} 5s^1 5p^1$
Eu^{2+}	$4f^7$	$4f^6 5d^1$

Chất nền dùng để điều chế tinh thể phát lân quang gồm hai nhóm:

- Chất điện môi đặc trưng bằng kiểu liên kết ion. Ví dụ $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Zn_2SiO_4 , apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$, khi đưa chất hoạt hoá vào tinh thể nền này sẽ phát sinh ra một dãy mức năng lượng gián đoạn. Vị trí của các mức năng lượng đó được biến đổi bằng sự bao quanh từng khu vực của mạng tinh thể chất nền. Để mô tả tính chất phát quang trong các hợp chất ion này người ta dùng tọa độ hình thể (configuration).
- Các sunfua bán dẫn với liên kết cộng hoá trị, ví dụ ZnS . Trong đó cấu trúc vùng chủ yếu được biến hoá bằng cách thêm các mức năng lượng định vị do đưa thêm ion kích hoạt vào.

4.3.1.2 Mẫu tọa độ hình thể (configuration coordinate)

Biểu diễn đồ thị sự phụ thuộc thế năng của trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của electron ở tâm chất phát quang vào tọa độ tổng quát (thường là khoảng cách giữa các nguyên tử). Hình 187 trình bày sự phụ thuộc đó của trạng thái cơ bản. Đường cong thế năng cho phép đánh giá định tính sự thay đổi thế năng phụ thuộc khoảng cách giữa các nguyên tử. Đường cong đi qua cực tiểu ứng với đại lượng cân bằng nào đó của độ dài liên kết r_e . Trong trạng thái cơ bản của electron đó chỉ có thể có những trạng thái dao động gián đoạn khác nhau của ion ứng với các mức năng lượng V_0, V_1, \dots . Đường cong thế năng trên hình 187 tương ứng với mỗi trạng thái electron của tâm phát quang.



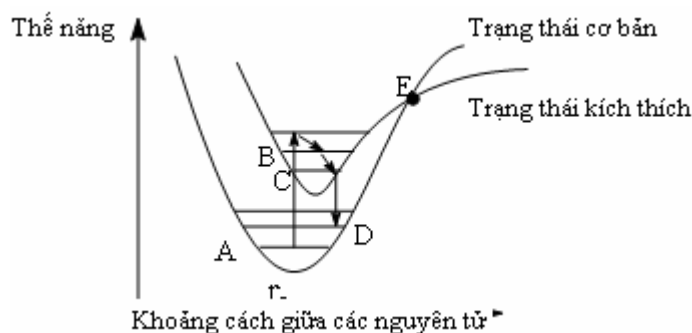
Hình 187.
Sự thay đổi thế năng của trạng thái cơ bản của tâm phát quang phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể ion

Hình 188 mô tả vị trí điển hình các đường cong thế năng của trạng thái cơ bản và của trạng thái kích. Sử dụng hình 188 để giải thích một số nét đặc biệt của chất phát quang.

Trước hết, quá trình kích thích là chuyển tâm hoạt động từ mức năng lượng A của trạng thái cơ bản lên một trong các mức dao động cao hơn. Ví dụ mức B của trạng thái kích thích. Sau đó trong quá trình tích thoát (relaxation) nhanh ở trạng thái kích thích sẽ chuyển về mức năng lượng thấp C và xảy ra sự tách ly một phần năng lượng. Năng lượng mất đi dưới dạng nhiệt. Cuối cùng tâm hoạt động quay về trạng thái cơ bản của mình (lên mức A, hoặc mức D) và phát ra ánh sáng. Vì rằng năng lượng kích hoạt chuyển từ A đến B cao hơn năng lượng phát ra khi chuyển từ C đến D, nên bức xạ phát ra được đặc trưng bằng sóng dài hơn so với bức xạ kích hoạt.

Hình 188 có thể giải thích hiện tượng tắt nhiệt xảy ra khi ở một nhiệt độ cao nào đó thì sự phát sáng của chất phát quang giảm đi rõ rệt.

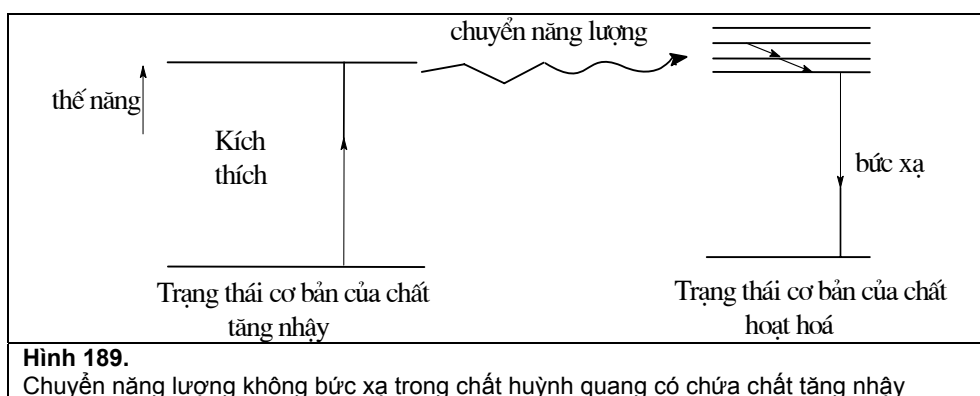
Hình 188 cho thấy ở điểm E đường cong thế năng của trạng thái cơ bản và đường cong thế năng của trạng thái kích thích giao nhau. Như vậy, ở điểm này ion ở trạng thái kích thích có thể chuyển về trạng thái cơ bản ở cùng mức năng lượng. Như vậy điểm E là điểm di chuyển đặc biệt. Nếu ion chuyển vào trạng thái kích thích có đủ năng lượng và đạt điểm E thì nó có thể rơi lên một trong những mức dao động của trạng thái cơ bản. Nếu điều này xảy ra thì tất cả năng lượng tách ra được thoát ra dưới dạng năng lượng dao động và không có sự phát sáng. Bởi vậy năng lượng ứng với điểm E được gọi là năng lượng tới hạn. Mức tới hạn như vậy của năng lượng có thể đạt được bằng cách đun nóng vì rằng khi đó năng lượng nhiệt của ion tăng lên và khả năng chuyển lên mức dao động cao hơn.



Hình 188.

Sự thay đổi thế năng của trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của tâm chất phát quang phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử

Điều trình bày trên đây để giải thích hiện tượng tắt nhiệt kiểu chuyển tức là một trong các ví dụ của sự *chuyển không bức xạ*. Trong những quá trình chuyển như vậy ion kích thích mất năng lượng dư của mình bằng cách truyền năng lượng dao động ra xung quanh trong mạng lưới của tinh thể nền. Ở trường hợp này, ion kích thích có thể quay lại mức năng lượng thấp mà không phát ra bức xạ điện (nghĩa là ánh sáng).



Hình 189.

Chuyển năng lượng không bức xạ trong chất huỳnh quang có chứa chất tăng nhạy

Một kiểu khác của sự chuyển không bức xạ liên quan đến trường hợp chất phát quang chứa chất tăng nhạy gọi là sự chuyển năng lượng không bức xạ (hình 189). Sự chuyển năng lượng không bức xạ được thực hiện nếu:

- + Mức năng lượng của chất hoạt hoá và chất tăng nhạy ở trạng thái kích thích gần nhau.
- + Ion chất hoạt hoá và chất tăng nhạy chiếm vị trí gần nhau trong mạng lưới tinh thể nền.

Trong trường hợp như vậy, dưới tác dụng của chiếu sáng kích thích, trước hết chuyển tất cả các ion của chất tăng nhạy lên trạng thái kích thích. Sau đó mới xảy ra sự chuyển năng lượng lên ion của chất hoạt hoá bên cạnh. Lúc này quá trình chuyển không xảy ra sự mất năng lượng (hoặc chỉ mất một phần năng lượng không đáng kể), còn ion của chất tăng nhạy lại chuyển về trạng thái cơ bản. Cuối cùng các ion hoạt hoá chuyển sang trạng thái cơ bản và phát ra ánh sáng.

Sự chuyển không bức xạ năng lượng là cơ sở của tác dụng nhiễm độc do một số tạp chất. Cơ chế của tác dụng nhiễm độc là việc chuyển năng lượng từ chất tăng nhạy hoặc chất hoạt hoá sang nguyên tử tạp chất. Lúc này năng lượng khuếch tán trong mạng lưới tinh thể của chất nền chuyển thành năng lượng dao động. Khi điều chế các tinh thể lân quang cần phải loại

hết các ion có khuynh hướng gây ra sự chuyển không bức xạ về trạng thái cơ bản (ví dụ Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}).

4.3.1.3 Một số vật liệu phát lân quang

Hiện nay đã nghiên cứu thực nghiệm rất nhiều hệ kiểu “*nền-chất hoạt hoá*” với mục đích xác định các đặc tính chủ yếu của chúng như là những chất phát lân quang. Trong đó có nhiều hệ tỏ ra có triển vọng sử dụng thực tế. Tuy nhiên, các tiến bộ trong việc tạo ra nhiều vật liệu phát quang mới đều liên quan đến việc giải thích một cách lý thuyết mối quan hệ giữa cấu trúc tinh thể và vị trí mức năng lượng của các ion tạp chất.

Dưới đây đưa ra vài ví dụ của việc sử dụng chất phát quang. Trong các bóng đèn huỳnh quang sử dụng rộng rãi chất phát quang trên nền apatit với các phụ gia là ion Mn^{2+} và Sb^{3+} . Fluorapatit có công thức $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, đưa thêm Sb^{3+} thì sẽ phát ra màu vàng da cam, đồng thời đưa cả hai ion Mn^{2+} và Sb^{3+} sẽ cho một phổ phát xạ khá rộng của vật liệu phát quang bao gồm toàn vùng phát ánh sáng trắng.

Thay thế một phần F^- trong fluorapatit bằng ion Cl^- có thể thay đổi sự phân bố độ dài sóng của phổ bức xạ. Hiệu ứng này được giải thích như sau: thay thế Cl^- vào vị trí F^- làm thay đổi vị trí mức năng lượng của các ion hoạt hoá và do đó làm thay đổi độ dài sóng bức xạ. Như vậy, sự thay đổi thành phần hoá học của chất phát sáng là một biện pháp có hiệu quả để đạt màu mong muốn khi chiếu sáng.

Bảng 40. Một số chất phát quang sử dụng trong đèn huỳnh quang		
Chất phát quang	Hoạt hoá	Màu
Villemit Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	Xanh da trời
Y_2O_3	Eu^{3+}	Đỏ
Điopzit $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Ti	Xanh
Vollastônit CaSiO_3	Pb, Mn	Xanh
$(\text{Sr}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$	Sn	Da cam
Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$	Sn, Mn	Trắng

Ion hoạt hoá là Eu^{3+} có giá trị quan trọng nhất. Khi đưa nó vào chất phát quang sẽ cho ánh sáng màu đỏ, điều này được sử dụng cho màn ảnh vô tuyến màu. Trong chất phát quang $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, nhóm $[\text{VO}_4]^{3-}$ hấp thụ năng lượng tia âm cực trong ống phát electron, ion Eu^{3+} là êmitơ (cực phát) phát năng lượng. Việc chuyển điện tích từ nhóm VO_4^{3-} cho Eu^{3+} hình như là quá trình không phát xạ xảy ra theo cơ chế trao đổi qua ion O^{2-} . Sự phát sinh trật tự phản sắt từ của các ion Ni^{2+} trong NiO cũng giải thích bằng cơ chế của sự tương tác trao đổi như vậy. Sự chuyển năng lượng trong các chất phát quang theo cơ chế trao đổi đặc biệt có hiệu quả nếu liên kết hoá học kim loại – oxi – kim loại dọc theo một đường. Chính trong trường lực đó mới đạt được sự xen phủ cực đại các obitan nguyên tử. Trong chất phát quang $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ góc giữa các liên kết vanadi – oxi – oxi bằng 170° , do đó việc chuyển năng lượng được thực hiện một cách nhanh chóng.

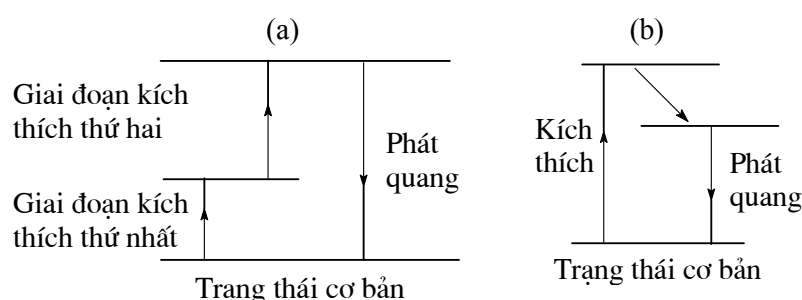
Khi dùng chất hoạt hoá là ion Eu^{3+} thì về nguyên tắc có thể thực hiện sự chuyển năng lượng lên các mức f khác nhau. Những sự chuyển khác nhau như vậy có thể quan sát được vì rằng màu của các chất phát quang đó phụ thuộc vào cấu trúc của tinh thể nền, đặc biệt là vào vị trí đối xứng mà ion Eu^{3+} chiếm. Nếu Eu^{3+} nằm ở tâm đối xứng (ví dụ khi hoạt hoá các tinh thể NaLuO_2 và $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ bằng Eu^{3+}) thì xác suất lớn nhất là kiểu chuyển $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Kết quả chất phát quang này phát ra ánh sáng màu da cam. Nếu Eu^{3+} không nằm ở tâm đối xứng (như trường hợp $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$) thì xác suất lớn nhất là kiểu chuyển $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ và ánh sáng là màu đỏ. Như vậy cấu trúc tinh thể nền có giá trị bậc nhất đối với màu của chất phát quang.

Để chuẩn bị làm màn hình của các vô tuyến màu người ta sử dụng các chất phát quang âm cực có ba màu:

- Đỏ (thông thường là $\text{YVO}_4\text{-Eu}^{3+}$)
- Xanh (ZnS:Ag^+)
- Da trời (ZnS:Cu^+).

Để chuẩn bị làm màn hình của vô tuyến đen trắng, sử dụng hỗn hợp xanh (ZnS - Ag^+) và vàng ($(\text{Zn, Cd})\text{S:Ag}^+$) làm chất phát âm cực.

4.3.1.4 Chất phát quang phản tích trữ



Hình 190.

Sơ đồ của quá trình xảy ra trong chất phát quang phản tích trữ (a) và trong chất phát quang thường (b)

Chất phát quang phản tích trữ là một loại chất phát sáng gần đây đang được lưu ý nhiều. Nét khác biệt của loại chất này là nó phát ra một dòng photon có năng lượng lớn (bước sóng ngắn) hơn năng lượng kích thích ban đầu. Ứng dụng của chất phát quang phản tích trữ là cho phép biến đổi bức xạ hồng ngoại thành bức xạ điện từ có năng lượng lớn hơn (thành ánh sáng thấy được). Dĩ nhiên ở đây định luật bảo toàn năng lượng vẫn không bị vi phạm. Ở đây quá trình kích thích xảy ra hai hoặc nhiều giai đoạn.

Hiện nay đã nghiên cứu khá kĩ các chất phát quang phản tích trữ trên cơ sở YF_3 , $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ và $\alpha\text{-NaYF}_4$ với chất tăng nhạy là Yb^{3+} , chất hoạt hoá là Er^{3+} . Khi chiếu ánh sáng vào các chất phát quang đó bằng ánh sáng hồng ngoại thì nó phát quang màu xanh da trời. Trong đó thực hiện chuyển 2 photon bị Yb^{3+} hấp thụ trong quá trình chiếu sáng vật liệu bằng tia hồng ngoại lên ion Er^{3+} bên cạnh. Sau hai giai đoạn kích thích chất hoạt hoá bắt đầu phát ra sóng điện từ trong vùng thấy được.

4.3.2 Laze

Laze rắn làm việc dựa trên cơ sở sử dụng các chất phát quang phải thoả mãn một số đòi hỏi đặc biệt. Tên gọi laze được rút ra từ các chữ đầu tiên của Ligh Amplification by Stimulated Emission of Radiation (có nghĩa là khuếch đại ánh sáng bằng bức xạ do kích thích của sự phát xạ). Quá trình kích thích bao gồm sự chuyển các tâm hoạt hoá sang trạng thái kích thích (gọi là quá trình bơm nạp), có thể lưu lại ở trạng thái này một thời gian khá lâu. Trạng thái được đặc trưng bằng phần lớn các tâm hoạt động đều bị kích thích được gọi là trạng thái kích đảo. Trong laze sự phát một photon ánh sáng bằng một tâm hoạt động sẽ kích thích sự phát sáng bằng nhiều tâm hoạt động khác, và tất cả các sóng điện từ phát ra đều cùng pha. Do đó phát sinh ra một chùm rất mạnh hoặc một xung bức xạ kết hợp.

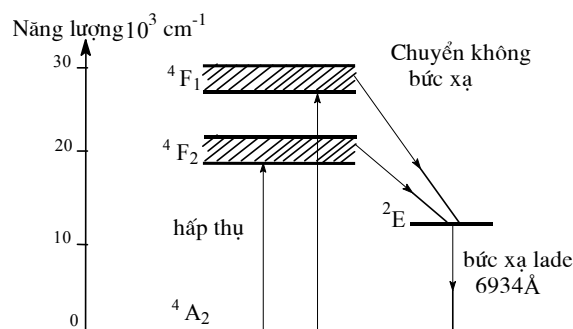
Năm 1960 Meiman lần đầu tiên chế tạo ra laze rubi. Hiện nay lĩnh vực này đã trở thành một môn khoa học kĩ thuật độc lập liên quan đến việc sử dụng laze trong nhiều lĩnh vực khác

nhau như: chụp ảnh, giải phẫu, các phương tiện liên lạc, đo lường chính xác... Người ta đã chế tạo thành công rất nhiều kiểu laser, có thể phân tích thành 3 kiểu: laser khí, laser trên các thuốc màu sử dụng sóng dài và laser rắn. Ở đây chỉ nói đến laser rắn.

4.3.2.1 Laser rubi

Laser rubi là máy phát lượng tử quang học đầu tiên. Đến nay đã trên nửa thế kỷ qua rồi mà vẫn đang được sử dụng rộng rãi. Quan trọng nhất của laser rubi là đơn tinh thể Al_2O_3 có chứa khoảng 0,05% khối lượng Cr^{3+} . Ion Cr^{3+} thay thế Al^{3+} trong các bát diện biến dạng của tinh thể corun làm cho corun có màu hồng (ít Cr^{3+}) hoặc xanh da trời (nhiều Cr^{3+}).

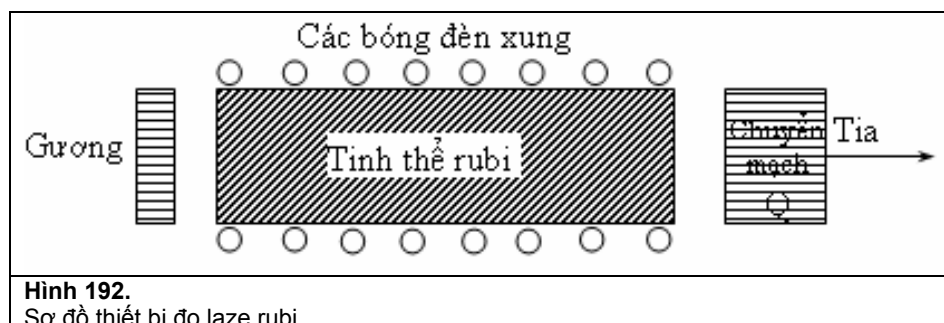
Hình 191 biểu diễn vị trí mức năng lượng của ion Cr^{3+} trong rubi. Việc bơm nạp laser được thực hiện nhờ nguồn ánh sáng mạnh, ví dụ bóng đèn xenon. Khi đó electron d của Cr^{3+} có thể chuyển từ trạng thái cơ bản $^4\text{A}_2$ sang trạng thái cao hơn $^4\text{F}_2$, $^4\text{F}_1$. Sau đó xảy ra sự chuyển không bức xạ đến mức ^2E . Thời gian lưu electron lại ở trạng thái kích thích ^2E khá lâu khoảng $5 \cdot 10^{-3}$ giây. Điều đó có nghĩa là đủ kịp để tạo nên một trạng thái kích đảo. Bức xạ laser phát ra khi chuyển electron từ trạng thái kích thích ^2E về trạng thái cơ bản. Sự chuyển này kích thích đồng thời nhiều ion và bức xạ điện từ phát ra cùng truyền theo một pha.



Hình 191.

Mức năng lượng của Cr^{3+} và bức xạ laser trong tinh thể rubi

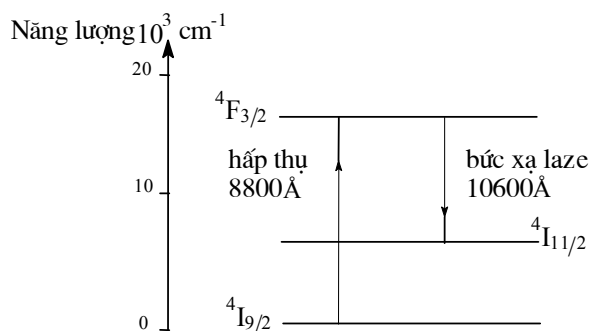
Hình 192 biểu diễn sơ đồ thiết bị laser rubi. Phần chính của thiết bị này là một thỏi rubi dài vài centimet, đường kính 1 ÷ 2 cm. Thỏi rubi được bao quanh bằng các bóng đèn phát xung. Một đầu thỏi rubi được đặt gương để phản chiếu các xung đi vào ống rubi. Đầu kia thỏi rubi đặt một thiết bị đặc biệt gọi là chuyển mạch Q. Cái chuyển mạch Q này có phát ra tia lade, hoặc phản chiếu trở lại để tạo một chu kỳ mới. Chuyển mạch Q có thể là một gương quay. Cấu trúc như vậy cho phép đạt được bức xạ có cường độ tối ưu, vì rằng các xung ánh sáng phát ra được phản xạ từ gương trước ra sau qua thỏi rubi làm tăng cường độ lên.



Hình 192.

Sơ đồ thiết bị laser rubi

4.3.2.2 Laser neodim

**Hình 193.**

Mức năng lượng của ion Nd^{3+} trong laser neodim

Chất phát quang sử dụng chủ yếu trong laser này thường làm bằng thủy tinh hoặc granat nhôm-ytri: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Tâm hoạt động trong vật liệu này là Nd^{3+} . Hình 193 có chỉ vị trí các mức năng lượng và sơ đồ chuyển năng lượng khi laser làm việc. Bức xạ kích thích là một bóng đèn mạnh. Khi hấp thụ năng lượng có thể chuyển tiếp lên một vài mức sau đó thực hiện sự chuyển không bức xạ về mức kích thích $^4\text{F}_{3/2}$, từ $^4\text{F}_{3/2}$ nhảy về trạng thái $^4\text{I}_{11/2}$ kèm theo sự phát tia laser có bước sóng 10600Å (với thủy tinh neodim) hoặc 10640 Å (với $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; Nd^{3+}), thời gian lưu lại ở $^4\text{F}_{3/2}$ khá lớn và phụ thuộc vào nồng độ Nd^{3+} .

Câu hỏi và bài tập

1. Các tạp chất sau đây: a) KCl; b) NaBr; c) CaCl_2 ; d) AgCl; e) Na_2O có ảnh hưởng đến độ dẫn điện của tinh thể NaCl không? Nếu có thì ảnh hưởng như thế nào?
2. Cũng câu hỏi như trên nêu ảnh hưởng của các tạp chất sau đây đến độ dẫn điện của tinh thể AgCl? a) AgBr; b) ZnCl_2 ; c) Ag_2O .
3. Dựa vào giản đồ trạng thái hình 151 giải thích tại sao chế độ làm việc và khả năng làm việc của acquy lưu huỳnh – natri ở 200°C và 300°C lại khác nhau?
4. Cấu hình điện tử của canxi là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Giải thích tại sao canxi lại có tính dẫn điện kim loại.
5. Vẽ mô hình vùng năng lượng của silic (Si) với độ rộng vùng cấm là 1,1 eV. Nguyên tố nào có thể đưa vào Si để có vật liệu bán dẫn loại p? Vẽ mô hình năng lượng của vật liệu thu được khi mức nhận phân bố cao hơn mức hoá trị là 0,01 eV.
6. Tinh thể nào của các chất sau đây có tính áp điện: NaCl, CaF_2 , CsCl, ZnS, NiAs, TiO_2 . Giải thích.
7. Nguyên tắc sử dụng cân từ để xác định vật liệu thuận từ, sắt từ, phản sắt từ.
8. Giải thích từ tính của các spinen sau đây:
 - a) ZnFe_2O_4 phản sắt từ;
 - b) MgFe_2O_4 sắt từ và mômen từ tăng khi tăng nhiệt độ;
 - c) MnFe_2O_4 sắt từ và mômen từ không phụ thuộc vào nhiệt độ.
9. Tính dẫn điện của CaTiO_3 và PbTiO_3 thuộc vào nhiệt độ khác nhau như thế nào.
10. Thành phần chủ yếu của vật liệu phát quang và chức năng của từng hợp phần đó.
11. Tại sao chất phát quang tích trữ lại có thể phát ra ánh sáng có độ dài bước sóng ngắn hơn độ dài bước sóng của bức xạ kích hoạt? Điều này có mâu thuẫn với định luật bảo toàn năng lượng không?

12. Yêu cầu chung của các vật liệu rắn sử dụng trong laze.

Phụ lục

Một số giá trị đặc trưng của kim loại

Tên	Ký hiệu	T _{nc}	R _A	moxh	d _{M-O}	Tế bào mạng lưới	d (g/cm ³)
Antimoan	Sb	630	1,61	3,5		rob 4,5067 57°6'	6,62
Bạc	Ag	961	1,44	1 (2)	2,07(2) 2,70(8)	lfmt4,0875	10,05
Bari	Ba	710	2,24	2	2,76(6) 3,00(12)	lfkt5,019	3,5
Berili	Be	1280	1,12	2	1,57(3) 1,67(4)	cdlf2,2856 3,5832	1,83
Cadimi	Cd	321	1,52	2	2,19(4) 2,35(6)	cdlf2,9788 5,6167	8,65
Canxi	Ca	850	1,97	2	2,40(6) 2,47(8)	lfmt5,582	1,55
Chì	Pb	327	1,75	2,4	2,34(4) Pb ²⁺ 2,18(6) Pb ⁴⁺	lfmt4,9502	11,4
Coban	Co	1492	1,25	2,3	2,05÷2,14(6) 1,93÷2,01(6)	cdlf2,507 4,069	8,90
Crôm	Cr	1900	2,885	3,6	2,02(6)Cr ³⁺ 1,70(4)Cr ⁶⁺	lfkt2,8846	7,19
Đixprozi	Dy	1500	1,77	3 (4)	2,31(6)	cdlf3,5923 5,6545	8,54
Đồng	Cu	1083	1,28	1,2	1,86(2) 1,97÷2,66(6)	lfm3,6147	8,96
Ecbi	Er	1525	1,75	3	2,29 (6)	cdlf3,559 5,592	9,05
Gađôlini	Gd	1320	1,79	3	2,44(7)	cdlf3,6315 5,777	7,89
Gali	Ga	30	1,53	(1) 3	1,87(4) 2,00(6)	octhob 4,52 7,661 4,526	5,91
Gecmani	Ge	958	1,39	(2) 4	1,79(4) 1,94(6)	blend 5,6575	5,32
Hafni	Hf	2000	1,59	4	2,11(6) 2,23(8)	cdlf3,1946 5,0511	13,1
Honmi	Ho	1500	1,76	3	2,30(6) 2,42(8)	cdlf3,5761 5,6174	8,08
Indi	In	156	1,67	(1) 3	2,18(6) 2,32(8)	tetr3,2512 4,9467	7,31
Iriđi	Ir	2443	1,36	3,4 (6)	2,13(6) 2,03(6)	lfmt3,8389	22,5
Kali	K	63	2,35	1	2,78(6) 3,00(12)	lfkt 5,32	0,86
Kẽm	Zn	419	1,37	2	2,00(4) 2,15(12)	cdlf2,6649 4,9468	7,14

Lantan	La	920	1,88	3	2,46(6) 2,68(10)	ABAC3,770 12,131	6,17
Liti	Li	180	1,55	1	1,99(4) 2,14(6)	lfkt3,5092	0,53
Lutexi	Lu	1700	1,72	3	2,25(6) 2,37(8)	cdlf3,5050 5,5486	9,84
Magiê	Mg	650	1,60	2	1,89(4) 2,12(6)	cdlf3,2094 5,2105	1,74
Mangan	Mn	1250	1,37	2,3,4,7	2,10(6) 1,66(4)	lfkt 8,914	7,43
Molipđen	Mo	2620	1,40	(3,4,5) 6	1,82(4) 2,00(6)	lfkt3,1469	10,0
Natri	Na	98	1,91	1	2,39(4) 2,72(9)	lfkt4,2906	0,97
Neodim	Nd	1024	1,82	3 (4)	2,40(4) 2,52(8)	ABAC3,6582 11,802	7,0
Niken	Ni	1453	1,25	2 (3)	2,10(6) 1,98(6)	lfmt3,524	8,90
Niobi	Nb	2420	1,47	(4) 5	2,04(6) 2,06(7)	lfkt3,006	8,40
Nhôm	Al	660	1,43	3	1,79(4) 1,93(6)	lfmt4,0495	2,70
Ôrôpi	Eu	900	2,06	2,3	2,35(6) 2,43(7)	lfkt4,578	5,26
Osmi	Os	2700	1,35	4 (6) 8	2,03(6)	cdlf2,7353 4,3191	22,6
Paladi	Pd	1552	1,37	2 (4)	2,04(4) 2,02(6)	lfmt3,8907	12,0
Platin	Pt	1769	1,39	4 (6)	2,03(6)	lfmt3,9239	21,4
Poloni	Po	254	1,76	2,4	2,50(8)	cub 3,345	(9,2)
Prazeodim	Pr	935	1,82	3 (4)	2,41(6) 2,39(8)	ABAC3,6702 11,828	6,77
Rêni	Re	3170	1,37	3,4.5.7	2,03(6) 1,97(6)	cdlf2,760 4,458	21,0
Rodi	Rh	1960	1,34	3 (4,6)	2,07(6) 2,02(6)	lfmt3,8044	12,4
Rubiđi	Rb	39	2,54	1	2,89(6) 3,13(12)	lfmt 5,70	1,53
Ruteni	Ru	2400	1,34	4 (6) 8	2,08(6) 2,02(6)	cdlf2,7058 4,2816	12,2
Sắt	Fe	1539	1,26	2,3 (4,6)	2,18(6) 1,86(4)	lfkt2,8664	7,86
Samari	Sm	1052	1,80	(2) 3	2,36(6) 2,49(8)	rob 8,996 23°13'	7,54
Scandi	Sc	1400	1,64	3	2,13(6) 2,27(8)	cdlf3,3080 5,2653	3,0
Selen	Se	217	1,40	(2) 4,6	1,69(4)	ABAC4,3655 4,9590	4,79
Sronti	Sr	770	2,15	2	2,56(6)	lfmt6,0849	2,6

					2,84(12)		
Tantan	Ta	3000	1,47	(3,4) 5	2,07(6) 2,04(6)	lfkt3,3026	16,6
Tali	Tl	304	1,71	1 (3)	2,90(6) 3,16(12)	cdlf3,4566 5,5248	11,85
Thiếc	Sn	232	1,56	2,4	2,62(8) 2,09(6)	tetr5,8315 3,1814	7,3
Thuỷ ngân	Hg	-39	1,55	1,2	2,37(3) 2,09(2)	rob 3,005 70°32'	13,6
Tecnexi	Tc	2700	1,35	(3)4(5,6)7	2,04(6)	cdlf2,735 4,388	11,5
Terbi	Tb	1450	1,77	3,4	2,32(6) 2,28(8)	cdlf3,599 5,696	8,28
Thori	Th	1700	1,82	3,4	2,40(6) 2,49(9)	lfkt5,0843	11,7
Titan	Ti	1680	1,47	(2) 4	2,26(6) 2,01(6)	cdlf2,9506 4,6788	4,51
Tuli	Tm	1600	1,74	(2) 3	2,27(6) 2,39(8)	cdlf 3,5372 5,5619	9,33
Urani	U	1133	1,56	(3) 4(5) 6	2,45(9) 1,88(4)	octhob2,854 5,869 4,955	19,07
Vàng	Au	1063	1,44	(1), (3)	2,1 (4)	lfmt 4,0783	19,3
Vanadi	V	1920	1,35	2-5	2,19(6) 1,76(4)	lfkt 3,028	6,1
Vonfram	W	3380	1,41	(4)	1,81(4) 1,98(6)	lfkt 3,1650	19,3
Ytecbi	Yb	824	1,94	2,3	2,26(6) 2,38(9)	lfmt 5,481	6,98
Ytri	Y	1500	1,82	3	2,29(6) 2,50(9)	cdlf 3,6451 5,7305	4,47
Ziriconi	Zr	1850	1,60	4	2,12(6) 2,24(8)	cdlf 3,2312 5,1477	6,49

Kí hiệu trong bảng:

R_A : là bán kính nguyên tử (Å)

moxh: là mức oxi hoá chính (số ghi trong ngoặc là mức oxi hoá không bền).

T_{nc} : là nhiệt độ nóng chảy (°C)

d_{M-O} : là độ dài liên kết trong mạng lưới tinh thể oxit (Å) (số ghi trong ngoặc là số phối trí của kim loại trong mạng tinh thể đó).

Tế bào mạng lưới có ghi hàng số mạng (Å):

lfmt (lập phương mặt tâm a); lfkt (lập phương khối tâm a); cdlf (chắc đặc lục phương a, c); octhob (trục thoi a, b, c); rob (mặt thoi a, α); tetr (tứ phương a, c); blend (tương tự ZnS, a); ABAC (lục phương a, c); ABAB (lục phương a, c).

d (g/cm³): tỷ trọng.