

## CHƯƠNG 1

## CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ SỰ HÌNH THÀNH

**1.1. Cấu tạo và liên kết nguyên tử**

nguyên tử = hạt nhân + electron = (proton + nơtron) + electron

nơtron không mang điện

proton mang điện dương = điện tích của electron  $\rightarrow$  ng/tử trung hoà

Khái niệm cơ bản về cấu tạo nguyên tử

Cấu hình electron (electron configuration) chỉ rõ: số lượng tử chính (1, 2, 3...), ký hiệu phân lớp (s, p, d...), số lượng electron thuộc phân lớp (số mũ trên ký hiệu phân lớp). Ví dụ: Cu có  $Z = 29$  có cấu hình electron là  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  qua đó biết được số electron ngoài cùng (ở đây là 1, hóa trị 1).

Các kim loại chuyển tiếp: Fe có  $Z = 26$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

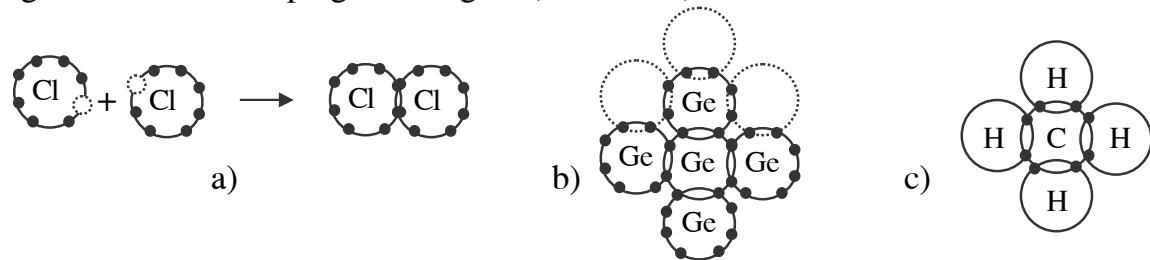
**1.1.2. Các dạng liên kết nguyên tử trong chất rắn**

Các loại vật liệu khác nhau có thể tồn tại các dạng liên kết riêng. Sự khác nhau của các dạng liên kết đó cũng là nguyên nhân tạo nên các tính chất khác nhau.

**a. Liên kết đồng hóa trị**

Là liên kết của hai (hoặc nhiều) nguyên tử góp chung nhau một số electron hóa trị để có đủ tám electron ở lớp ngoài cùng. Có thể lấy ba ví dụ như sau (hình 1.1).

• Clo có  $Z=17$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ), có 7e ở lớp ngoài cùng, 2 nguyên tử Cl mỗi nguyên tử góp chung 1 electron để lớp ngoài cùng 8e (hình 1.1a).



Hình 1.1. Sơ đồ biểu diễn liên kết đồng hóa trị

a. phân tử clo, b. giecmanni (Ge), c. mêtan ( $CH_4$ )

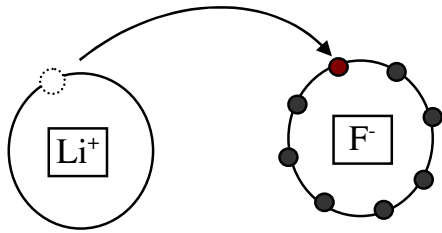
• Giecmanni (Ge,  $z=32$ ) có 4e lớp ngoài cùng ( $4s^2, 4p^2$ ), 4 nguyên tử góp chung (hình 1.1b). Liên kết giữa các nguyên tử cùng loại (từ IVB VIIB như Cl, Ge) là loại đồng cực, còn giữa các nguyên tố khác loại như  $CH_4$  là loại dị cực.

• Mêtan ( $CH_4$ ). Cacbon ( $z=6$ ), có 4e lớp ngoài cùng và 4 nguyên tử H để mỗi nguyên tử này góp cho nó 1 electron làm cho lớp electron ngoài cùng đủ 8 (hình 1.1c).

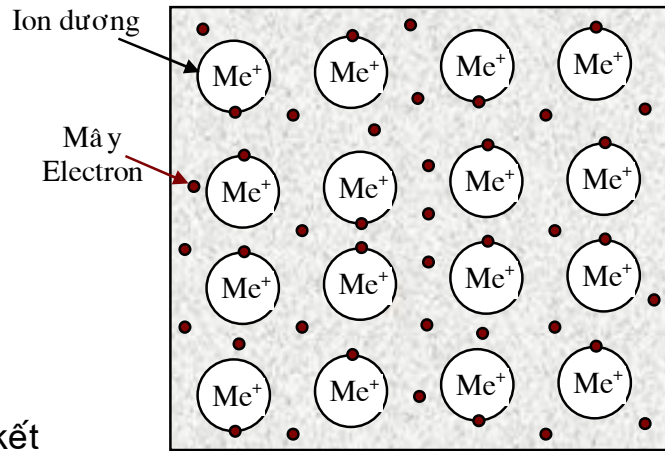
**b. Liên kết ion**

KL nhóm IB (Cu, Ag, Au), IIB (Zn, Cd, Hg) trao e các nguyên tố: VIB (O, S...), VIIB (H, F, Cl, Br, I). Các ôxít kim loại như  $Al_2O_3$ , MgO, CaO,  $Fe_3O_4$ , NiO... có xu thế mạnh với tạo liên kết ion.

- Liên kết ion càng mạnh khi lớp ngoài cùng (cho) chứa ít e, nhận nằm càng gần hạt nhân.
- Liên kết không định hướng (định hướng thì xác suất liên kết lớn nhất theo phương nối tâm các nguyên tử), vật liệu có liên kết ion thì tính giòn cao.



Hình 1.2. Sơ đồ biểu diễn liên kết ion trong phân tử LiF



Hình 1.3. Sơ đồ liên kết kim loại

**c. Liên kết kim loại (hình 1.3)**

- Đ/n: là liên kết trong đó các cation kim loại nhấn chìm trong đám mây electron tự do.
- Năng lượng liên kết là tổng hợp (cân bằng) → các ion kim loại có vị trí xác định. Các nguyên tố nhóm Ia có tính kim loại điển hình, càng dịch sang bên phải tính chất kim loại càng giảm, tính đồng hóa trị trong liên kết càng tăng.
- Tính chất của kim loại: liên kết này tạo cho kim loại các tính chất điển hình: Ánh kim hay vẻ sáng, dẫn nhiệt và dẫn điện tốt và tính dẻo, dai cao

**d. Liên kết hỗn hợp**

Thực ra các liên kết trong các chất, vật liệu thông dụng thường mang tính hỗn hợp của nhiều loại. Ví dụ: Na và Cl có tính âm điện lần lượt là 0,9 và 3,0. Vì thế liên kết giữa Na và Cl trong NaCl gồm khoảng 52% liên kết ion và 48% liên kết đồng hóa trị.

**e. Liên kết yếu (Van der Waals)**

Do sự khác nhau về tính âm điện tạo thành và phân tử phân cực. Các cực trái dấu hút nhau tạo ra liên kết Van der Waals. Liên kết này yếu, rất dễ bị phá vỡ khi tăng nhiệt độ.



**1.2. Sắp xếp nguyên tử trong vật chất**

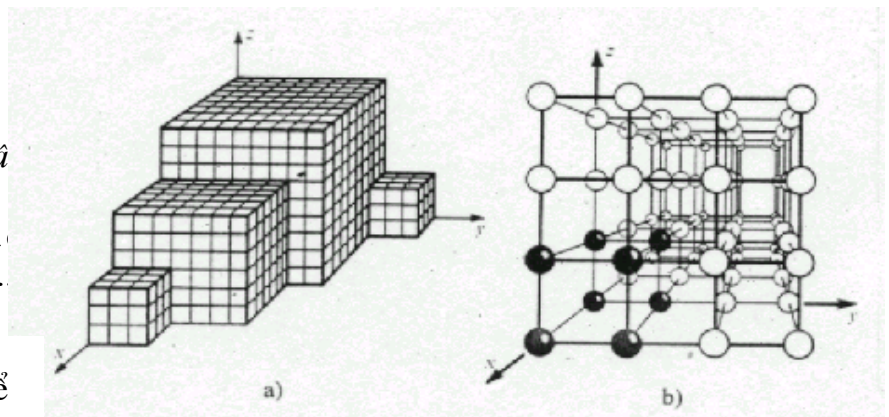
**1.2.1. Chất khí**

Trong chất khí có sự sắp xếp nguyên tử một cách hỗn loạn → không có hình dạng, kích thước xác định.

**1.2.2. Chất rắn tinh thể**

**Chất rắn tinh thể:**

- Trật tự gần, mà còn có cả trật tự xa.
- Các kiểu mạng tinh thể xác định: lập phương, lục giác, .. (hình 1.4)



Hình 1.4. Sơ đồ mạng tinh thể

### 1.2.3. Chất lỏng, chất rắn vô định hình và vi tinh thể

#### a. Chất lỏng

Trong phạm vi hẹp (khoảng 0,25nm) các nguyên tử chất lỏng có xu thế tiếp xúc (xít) nhau tạo thành các đám nhỏ, do vậy không có lại khi nén như chất khí, các đám nguyên tử này luôn hình thành và tan rã. Chất lỏng chỉ có trật tự gần, không có trật tự xa.

Giữa các đám có khoảng trống do đó mật độ xếp của chất lỏng thấp, khi đông đặc thường kèm theo giảm thể tích (co ngót).

#### b. Chất rắn vô định hình

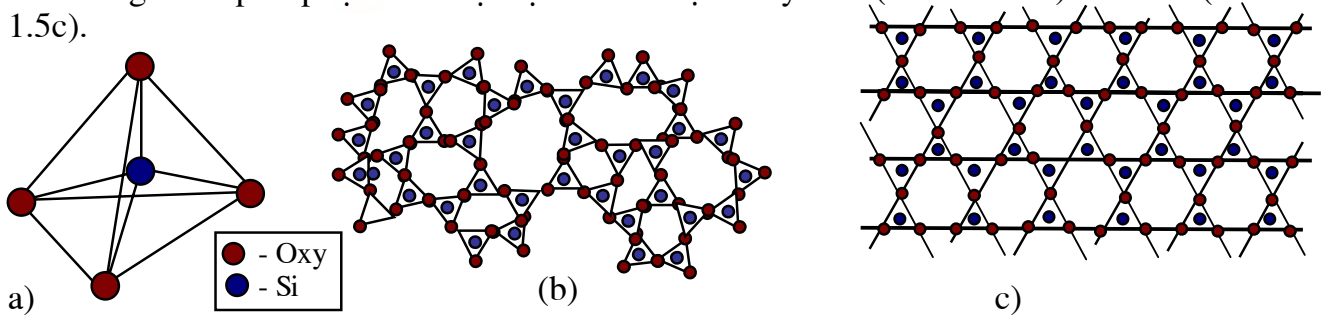
Ở một số chất, trạng thái lỏng có độ set cao, các nguyên tử không đủ độ linh hoạt để sắp xếp lại khi đông đặc; chất rắn tạo thành có cấu trúc giống như chất lỏng trước đó gọi là chất rắn vô định hình. Thủy tinh (mà cấu tạo cơ bản là  $\text{SiO}_2$ ) là chất rắn vô định hình.

Như vậy về mặt cấu trúc, các chất rắn gồm 2 loại: tinh thể và vô định hình.

Kim loại, hợp kim và phần lớn các chất vô cơ, rất nhiều polyme - tinh thể

Tùy theo bản chất của vật liệu và tốc độ làm nguội khi đông đặc  $\rightarrow$  tinh thể hoặc vô định hình.

Thủy tinh nóng chảy, các phân tử  $\text{SiO}_2$  [trong đó ion  $\text{O}^{2-}$  ở các đỉnh khối tứ diện (bốn mặt) tam giác đều, tâm của khối là ion  $\text{Si}^{4+}$  như biểu thị ở hình 1.5a] là m nguội bình thường  $\rightarrow$  vô định hình (hình 1.5b); làm nguội vô cùng chậm các phân tử  $\text{SiO}_2$  có đủ thời gian sắp xếp lại theo trật tự xa sẽ được thủy tinh (có cấu trúc) tinh thể (hình 1.5c).



Hình 1.5. Cấu trúc khối tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (a), thủy tinh thường  $\text{SiO}_2$  (b) thủy tinh tinh thể  $\text{SiO}_2$  (c)

#### c. Chất rắn vi tinh thể

Cũng với vật liệu tinh thể kể trên khi làm nguội từ trạng thái lỏng rất nhanh (trên dưới  $10^4$  độ/s) sẽ nhận được cấu trúc tinh thể nhưng với kích thước hạt rất nhỏ (cỡ nm), đó là vật liệu có tên gọi là vi tinh thể (còn gọi là finemet hay nanomet).

Tóm lại các vật liệu có ba kiểu cấu trúc: tinh thể (thường gặp nhất), vô định hình và vi tinh thể (ít gặp).

### 1.3. Khái niệm về mạng tinh thể

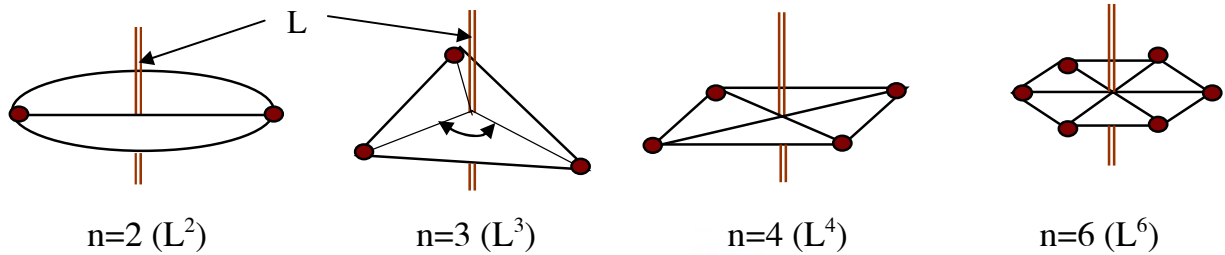
Đ/n: mạng tinh thể là mô hình không gian biểu diễn quy luật hình học của sự sắp xếp nguyên tử.

Phần lớn vật liệu có cấu trúc tinh thể, tính chất rất đa dạng phụ thuộc vào kiểu mạng.

#### 1.3.1. Tính đối xứng

- Mạng tinh thể mang tính đối xứng, là một trong những đặc điểm quan trọng, thể hiện cả ở hình dáng bên ngoài, cấu trúc bên trong cũng như các tính chất của vật rắn tinh thể.

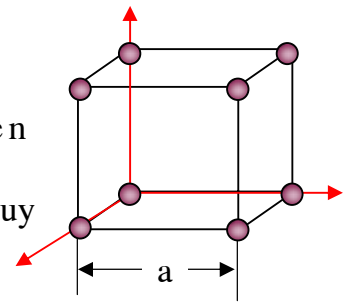
- Tính đối xứng là tính chất hình học khi quay một điểm hay một phần tử xung quanh 1 điểm hay một đường với một góc  $\alpha$  chúng sẽ trùng lặp nhau. Điểm hay đường được quay xung quanh đó được gọi là tâm hay trục đối xứng. Đối xứng qua mặt phẳng được gọi là đối xứng gương. Gọi  $n = 2\pi/\alpha$  là bậc đối xứng, chỉ có  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ; ký hiệu  $L^1, L^2, L^3, L^4, L^6$ .



**1.3.2. Ô cơ sở - ký hiệu phương, mặt tinh thể**

**a. Ô cơ sở**

- Đ/n: là hình khối nhỏ nhất có cách sắp xếp nguyên tử đại diện cho toàn bộ mạng tinh thể.
- Do tính đối xứng bằng phương pháp xoay và tịnh tiến ta sẽ suy ra toàn bộ mạng tinh thể
- Thông số mạng (hằng số mạng) là kích thước của ô cơ sở, thường là kích thước các cạnh của ô cơ sở từ đó có thể



Hình 1.6. Ô cơ sở và hệ tọa độ

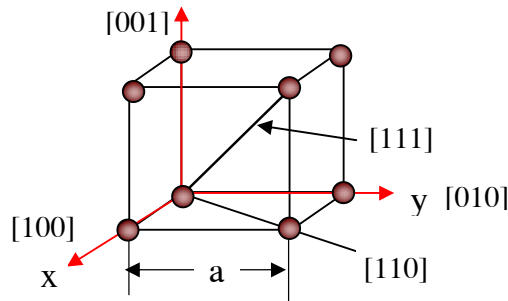
**b. Nút mạng**

xác định toàn bộ kích thước của ô cơ sở (hình 1.6)

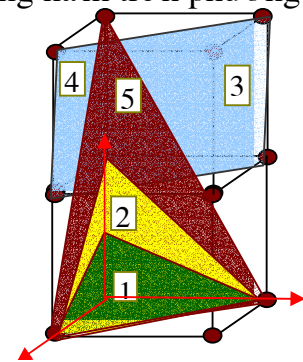
**c. Chỉ số phương**

Nút mạng tương ứng với vị trí các nguyên tử trong mạng tinh thể.

Phương là đường thẳng đi qua các nút mạng, được ký hiệu bằng  $[u\ v\ w]$ ; Ba chỉ số  $u, v, w$  là ba số nguyên tỷ lệ thuận với tọa độ của nút mạng nằm trên phương đó ở gần gốc tọa độ nhất (hình 1.7).



Hình 1.7. Các phương điển hình của



Hình 1.8. Các mặt điển hình của hệ lập phương

Chú ý: Phương và mặt tinh thể có kích thước vô hạn

Trên hình 1.7 giới thiệu ba phương điển hình trong mạng tinh thể của hệ lập phương:

- đường chéo khối  $[111]$ , đường chéo mặt  $[110]$ , cạnh  $[100]$ .

Các phương có các giá trị tuyệt đối  $u, v, w$  giống nhau, tạo nên họ phương  $\langle uvw \rangle$ . Ví dụ họ  $\langle 110 \rangle$  gồm các phương sau đây chúng có cùng quy luật sắp xếp nguyên tử:

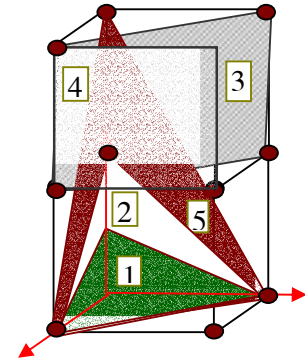
[110], [011], [101], [1 $\bar{1}$ 0], [01 $\bar{1}$ ], [ $\bar{1}$ 01], [ $\bar{1}$ 10], [0 $\bar{1}$ 1], [10 $\bar{1}$ ], [ $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0], [0 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ], [ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ] (các đường chéo)

**d. Chỉ số Miller của mặt tinh thể**

Mặt tinh thể là tập hợp các mặt có cách sắp xếp nguyên tử giống hệt nhau, song song và cách đều nhau, chúng có cùng một ký hiệu. Người ta ký hiệu mặt bằng chỉ số Miller (h k l). Các chỉ số h, k, l được xác định theo các bước như sau:

- . tìm giao điểm của mặt phẳng trên ba trục theo thứ tự Ox, Oy, Oz,
- . xác định tọa độ các giao điểm, rồi lấy các giá trị nghịch đảo,
- . quy đồng mẫu số, lấy các giá trị của tử số, đó chính là các chỉ số h, k, l
- . Ví dụ, xác định các chỉ số Miller cho các mặt

mặt	điểm cắt các trục	nghịch đảo	chỉ số
1	1, 1, 1/2	1, 1, 2	(112)
2	1, 1, 1	1, 1, 1	(111)
3	1, 1, ∞	1, 1, 0	(110)
4	1, ∞, ∞	1, 0, 0	(100)
5	1, 1, 2	1, 1, 1/2	(221)



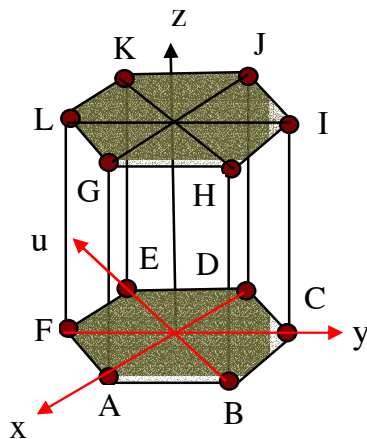
Hình 1.8 Sơ đồ ký hiệu mặt tinh thể theo chỉ số Miller

Các mặt có các chỉ số giá trị tuyệt đối h, k, l giống nhau tạo nên họ mặt {h k l}. Ví dụ, các mặt hộp tạo nên họ {100} gồm (100), (010), (001), (100), (010), (001).

**e. Chỉ số Miller - Bravais trong hệ lục giác**

Chỉ số Miller - Bravais với hệ có bốn trục tọa độ Ox, Oy, Oz, Ou (hình 1.9). Chỉ số Miller - Bravais được ký hiệu bằng (h k i l), trong đó chỉ số thứ ba i (của trục Ou) có quan hệ:  $i = -(h + k)$

Hãy thử so sánh hai chỉ số này cho các mặt trong hệ lục giác được trình bày ở hình 1.9:



mặt	chỉ số Miller	chỉ số Miller - Bravais
ABHG	(100)	(10 $\bar{1}$ 0)
BCIH	(010)	(01 $\bar{1}$ 0)
AGLF	(110)	(11 $\bar{2}$ 0)
ABCDEF	(001)	(0001)
ACIG	(110)	(11 $\bar{2}$ 0)

Hình 1.9. Hệ tọa độ trong hệ lục giác và các mặt

Cách ký hiệu theo Miller - Bravais thể hiện được các mặt bên cùng họ và cùng cách sắp xếp nguyên tử.

**1.3.3. Mật độ nguyên tử**

**a. Mật độ xếp**

Là mức độ dày đặc của nguyên tử trong mạng tinh thể. Mật độ xếp theo phương (chiều dài)  $M_l$ , theo mặt  $M_s$  hay trong toàn bộ thể tích mạng  $M_v$  được xác định theo các công thức:  $M_l = 1/L$ ,  $M_s = s/S$ ,  $M_v = v/V$

trong đó:

- l, s, v lần lượt là chiều dài, diện tích, thể tích bị nguyên tử (ion) chiếm chỗ,
- L, S, V lần lượt là tổng chiều dài, diện tích, thể tích xem xét.

**b. Số phối trí (số sắp xếp):** là số lượng nguyên tử cách đều gần nhất một nguyên tử đã cho. Số sắp xếp càng lớn chứng tỏ mạng tinh thể càng dày đặc.

**c. Lỗ hổng**

Là không gian trống giữa các nguyên tử (coi nguyên tử là hình cầu đặc). Kích thước lỗ hổng được đánh giá bằng đường kính hay bán kính quả cầu lớn nhất có thể đặt lọt vào.

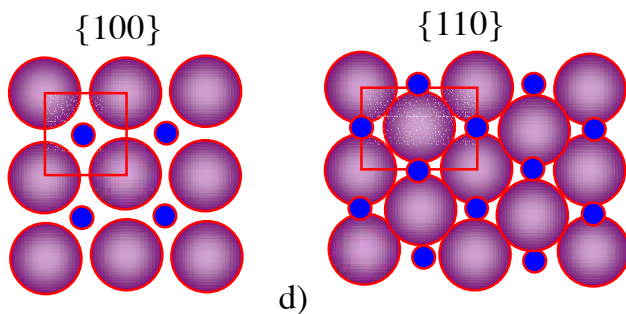
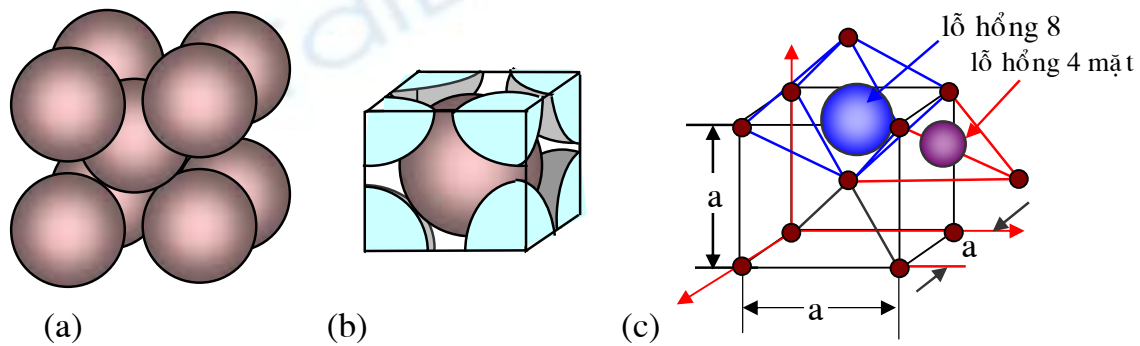
**1.4. Cấu trúc tinh thể điển hình của chất rắn**

**1.4.1. Chất rắn có liên kết kim loại (kim loại nguyên chất)**

Đặc tính cấu trúc của kim loại là: nguyên tử (ion) luôn có xu hướng xếp chặt với kiểu mạng đơn giản (như lập phương tâm mặt, lập phương tâm khối, lục giác xếp chặt).

**a. Lập phương tâm khối A2**

Ô cơ sở là hình lập phương, cạnh bằng a, các nguyên tử (ion) nằm ở các đỉnh và tâm khối (hình 1.10a, b và c). Số lượng nguyên tử cho mỗi ô:  $n_v = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \text{ giữa} = 2$  nguyên tử



Hình 1.10. Ô cơ sở mạng lập phương tâm khối (a, b), các lỗ hổng (c) và cách xếp các mặt tinh thể {100} và {110} (d)

Thường dùng cách vẽ tượng trưng (hình c). Nguyên tử nằm sát nhau theo phương <111>, do đó:

- đường kính nguyên tử  $d_{ng,t} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ , số sắp xếp là 8.

Các mặt tinh thể xếp dày đặc nhất là họ {110}. Mật độ xếp thể tích  $M_v = 68\%$ . Có hai loại lỗ hổng: hình 4 mặt và hình 8 mặt như trình bày ở hình d. Loại 8 mặt có kích thước bằng  $0,154 d_{ng,t}$  nằm ở tâm các mặt bên {100} và giữa các cạnh a. Loại 4 mặt có kích thước lớn hơn một chút, bằng  $0,291 d_{ng,t}$  nằm ở  $\frac{1}{4}$  trên cạnh nối điểm giữa các cạnh đối diện của các mặt bên. Như vậy trong mạng A2 có nhiều lỗ hổng

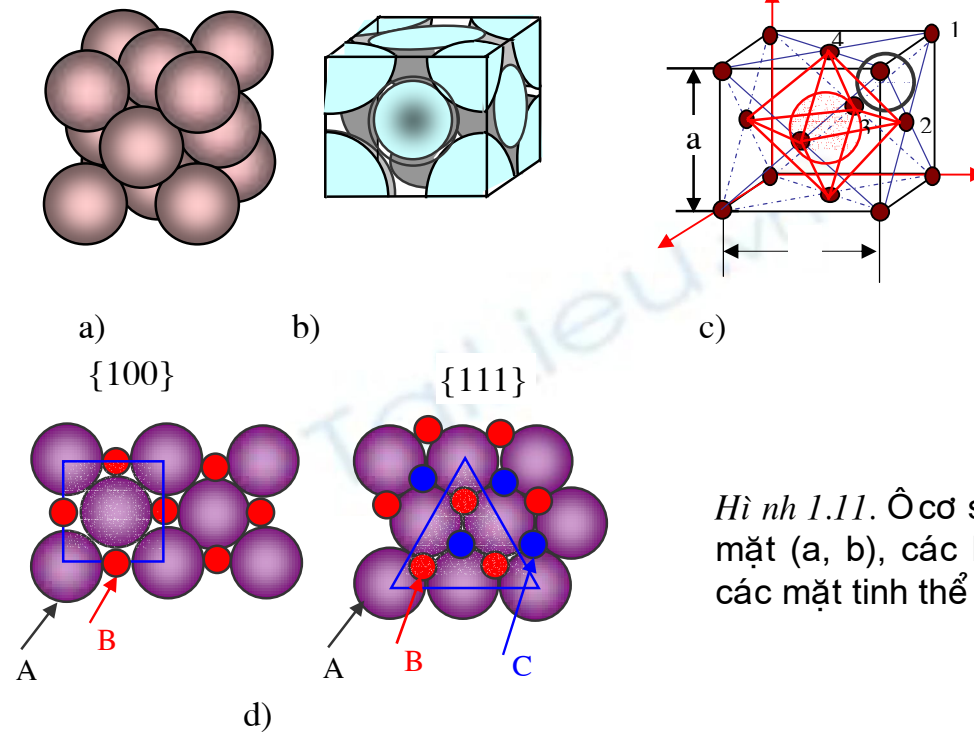
nhưng kích thước đều nhỏ, lớn nhất cũng không quá 30% kích thước (đường kính) nguyên tử.

Các kim loại có kiểu mạng A1 thường gặp là: Fe<sub>α</sub>, Cr, Mo, W.

Mạng chính phương tâm khối chỉ khác mạng A2 ở  $a = b \neq c$

### b. Lập phương tâm mặt A1

- Khác với kiểu mạng A2 là thay cho nguyên tử nằm ở trung tâm khối là nguyên tử nằm ở trung tâm các mặt bên, như biểu thị ở các hình 1.11a, b và c.



Hình 1.11. Ô cơ sở mạng lập phương tâm mặt (a, b), các lỗ hổng (c) và cách xếp các mặt tinh thể  $\{100\}$  và  $\{111\}$  (d)

- Số nguyên tử trong 1 ô là:  $n_v = 8 \text{ đỉnh} \cdot 1/8 + 6 \text{ mặt} \cdot 1/2 = 4$  nguyên tử.
- Trong mạng A1, các nguyên tử xếp xỉt nhau theo phương đường chéo mặt  $\langle 110 \rangle$ , do đó:

đường kính  $d_{ng,t} = a \frac{\sqrt{2}}{2}$ , số sắp xếp là 12.

- Các mặt tinh thể dày đặc nhất là họ  $\{111\}$ . Mật độ xếp thể tích  $M_v = 74\%$ , mạng A1 này là kiểu xếp dày đặc hơn A2 và là một trong hai kiểu xếp dày đặc nhất.

Có 2 loại lỗ hổng hình 4 mặt và hình 8 mặt như trình bày ở các hình 1.11c. Loại bốn mặt có kích thước  $0,225 d_{ng,t}$  (đỉnh 1 và tâm ba mặt 2,3,4). Đáng chú ý là loại lỗ hổng hình tám mặt, nó có kích thước lớn hơn cả, bằng  $0,414 d_{ng,t}$ , nằm ở trung tâm khối và giữa các cạnh  $a$ . So với mạng A2, mạng A1 tuy dày đặc hơn song số lượng lỗ hổng lại ít hơn mà kích thước lỗ hổng lại lớn hơn hẳn ( $0,225$  và  $0,41$  so với  $0,154$  và  $0,291$ ). Chính điều này (kích thước lỗ hổng) mới là yếu tố quyết định cho sự hòa tan dưới dạng xen kẽ.

Khá nhiều kim loại điển hình có kiểu mạng này: sắt (Fe<sub>γ</sub>), Ni, Cu, Al với hằng số  $a$  mạng lần lượt bằng  $0,3656, 0,3524, 0,3615, 0,4049 \text{nm}$ ; ngoài ra còn có Pb, Ag, Au.