

# CHƯƠNG 1: CẤU TRÚC TINH THỂ

GV: NGUYỄN VĂN DŨNG

# NỘI DUNG HỌC

Cấu trúc tinh thể

Ô mạng cơ sở

Sự sắp xếp các nguyên tử

Mặt mạng và phương mạng

Một số mạng tinh thể thường  
gặp

# PHÂN LOẠI CHẤT RẮN

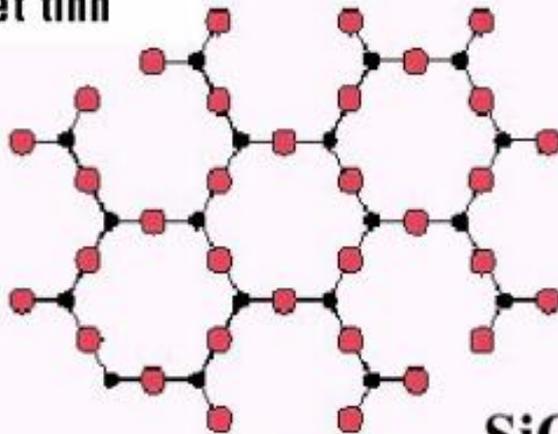
## Vật liệu kết tinh:

Các nguyên tử sắp xếp tuần hoàn trong không gian

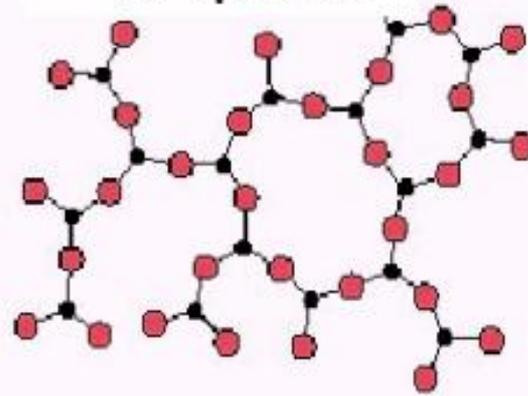
## Vật liệu vô định hình:

Các nguyên tử sắp xếp không tuần hoàn trong không gian

Kết tinh

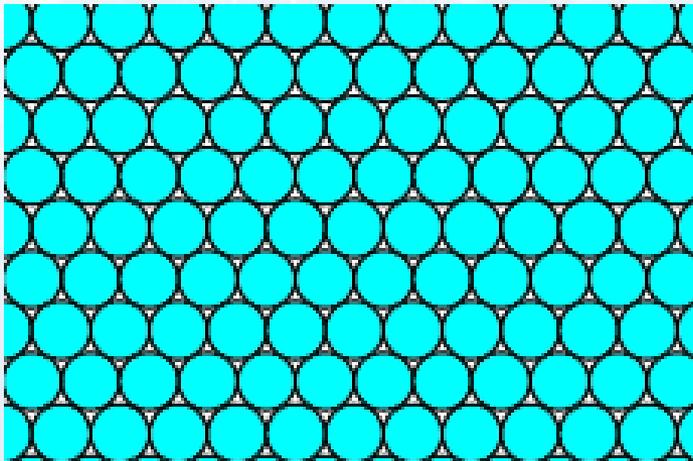


Vô định hình

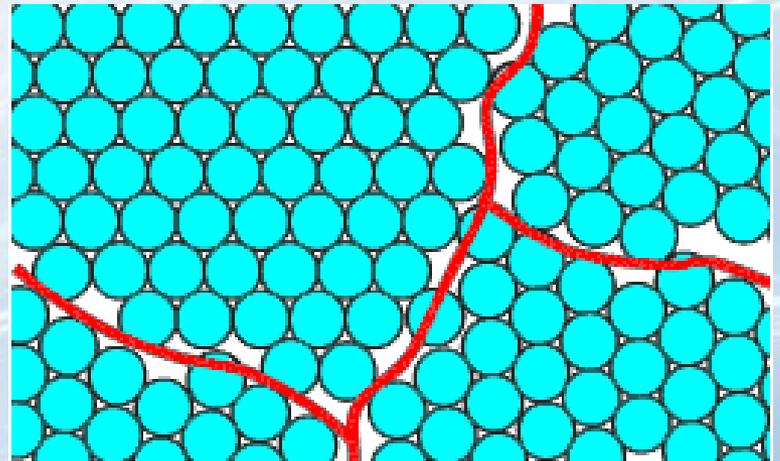


# ĐƠN TINH THỂ VÀ ĐA TINH THỂ

**Đơn tinh thể (single crystal):**  
các nguyên tử sắp xếp trật tự  
trong toàn bộ không gian  
(trật tự xa)



**Đa tinh thể (polycrystal):**  
gồm các đơn tinh thể kích  
thước nhỏ định hướng  
ngẫu nhiên

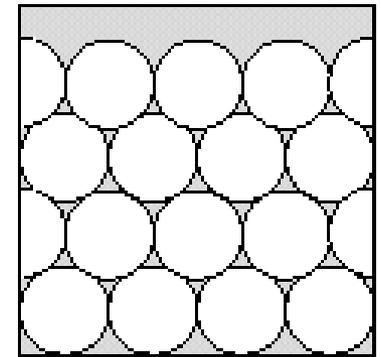
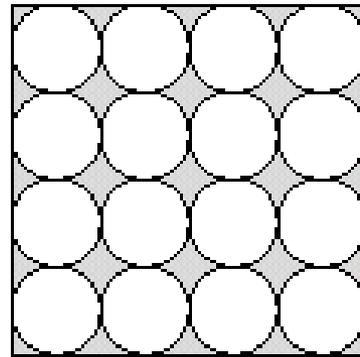
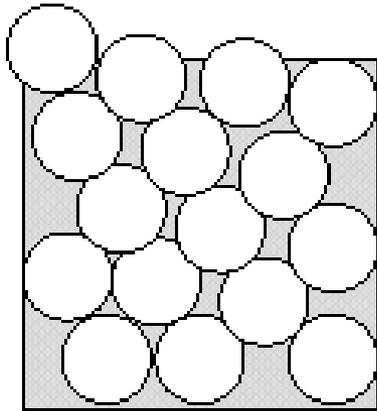


# CÁC LOẠI TINH THỂ

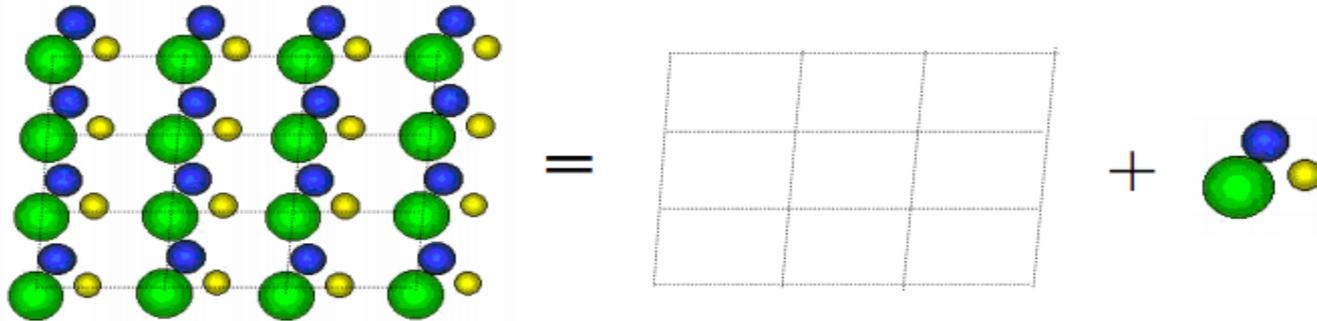
- ❑ Pha rắn được hình thành khi lực hút giữa các nguyên tử hoặc các phân tử đủ mạnh để thắng được các lực phân ly (do nhiệt, do cơ học,...)
- ❑ Trong chất rắn, các nguyên tử hoặc phân tử có khuynh hướng sắp xếp để đạt độ trật tự cao (đối xứng)
- ❑ Tùy thuộc bản chất của lực liên kết giữa các nguyên tử, các chất rắn có thể chia thành:
  - \*  **tinh thể ion** ( NaCl, CaF<sub>2</sub>)
  - \*  **tinh thể cộng hóa trị** ( kim cương)
  - \*  **tinh thể kim loại** ( Fe, K)
  - \*  **tinh thể Van der Waals** (nước đá, He rắn..)

# CẤU TRÚC TINH THỂ

Cấu trúc tinh thể là sự sắp xếp của các nguyên tử hoặc phân tử trong tinh thể



Mật độ sắp xếp của các hệ có trật tự



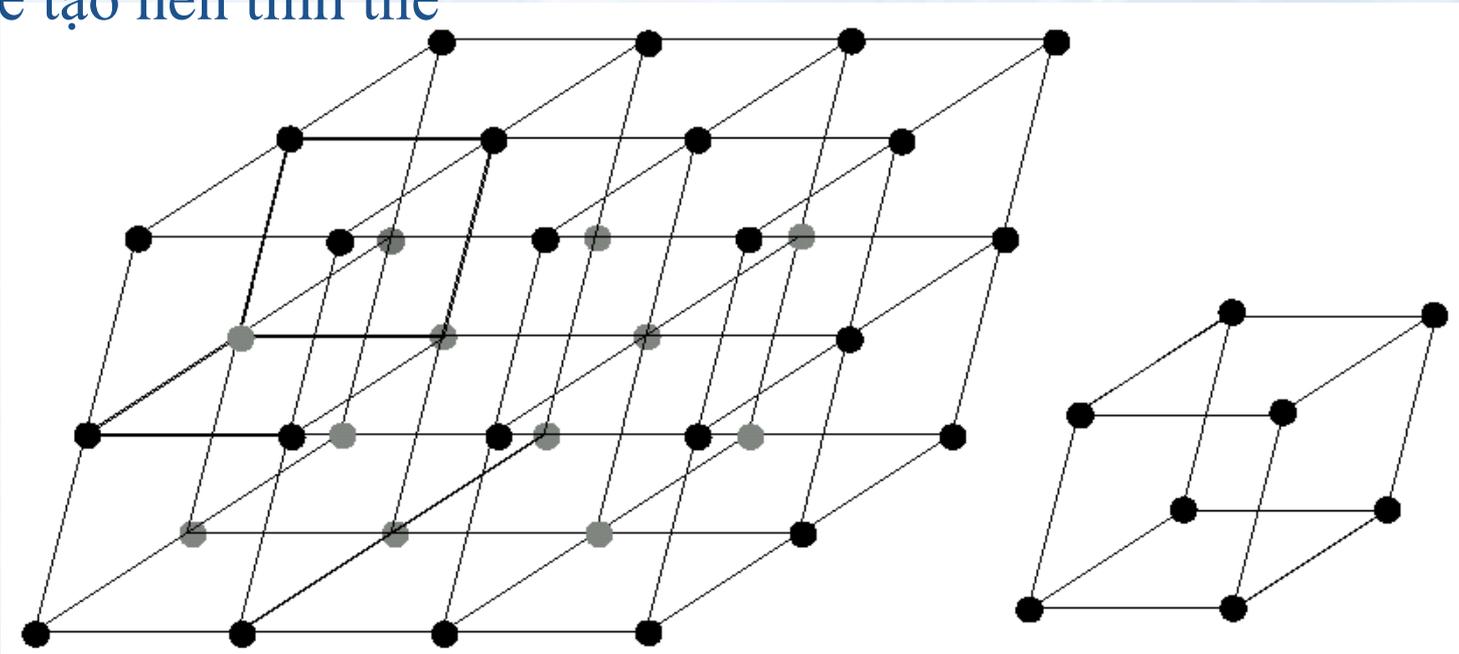
**Cấu trúc tinh thể = mạng tinh thể + cơ sở**

# MẠNG, NÚT MẠNG VÀ Ô CƠ SỞ

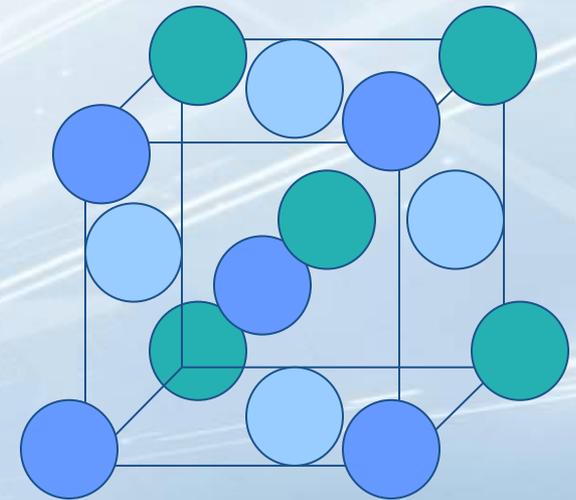
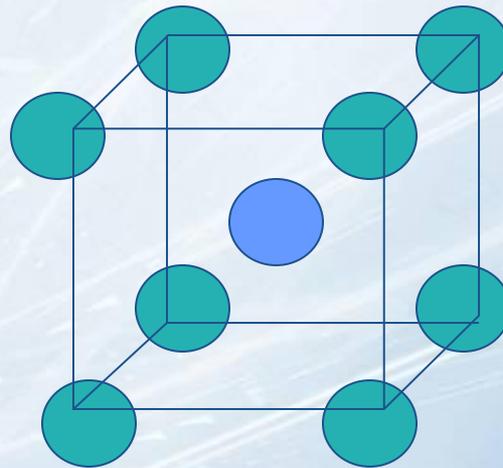
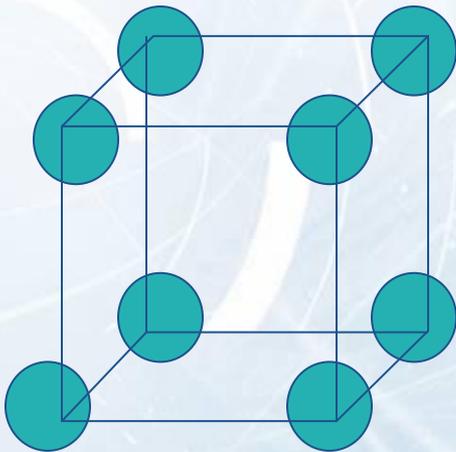
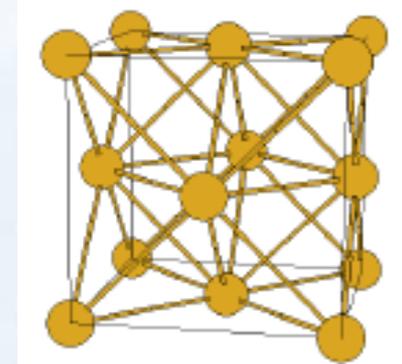
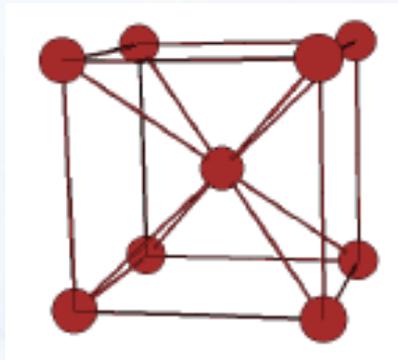
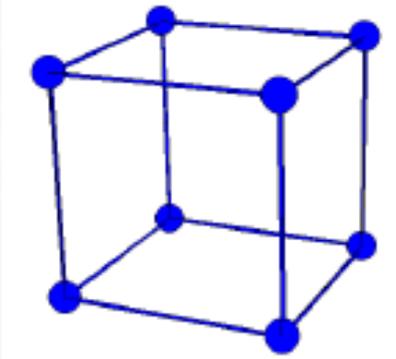
**Mạng** không gian là sự phát triển khung tinh thể trong không gian ba chiều, trong đó các nguyên tử (hoặc phân tử) được nối với nhau bằng các đường thẳng.

Giao điểm của các đường thẳng được gọi là **nút mạng**. Mỗi nút mạng đều được bao quanh giống nhau.

**Ô cơ sở** là thể hiện của cấu trúc tinh thể vì sự lặp đi lặp lại của nó sẽ tạo nên tinh thể

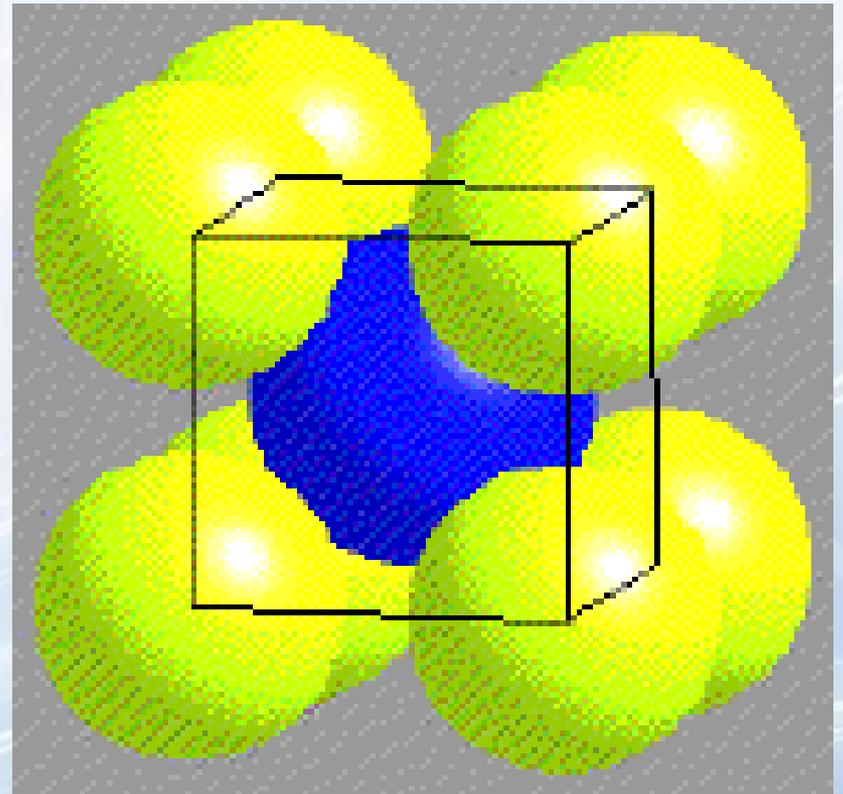
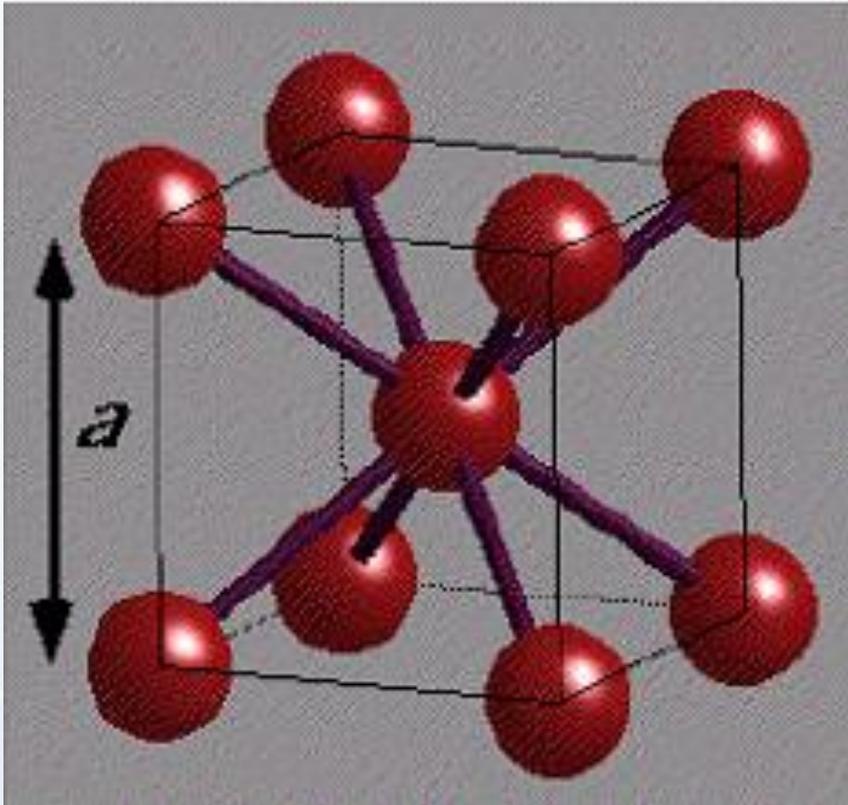


# CÁCH BIỂU DIỄN MỘT Ô CƠ SỞ



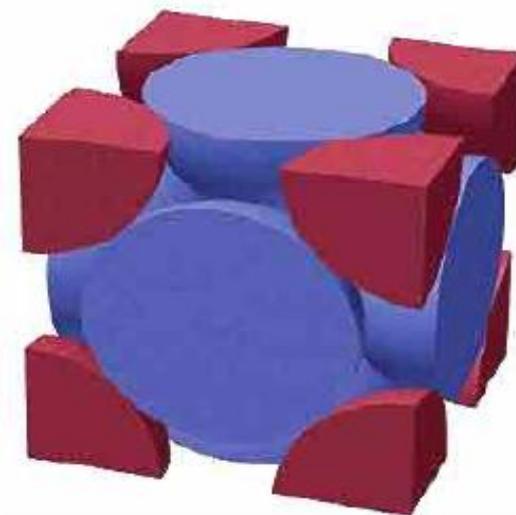
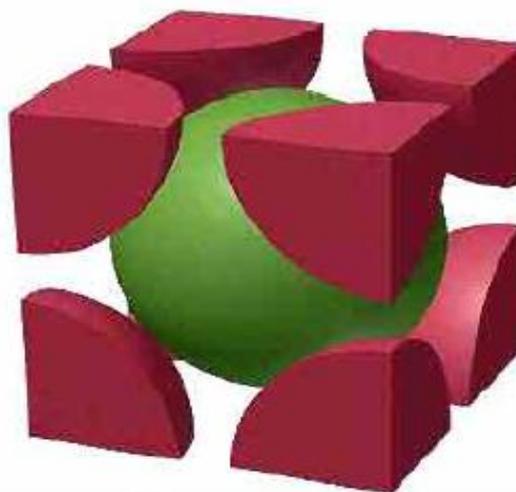
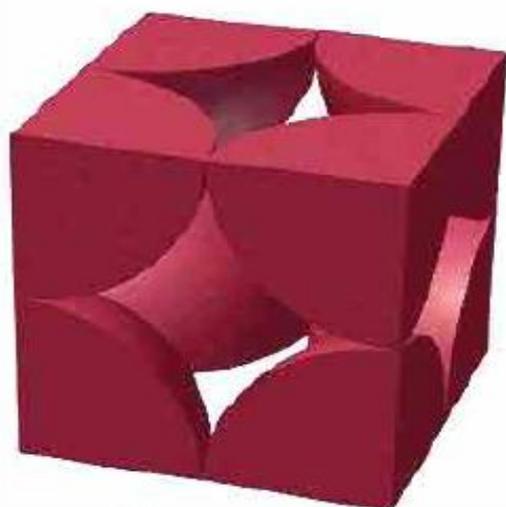
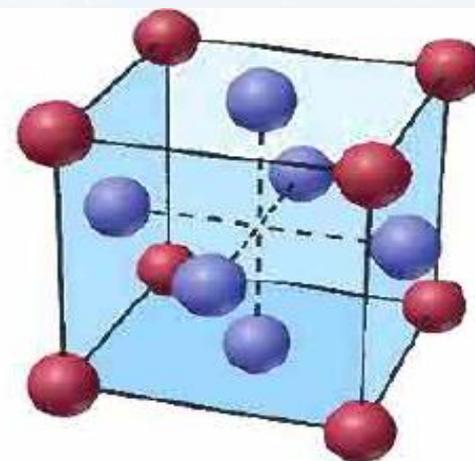
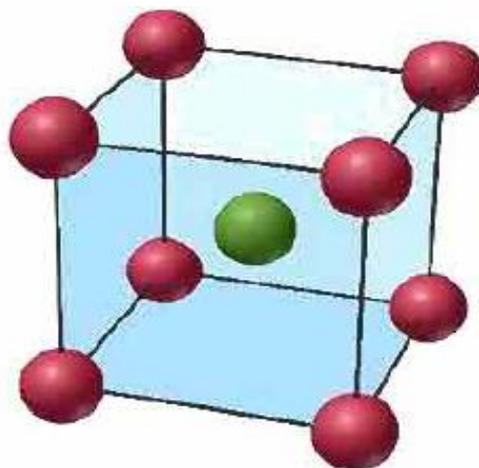
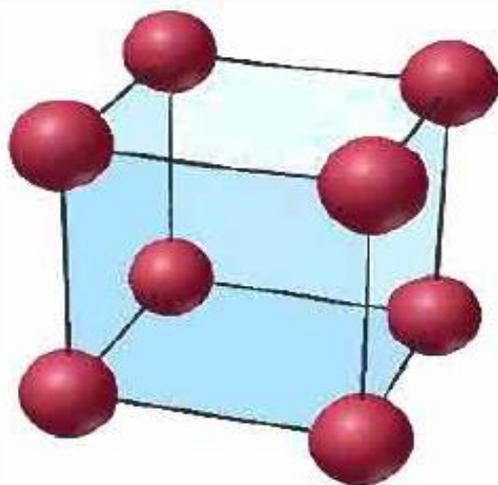
→ Các ô cơ sở này lặp đi lặp lại trong không gian để tạo thành mạng tinh thể

# CÁCH BIỂU DIỄN MỘT Ô MẠNG



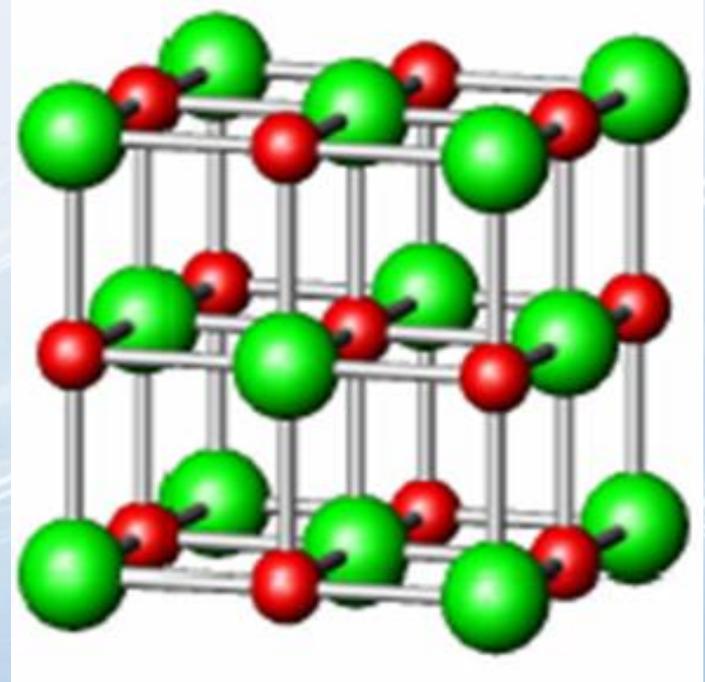
**Ô cơ sở CsCl**

# CÁCH BIỂU DIỄN MỘT Ô MẠNG



# Ô MẠNG CƠ SỞ

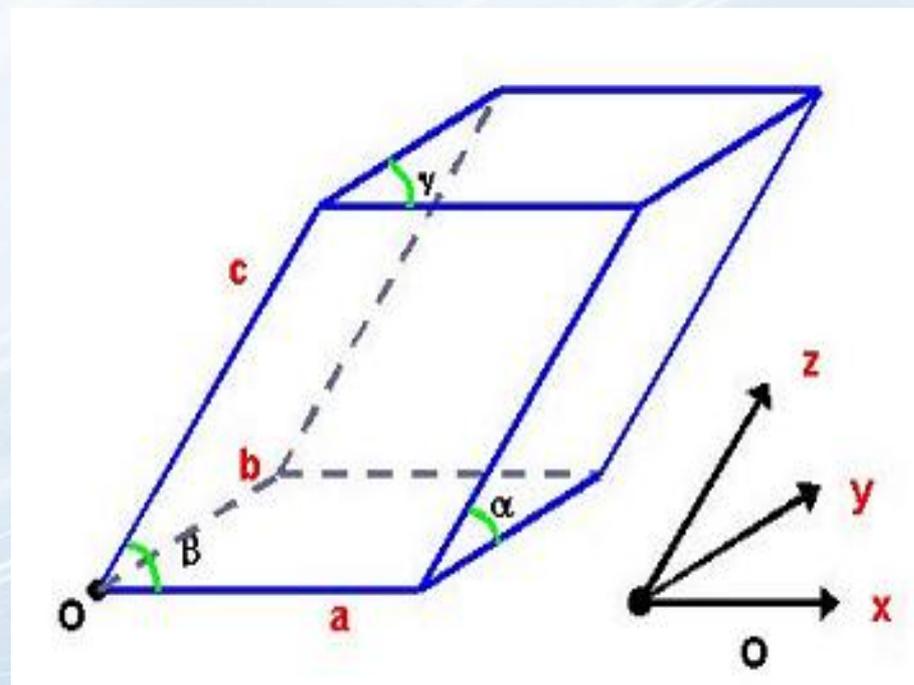
- Các nguyên tử ở những vị trí khác nhau trong ô mạng được chia sẻ bởi những ô mạng liền kề
- + **Nguyên tử ở góc** thuộc về **8** ô mạng khác nhau (mỗi ô mạng chứa **1/8** nguyên tử)
  - + **Nguyên tử nằm trên mỗi cạnh** thuộc về **4** ô mạng khác nhau (mỗi ô mạng chứa **1/4** nguyên tử)
  - + **Nguyên tử nằm trên mỗi mặt** thuộc về **2** ô mạng khác nhau (mỗi ô mạng chứa **1/2** nguyên tử)



NaCl

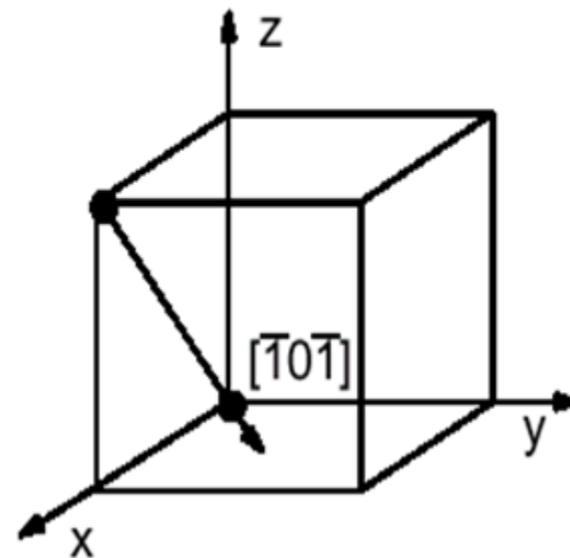
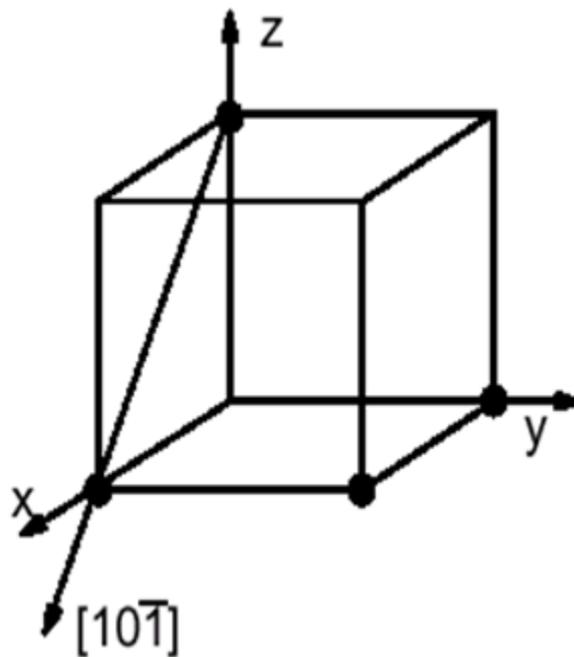
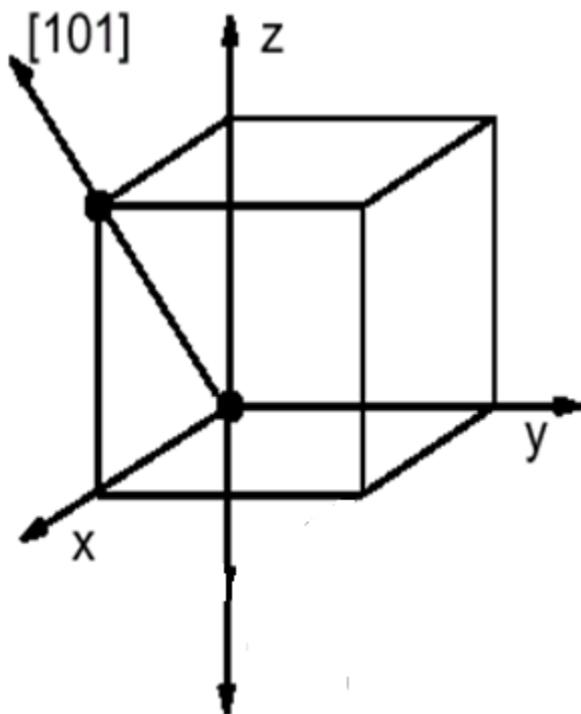
# Ô CƠ SỞ

- Ô cơ bản( ô cơ sở) là thể hiện của cấu trúc tinh thể vì sự lặp đi lặp lại của nó sẽ tạo nên tinh thể
- Ô cơ sở được ký hiệu trong không gian Oxyz với:
  - 3 cạnh là **a, b, c**
  - 3 góc là  **$\alpha, \beta, \gamma$**

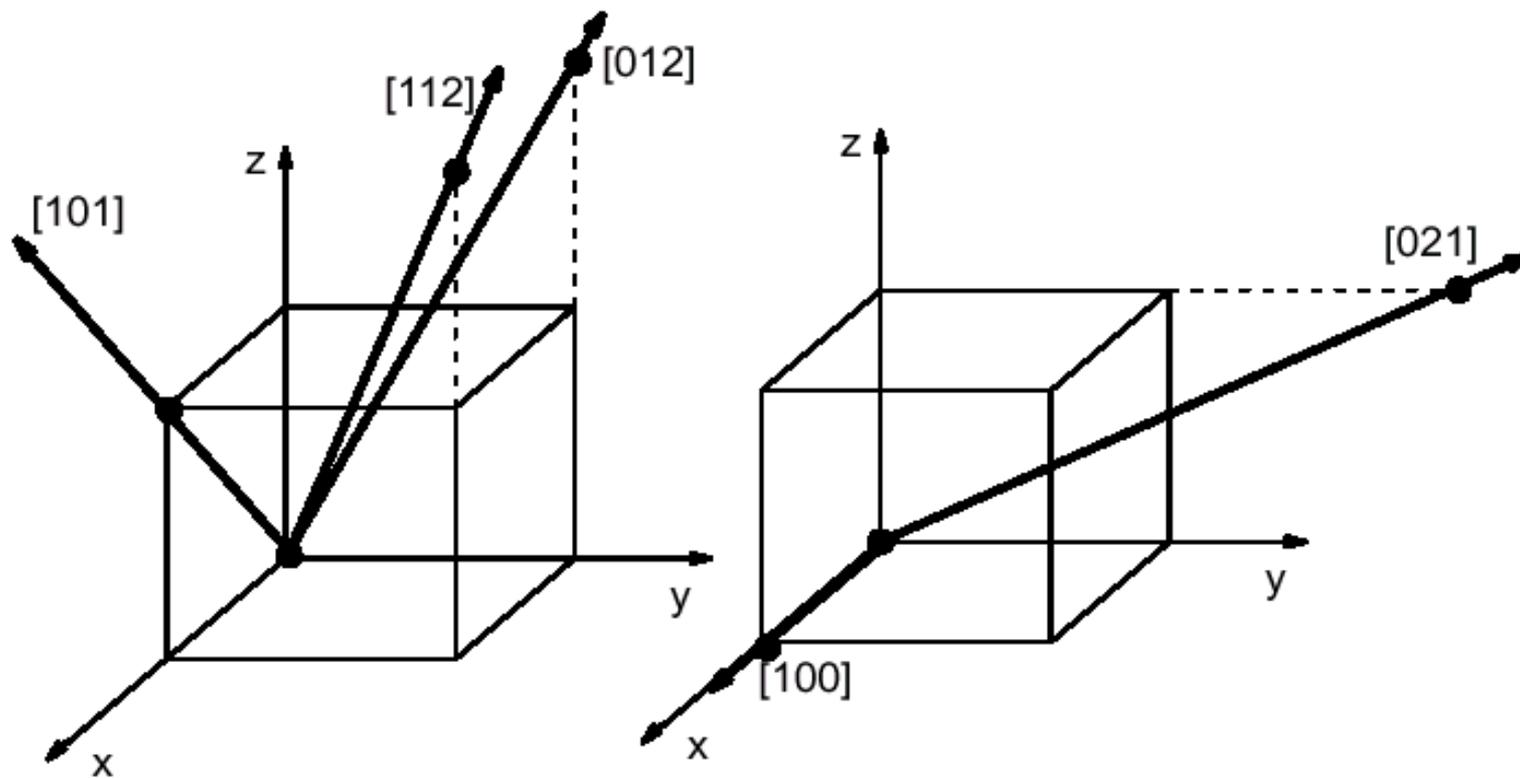


# PHƯƠNG TINH THỂ

- ✓ Phương tinh thể được xác định qua gốc tọa độ O
- ✓ Nếu phương không qua gốc tọa độ O ta xác định **phương song song** qua gốc tọa độ O
- ✓ Tên phương được gọi bằng cách chuyển tọa độ điểm về số nguyên tương ứng nhỏ nhất. Ví dụ  $[0\ 2\ 1]$ ,  $[10\bar{1}]$

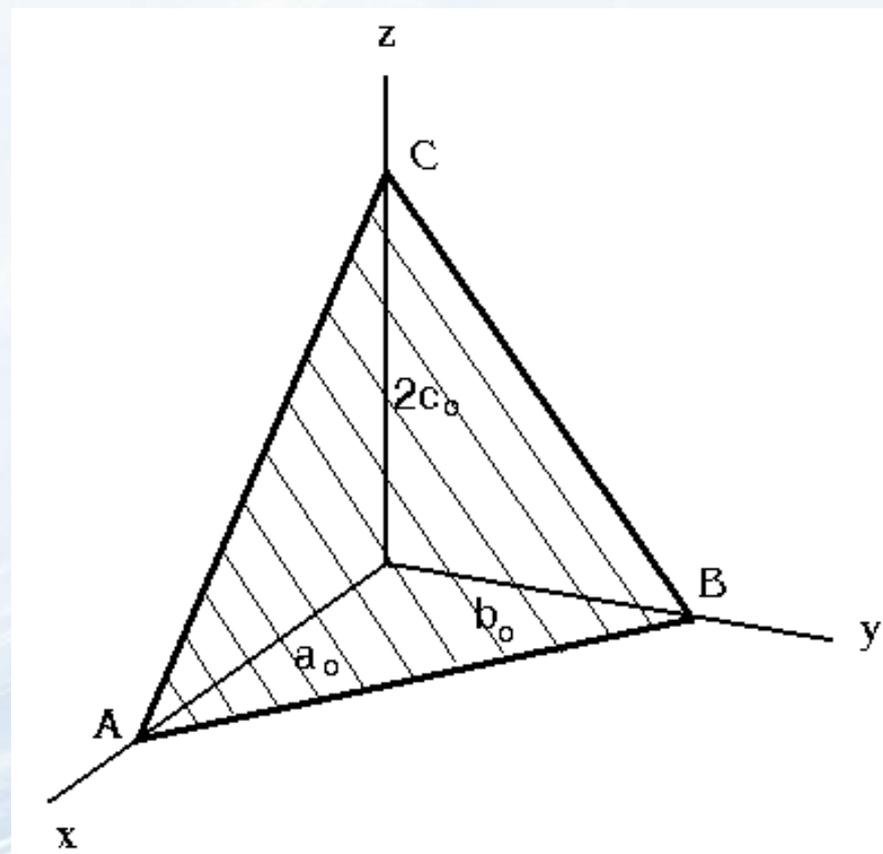


# MỘT SỐ KÝ HIỆU PHƯƠNG MẠNG



# CHỈ SỐ MILLER

- ❖ Để ký hiệu các mặt mạng trong tinh thể người ta dùng **chỉ số Miller**
- ❖ Trong tinh thể, tất cả các **mặt song song** với nhau đều tương đương hay đồng nhất nên có **cùng chỉ số Miller** như nhau.



# CÁCH XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ MILLER

$a_0, b_0, c_0$  là đơn vị độ dài trên các trục  $x, y, z$ .

➤ Ví dụ : mặt ABC **cắt các trục  $x, y, z$  tại các điểm A, B,**

**C** có độ dài tương ứng là  $1a_0, 2/3b_0, 2/3c_0$ . Có thể nói tọa

độ các giao điểm giữa mặt ABC với các trục  $x, y, z$  là **1,**

**$2/3, 2/3$**

➤ Lập các **giá trị nghịch đảo** của các tọa độ này, ta có lần

lượt là  **$2/2; 3/2$  và  $3/2$**

➤ Nhân các phân số đó với **bội số chung nhỏ nhất** của các

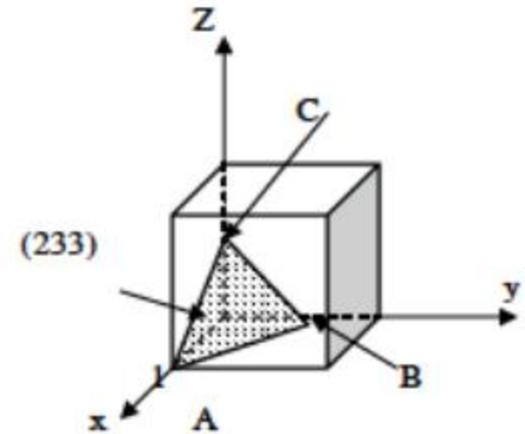
mẫu số rồi bỏ mẫu số, ta được các số nguyên **2, 3, 3** tương

ứng  **$h, l, k$**

✓ Nếu mặt phẳng song song với trục (không có giao điểm)

thì chỉ số tương ứng bằng 0.

✓ Nếu giao điểm nằm ở phần âm của trục ta có chỉ số âm



$$x = 1 ; 1/x = 1/2$$

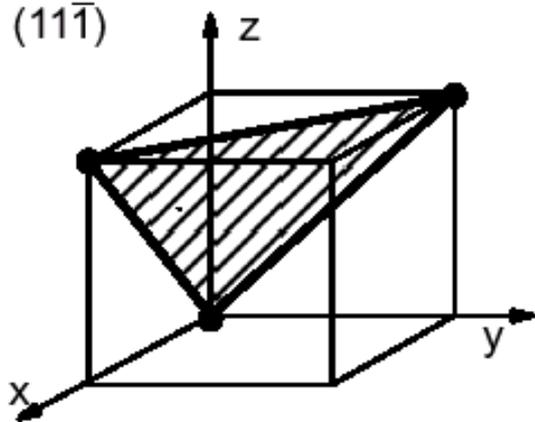
$$y = 2/3 ; 1/y = 3/2$$

$$z = 2/3 ; 1/z = 3/2$$

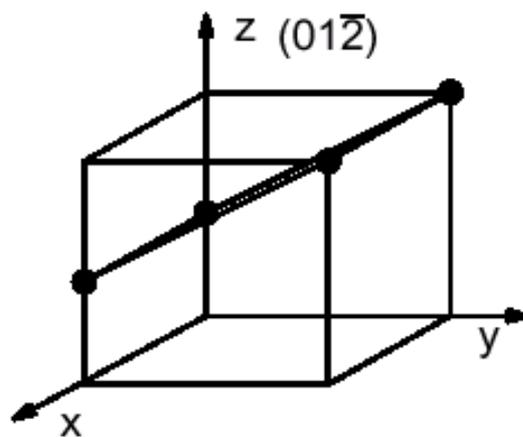
Chỉ số Miller mặt ABC: **(2 3 3)**

# MỘT SỐ KÝ HIỆU MẶT MẠNG

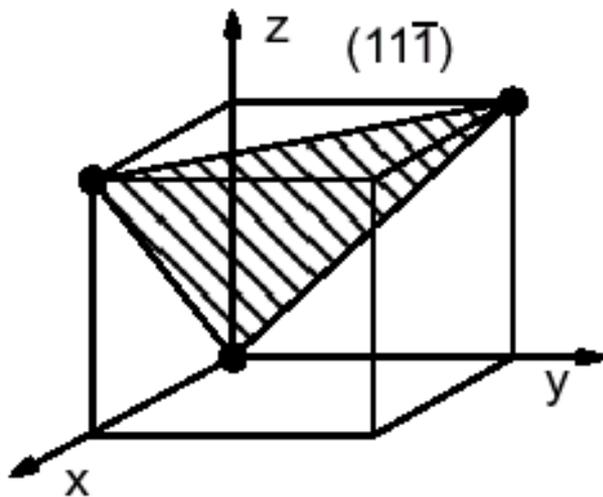
$(11\bar{1})$



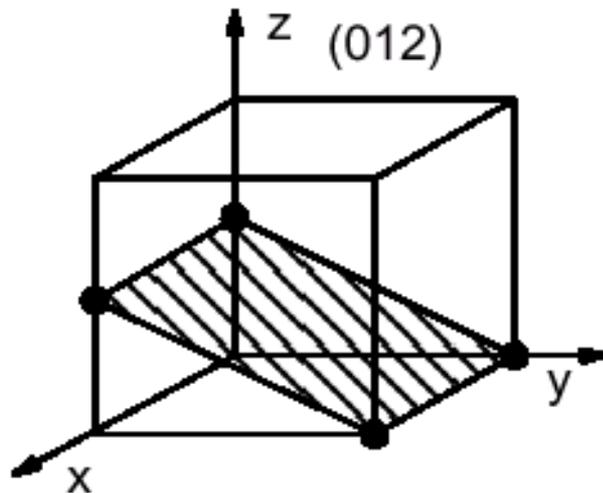
$z (01\bar{2})$



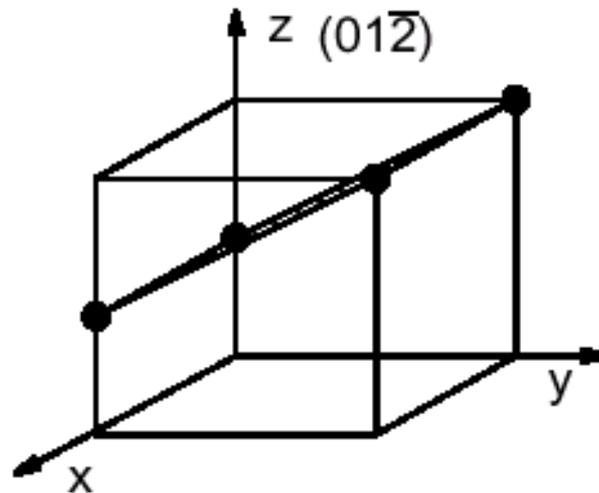
$(11\bar{1})$



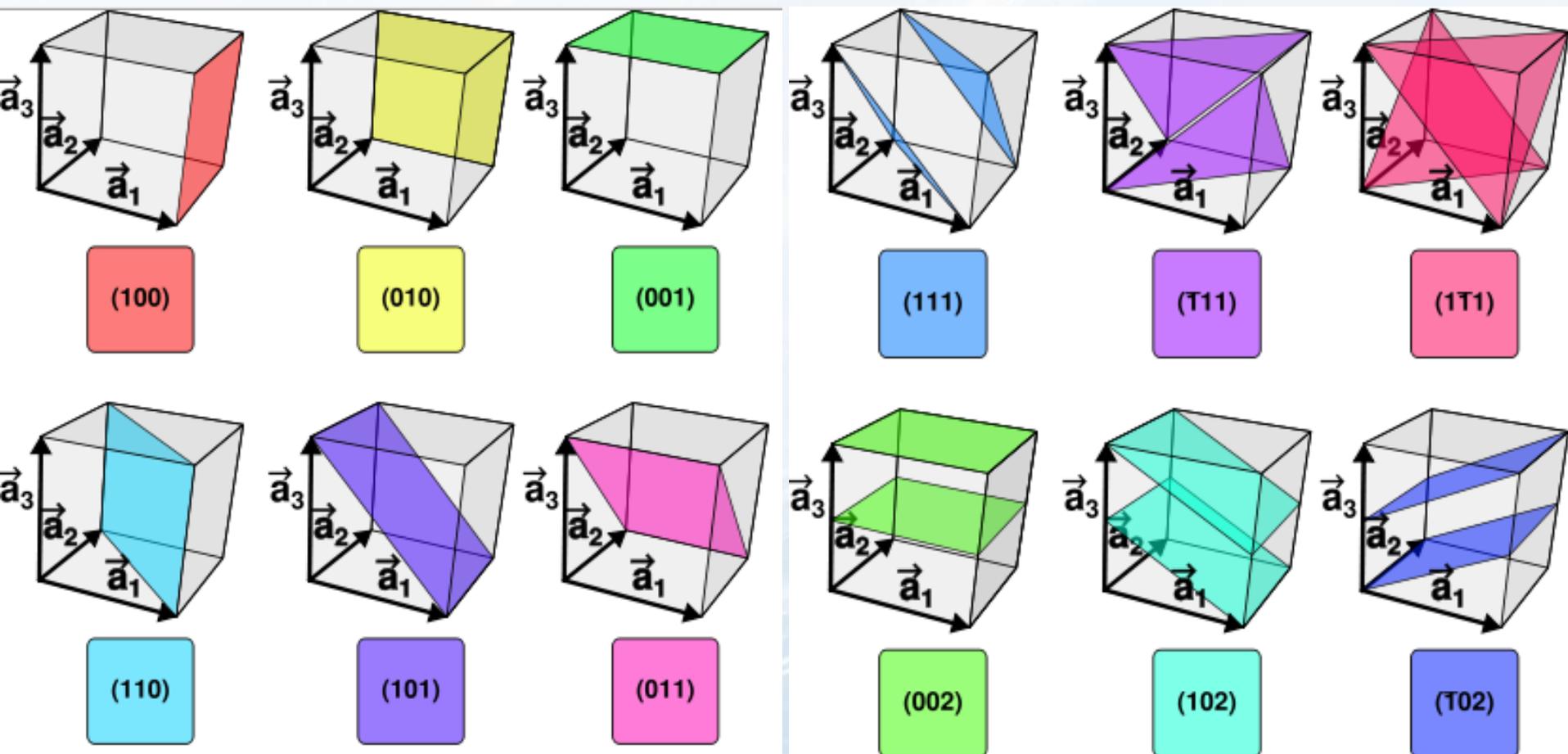
$z (012)$



$z (01\bar{2})$



# MỘT SỐ KÝ HIỆU MẶT MẠNG



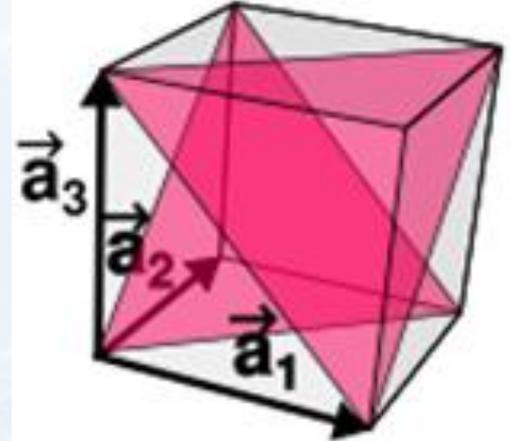
# KHOẢNG CÁCH GIỮA CÁC MẶT

Là khoảng cách lặp lại của hệ, mặt phẳng

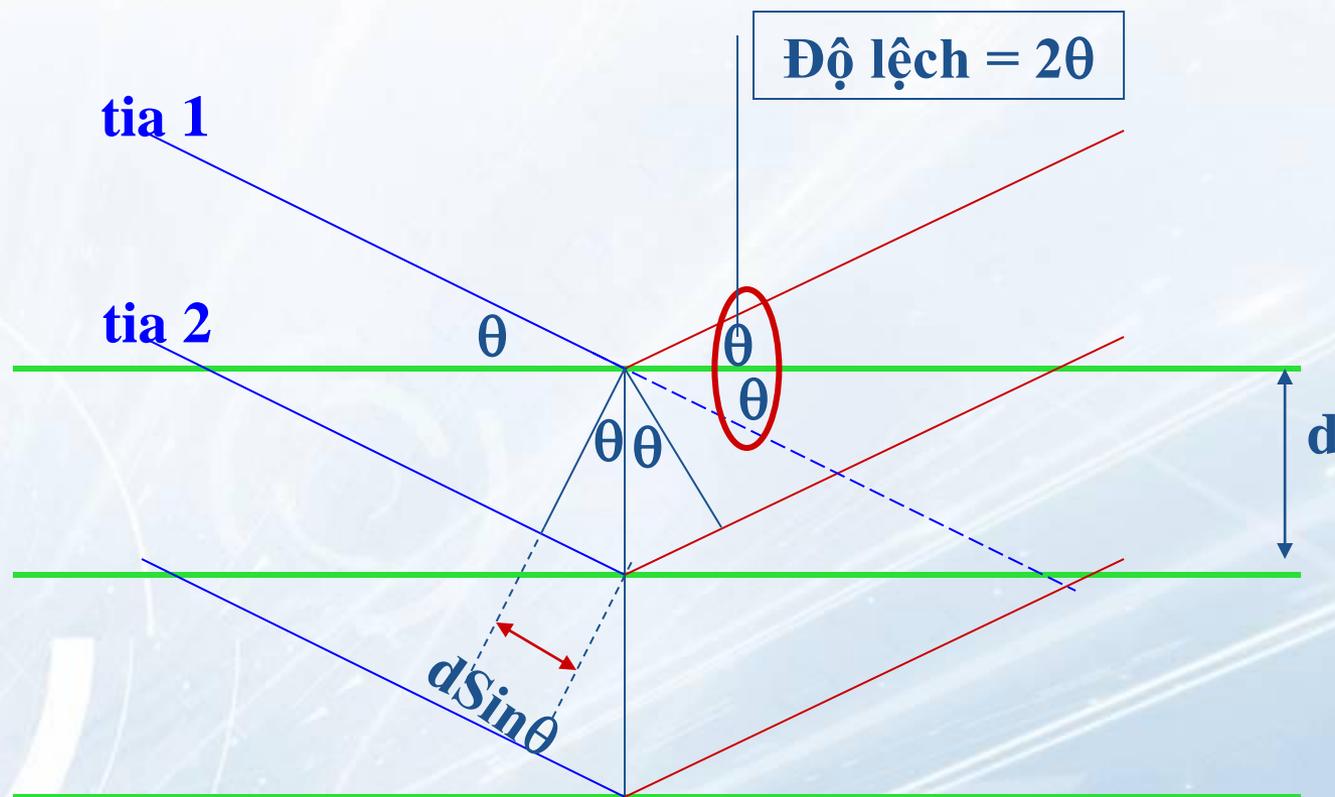
✓ Hệ lập phương: 
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

✓ Hệ tứ phương: 
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

✓ Hệ trực giao: 
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



# NHIỄU XẠ TIA X



- Hiệu số đường đi giữa tia 1 và tia 2 =  $2d \sin \theta$
- Điều kiện nhiễu xạ:  $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

# TÍNH TOÁN CHO HỆ LẬP PHƯƠNG

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta$$

$$\lambda = 2d_{nh nk nl} \sin \theta$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

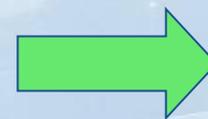
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

VD: Cho bức xạ Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )  
trên mặt  $d_{110} = 2.22 \text{ \AA}$

n	$\sin\theta$	$\theta$	Mặt tinh thể
1	0.35	20.7°	Bậc 1 (110)
2	0.69	43.9°	Bậc 2 (110) Hoặc (220)

$$d_{220} = \frac{a}{\sqrt{8}}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

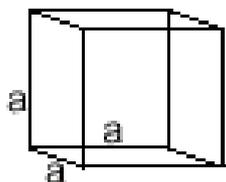


$$\frac{d_{220}}{d_{110}} = \frac{1}{2}$$

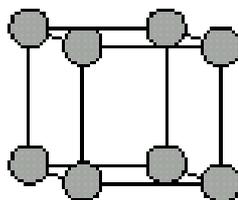
# 7 HỆ TÍNH THỂ VÀ 14 MẠNG

## HỆ LẬP PHƯƠNG

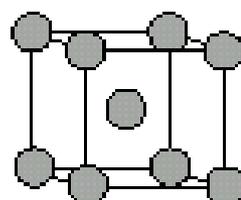
cubic  
 $a=b=c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



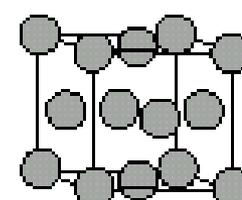
sc



bcc

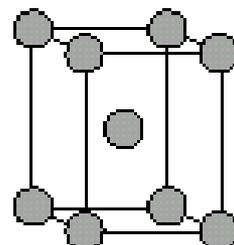
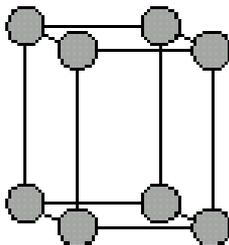
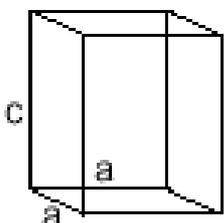


fcc



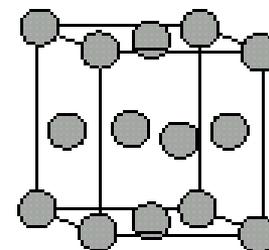
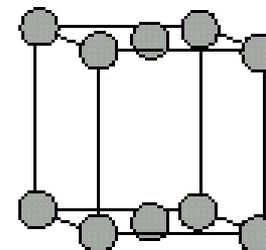
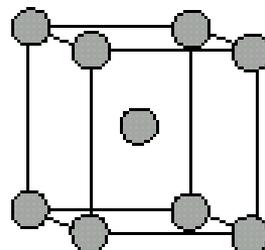
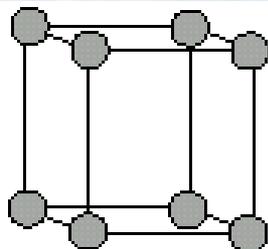
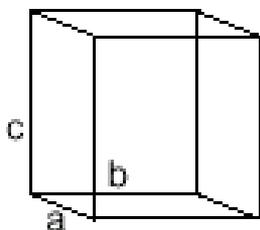
## HỆ TỨ PHƯƠNG

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



## HỆ TRỤC THOI

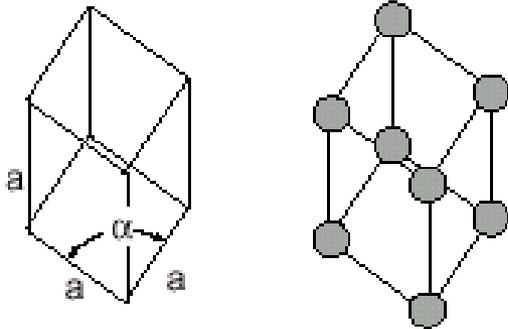
orthorhombic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



# 7 HỆ TINH THỂ VÀ 14 MẠNG

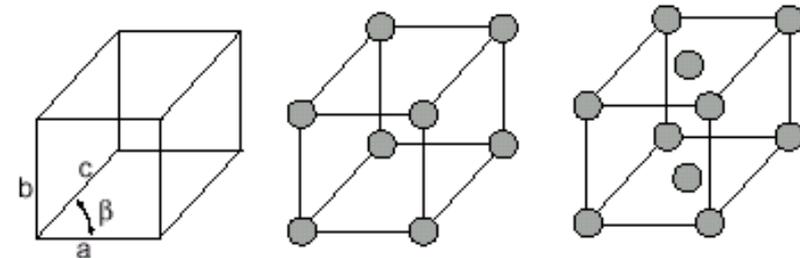
## HỆ MẶT THOI

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



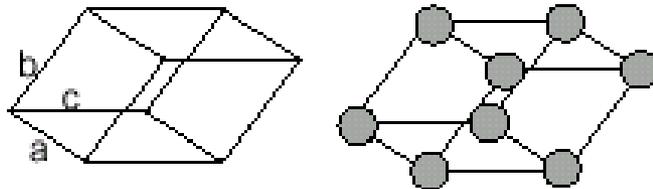
## HỆ ĐƠN TÀ

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



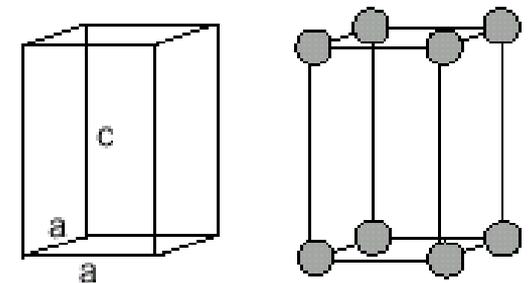
## HỆ TAM TÀ

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



## HỆ LỤC PHƯƠNG

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

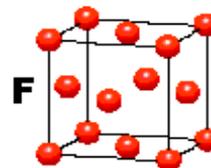
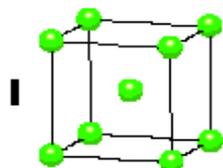
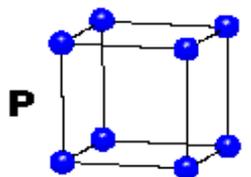


# 14 MẠNG TINH THỂ

## CUBIC

$$a = b = c$$

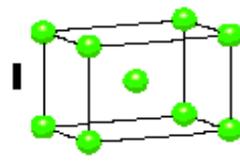
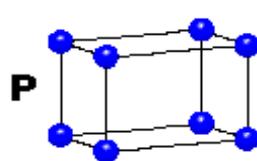
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



## TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

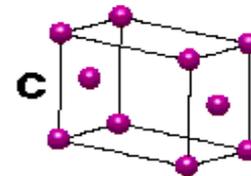
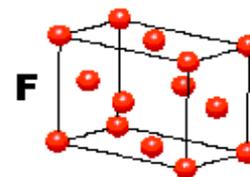
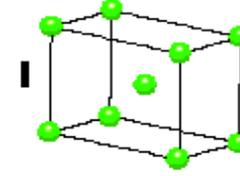
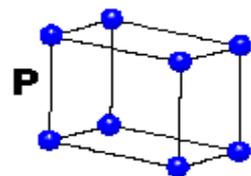
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



## ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

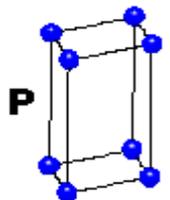


## HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

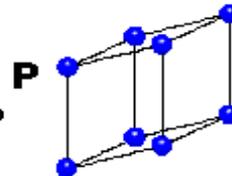
$$\gamma = 120^\circ$$



## TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

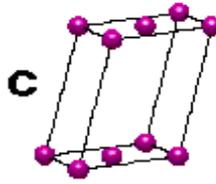
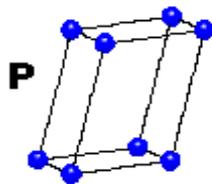


## MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

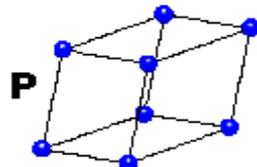
$$\beta \neq 120^\circ$$



## TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 kiểu ô mạng cơ sở

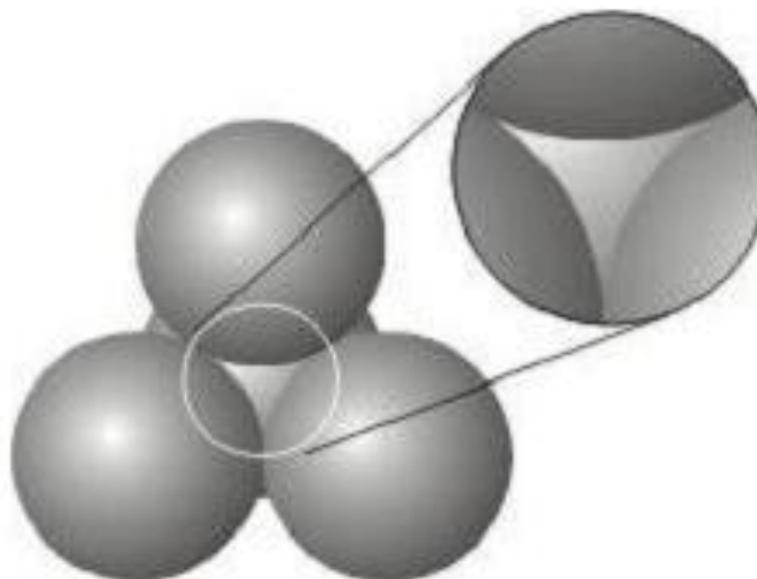
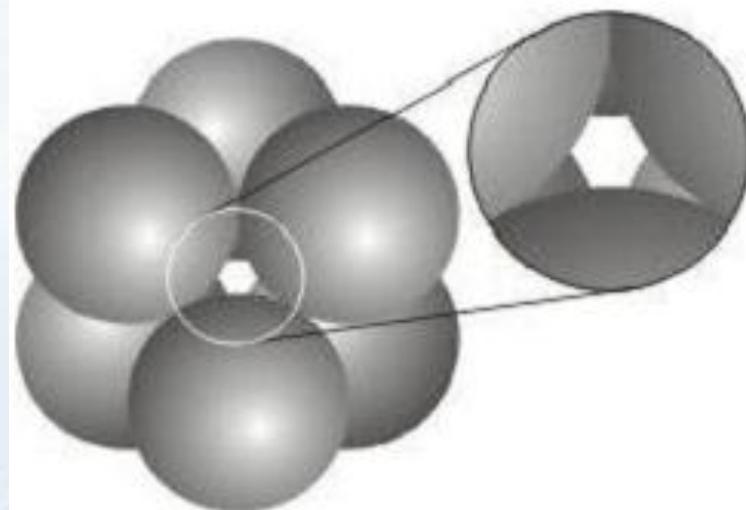
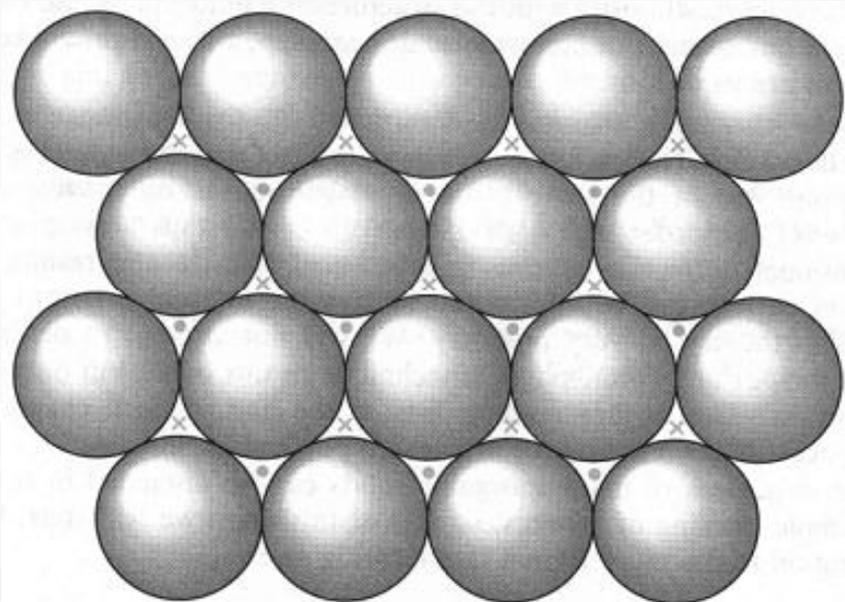
P : đơn giản

I : tâm thể

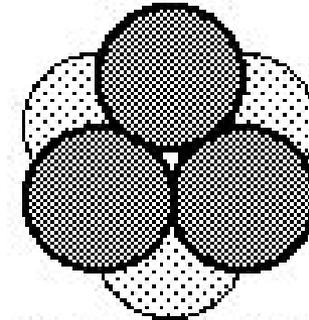
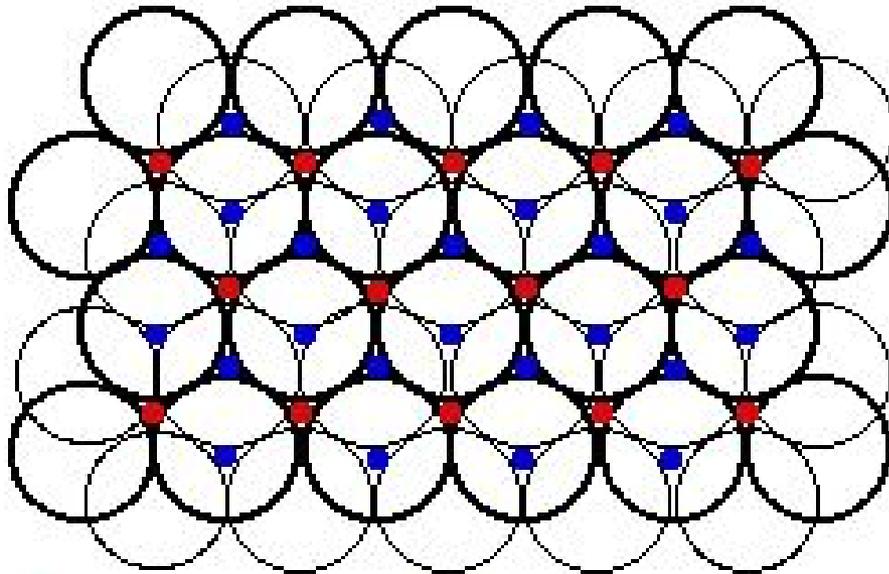
F : tâm mặt

C : tâm đáy

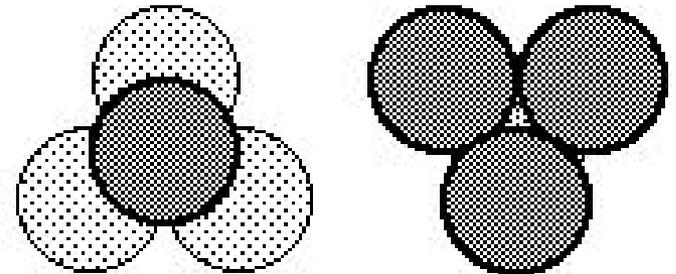
# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍ



# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍ



• lỗ trống bát diện



• lỗ trống tứ diện

# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍT

- ❑ Các tiểu phân tạo nên tinh thể có xu hướng sắp xếp đặc khít nhất (năng lượng cực tiểu).
- Những tiểu phân cùng bán kính có hai kiểu sắp xếp đặc khít nhất trong không gian là:

## Lập phương đặc khít - Fcc

Lớp thứ tư sẽ lặp lại vị trí nằm trên lớp thứ nhất. Chu kỳ sắp xếp là 1,2,3,1,2,3...

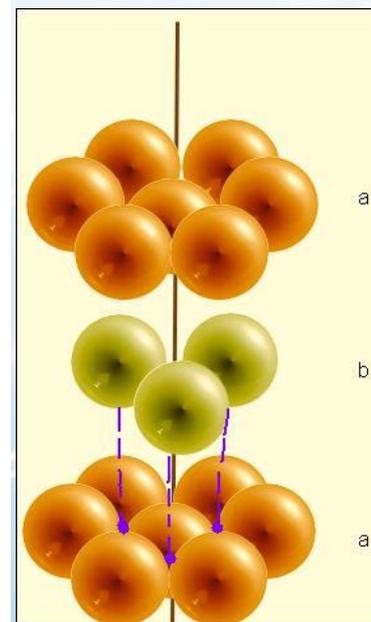
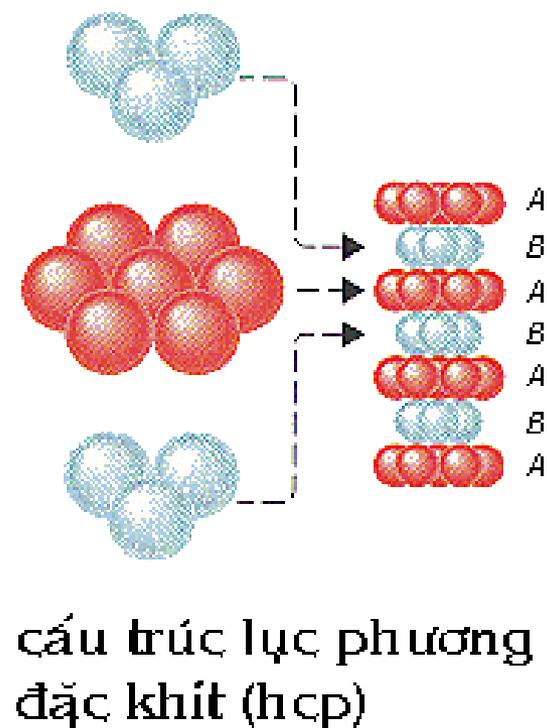
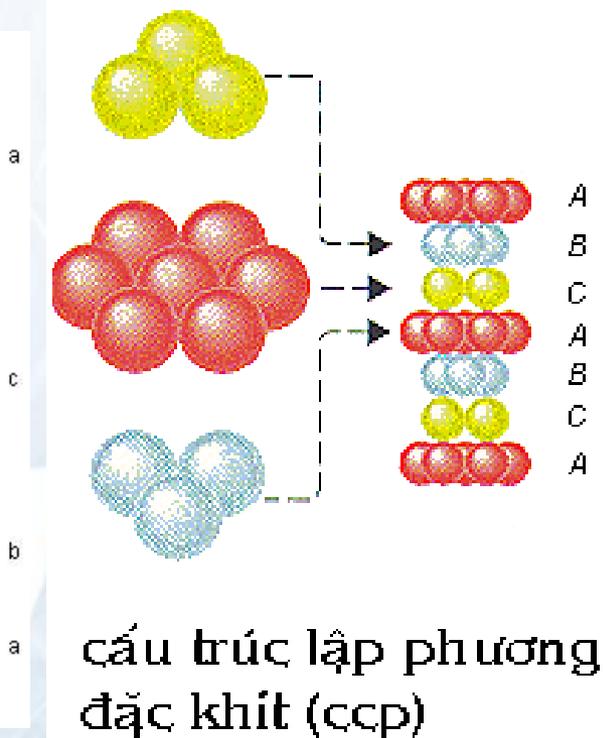
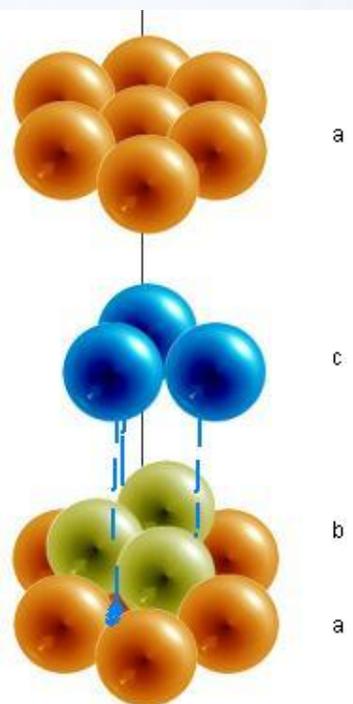
thường gặp ở các kim loại như Be, Co, Mg, Zn, hoặc He ở nhiệt độ thấp.

## Lục phương đặc khít - Hcp

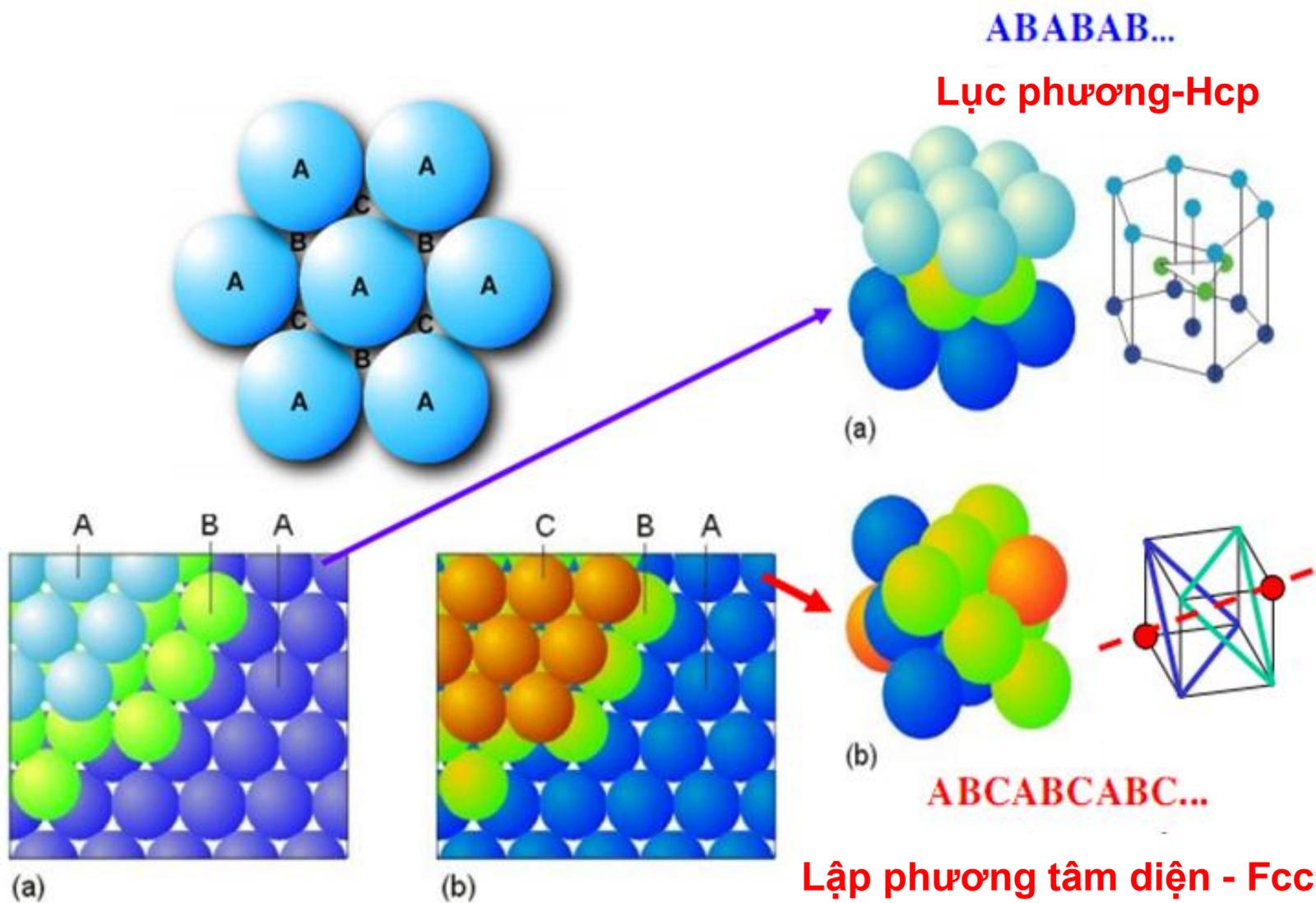
Chu kỳ sắp xếp là ba lớp (lớp thứ ba nằm trên lớp thứ nhất) 1,2,1,2...

thường gặp ở các kim loại Ag, Al, Au, Ca, Co, Cu, Ni, Pb, Pt.

# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍT

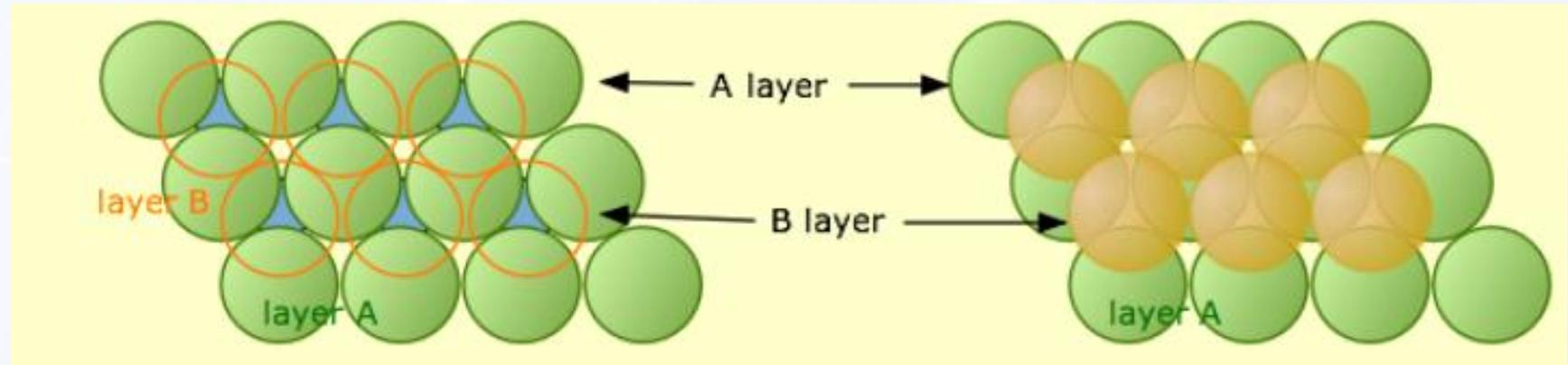


# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍT

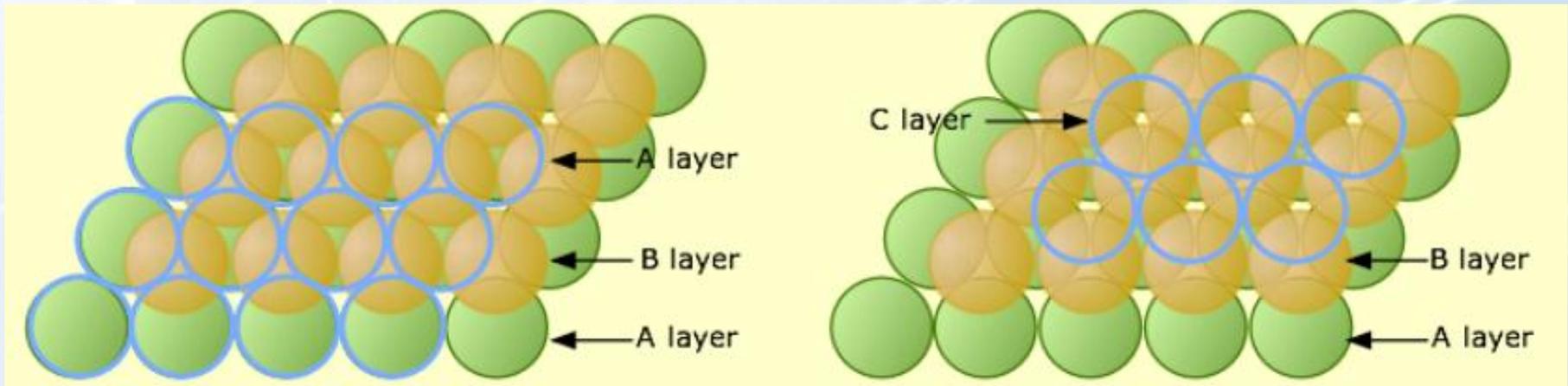


# SỰ SẮP XẾP ĐẶC KHÍT

## Lớp thứ nhất



## Lớp thứ hai

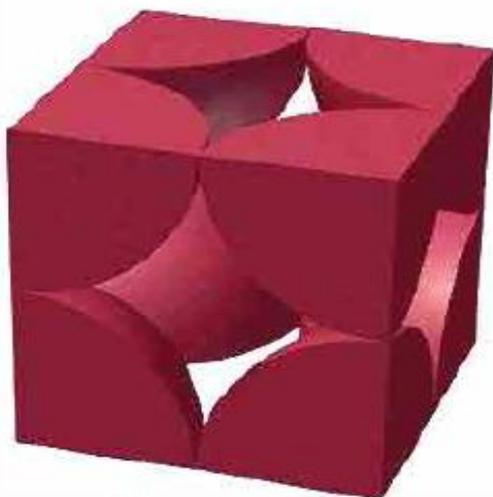
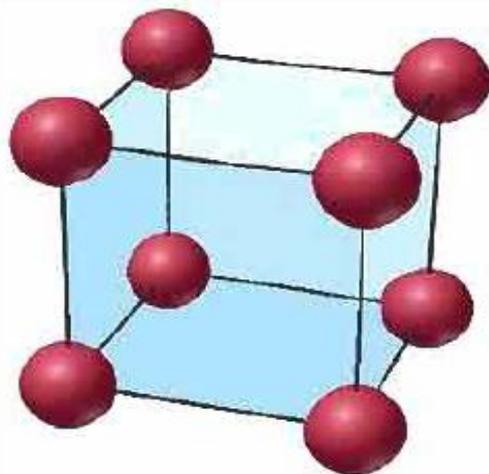


**HCP**

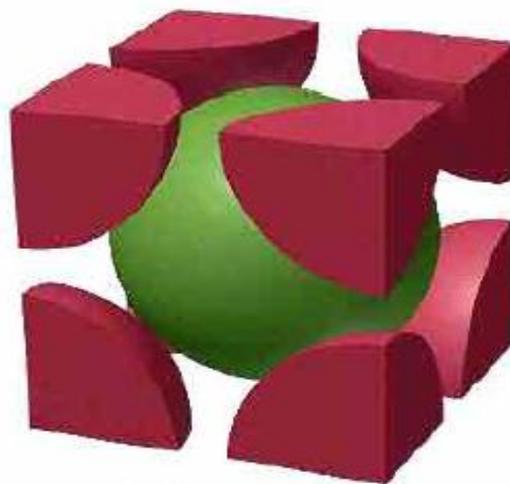
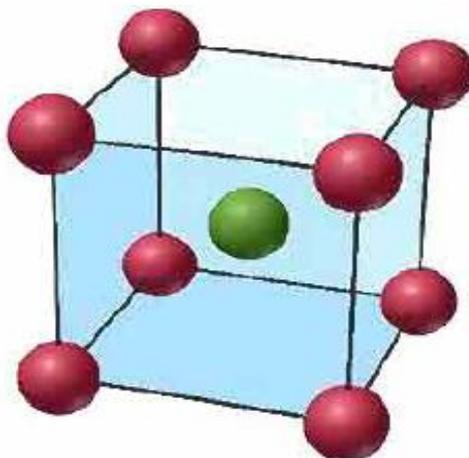
**FCC**

# CÁC CẤU TRÚC LẬP PHƯƠNG

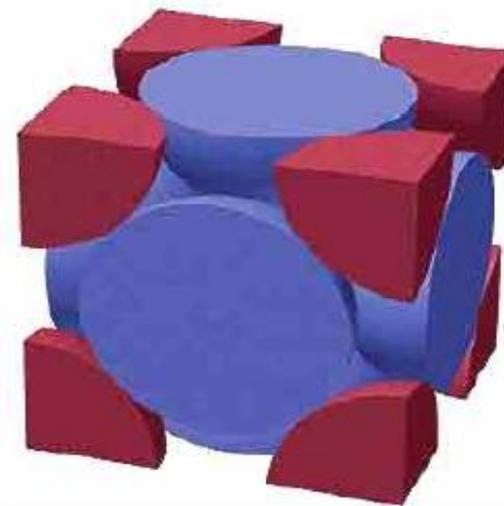
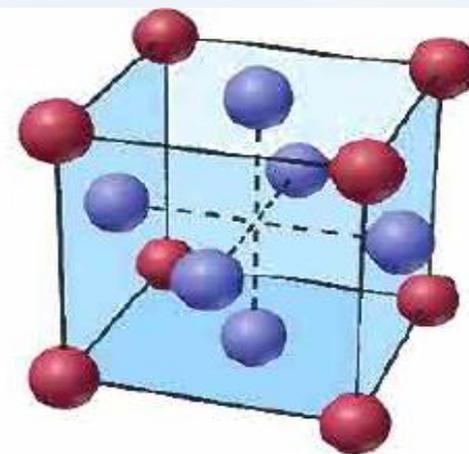
**SC**



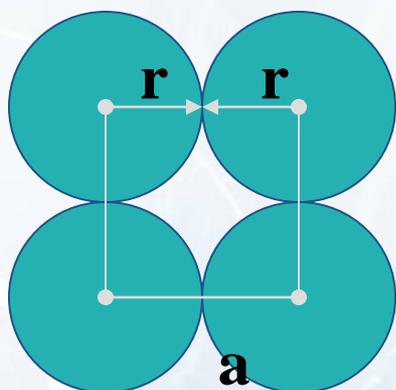
**BCC**



**FCC**

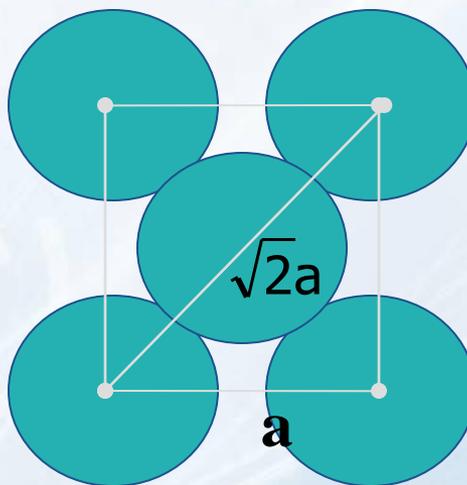


# THÔNG SỐ MẠNG VÀ BÁN KÍNH



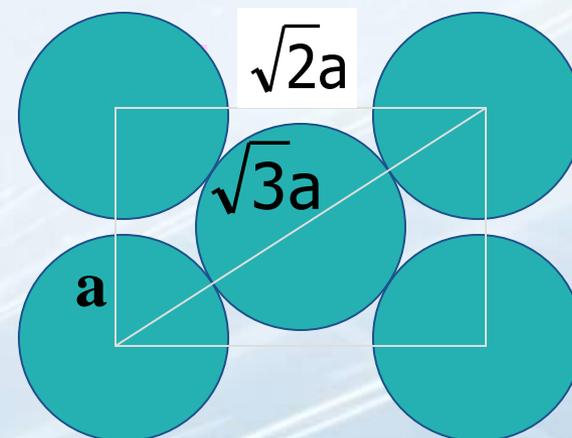
$$a = 2r$$

Lập phương  
đơn giản sc



$$\sqrt{2}a = 4r$$

Lập phương  
tâm diện fcc



$$\sqrt{3}a = 4r$$

Lập phương  
tâm khối bcc

# ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC CẤU TRÚC

	<b>sc</b>	<b>bcc</b>	<b>fcc</b>
<b>Thể tích ô mạng</b>	$a^3$	$a^3$	$a^3$
<b>Số nguyên tử nguyên vẹn trong một ô mạng</b>	1	2	4
<b>Khoảng cách đến lân cận gần nhất thứ nhất (<math>2r</math>)</b>	$a$	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
<b>Số lân cận gần nhất thứ nhất</b>	6	8	12
<b>Khoảng cách đến lân cận gần nhất thứ hai</b>	$a\sqrt{2}$	$a$	$a$
<b>Số lân cận gần nhất thứ hai</b>	12	6	6

# CẤU TRÚC TỈNH THỂ MỘT SỐ KIM LOẠI

Diagram illustrating the crystal structures of various metals, categorized by groups (IA, 2A, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 1B, 2B, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A).

Legend:

- Hexagonal close-packed (Green)
- Face-centered cubic (Light Green)
- Body-centered cubic (Blue)
- Other structures (see caption) (Orange)

IA	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	Be														
Li	Mg									Al					
Na		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga			
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn		
Rb	Sr														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb		

**Ví dụ: Hãy xác định mật độ đặc khít (PD: Packing Density) của các hệ lập phương tâm thể SC, BCC, FCC, HCP giả sử các nguyên tử được xem như những quả cầu cứng.**

**Giải: Với BCC**

$$\text{PD} = \frac{\text{thể tích các nguyên tử trong ô mạng}}{\text{thể tích ô mạng}}$$

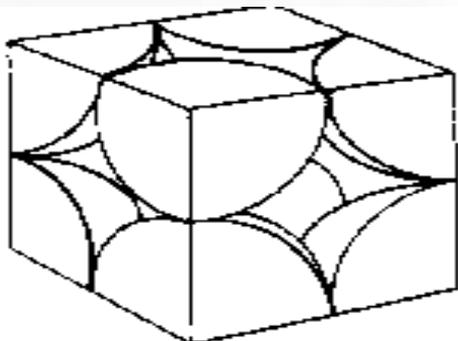
Với cấu trúc BCC

$$a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow a = (4r) / \sqrt{3}$$

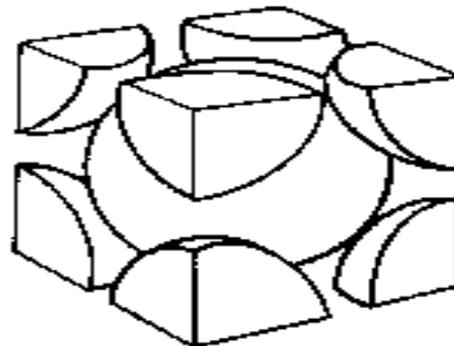
$$\Rightarrow a^3 = (64r^3) / 3$$

$$\begin{aligned} \text{PD} &= \frac{(8\pi r^3) / 3}{a^3} = \frac{(8\pi r^3) / 3}{(64r^3) / 3\sqrt{3}} \\ &= \frac{24\sqrt{3}\pi r^3}{3 \times 64r^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0,68 = \mathbf{68\%} \end{aligned}$$

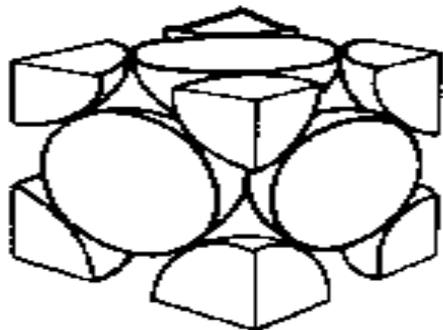
# ĐỘ ĐẶT KHÍT CỦA CÁC MẠNG



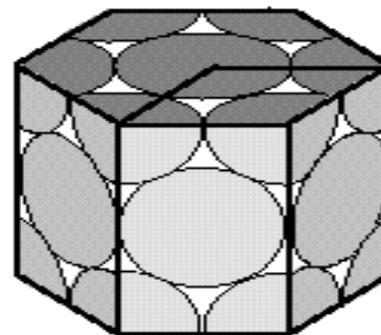
lập phương đơn giản sc  
(độ đặc khít 52%,  
số phối trí 6)



lập phương tâm thể bcc  
(độ đặc khít 68%,  
số phối trí 8)



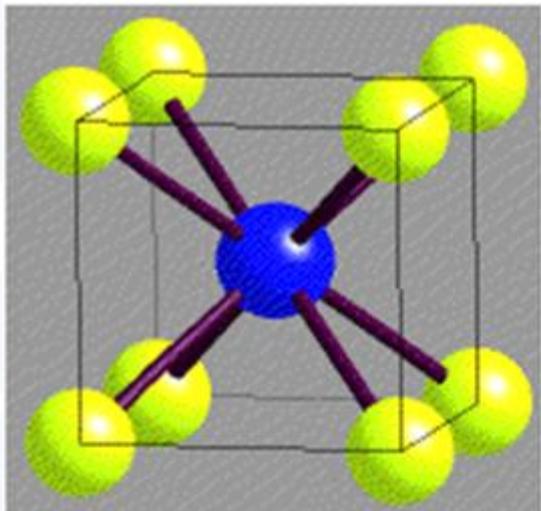
lập phương tâm diện fcc  
có sắp xếp lập phương đặc  
khít ccp (độ đặc khít 74%,  
số phối trí 12)



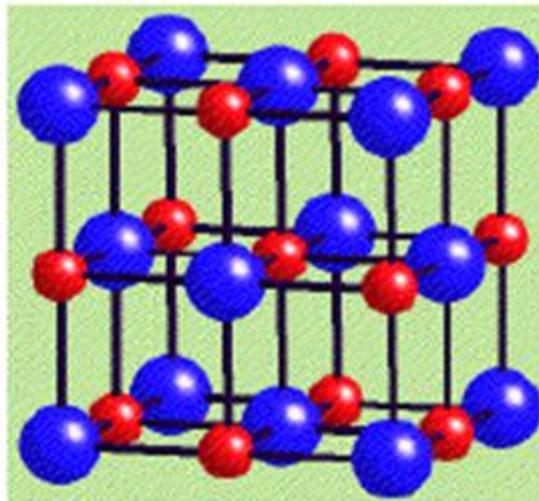
hệ lục phương có sắp xếp  
lục phương đặc khít hcp  
(độ đặc khít 74%, số phối  
trí 12)

# MỘT SỐ TÍNH THỂ ION THƯỜNG GẶP

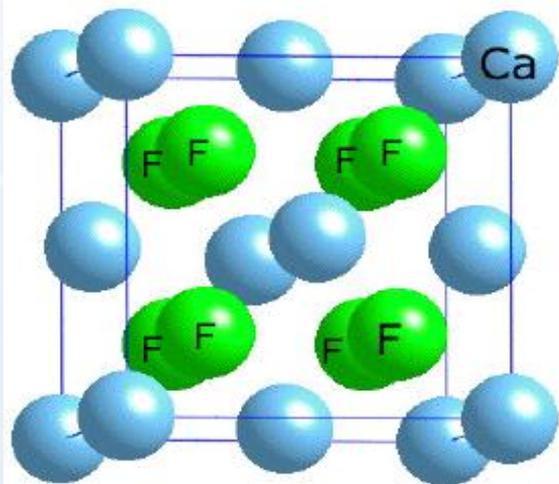
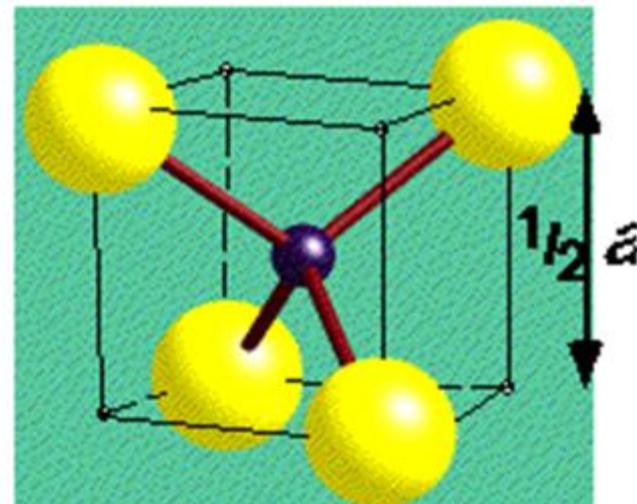
## CsCl



## NaCl

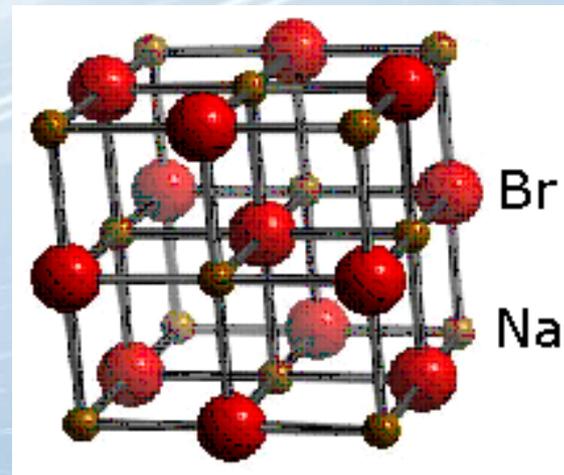


## ZnS



## CaF<sub>2</sub>

## NaBr



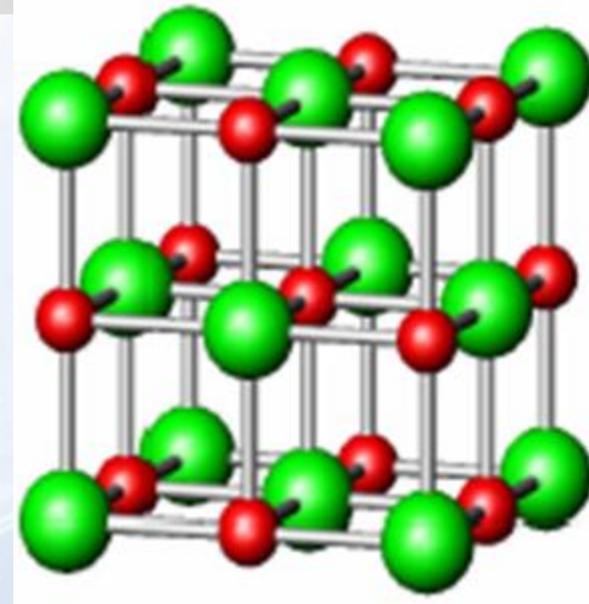
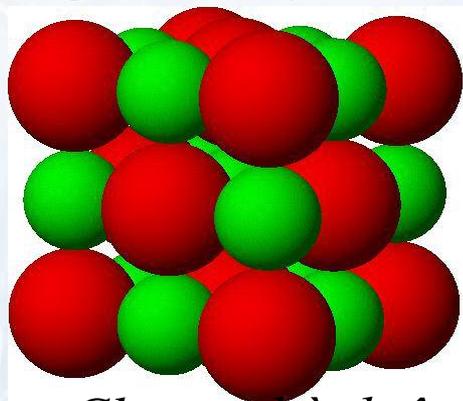
## Tương quan giữa cấu trúc và tỉ lệ bán kính trong tinh thể ion

Tỉ lệ bán kính	Số phối trí	Kiểu cấu trúc bậc hai (kiểu AB)
$r_+/r_- = 1$	12	Chưa được biết
$0,732 < r_+/r_- < 1$	8	CsCl
$0,414 < r_+/r_- < 0,732$	6	NaCl
$0,225 < r_+/r_- < 0,414$	4	ZnS

# Kiểu tinh thể NaCl

## Kiểu tinh thể NaCl :

✓ Trong cấu trúc kiểu NaCl, các cation và các anion nằm liền kề nhau trên cạnh của ô mạng. Như vậy  $a = 2(r_C + r_A)$



✓ Các anion  $\text{Cl}^-$  tạo thành ô mạng *fcc*.

$$R_{\text{Na}^+} = 1,02\text{\AA} \quad R_{\text{Cl}^-} = 1,81\text{\AA}$$

Tỉ lệ bán kính = **0,563**

Do đó Na có phối trí bát diện

Vì vậy 100% vị trí bát diện bị chiếm.

Số phối trí của Na = 6; số phối trí của Cl = 6.

$$R_C/R_A = 0,414$$

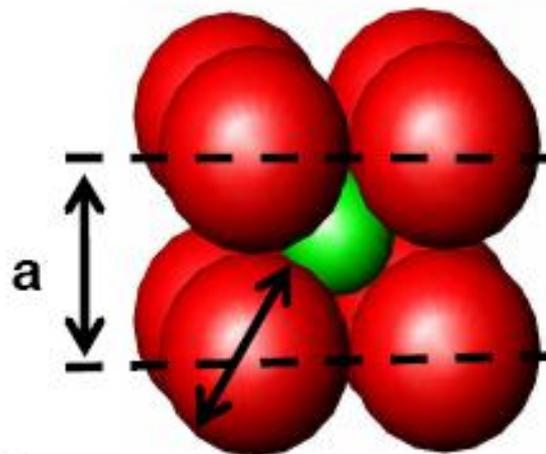
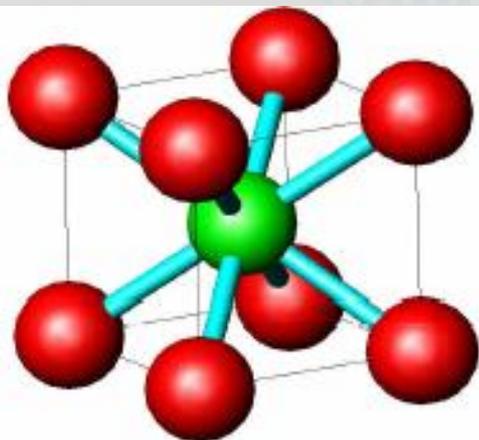
# Một số tinh thể có cấu trúc NaCl

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
MgO	4.213	MgS	5.200
CaO	4.8105	CaS	5.6948
SrO	5.160	SrS	6.020
BaO	5.539	BaS	6.386
TiO	4.177	$\alpha$ MnS	5.224
MnO	4.445	MgSe	5.462
FeO	4.307	CaSe	5.924
CoO	4.260	SrSe	6.246
NiO	4.1769	BaSe	6.600
CdO	4.6953	CaTe	6.356
SnAs	5.7248	SrTe	6.660
TiC	4.3285	BaTe	7.00
UC	4.955	LaN	5.30

# Một số tinh thể có cấu trúc NaCl

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
LiF	4.0270	KF	5.347
LiCl	5.1396	KCl	6.2931
LiBr	5.5013	KBr	6.5966
LiI	6.00	KI	7.0655
LiH	4.083	RbF	5.6516
NaF	4.64	RbCl	6.5810
NaCl	5.6402	RbBr	6.889
NaBr	5.9772	RbI	7.342
NaI	6.473	AgF	4.92
NaH	4.890	AgCl	5.549
ScN	4.44	AgBr	5.7745
TiN	4.240		
UN	4.890		

# Kiểu cấu trúc CsCl



$$R_C/R_A = 0,732$$

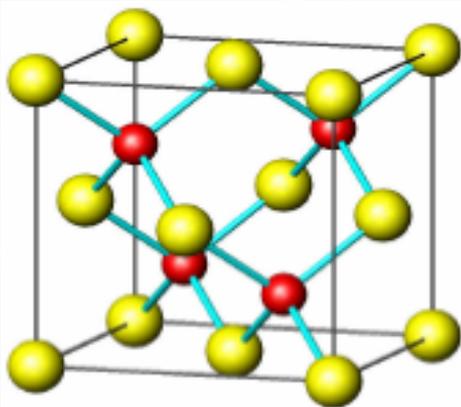
**Kiểu cấu trúc CsCl**: thuộc về kiểu cấu trúc CsCl có các tinh thể  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$  (đỏ),  $\text{TlSb}$

Trong kiểu tinh thể  $\text{CsCl}$ , các ion nằm liền kề nhau theo đường chéo chính của khối lập phương. Tương quan giữa thông số mạng  $a$  và các bán kính ion được cho bởi biểu thức:  $a\sqrt{3} = 2[r^- + r^+]$

# Một số tinh thể có cấu trúc kiểu CsCl

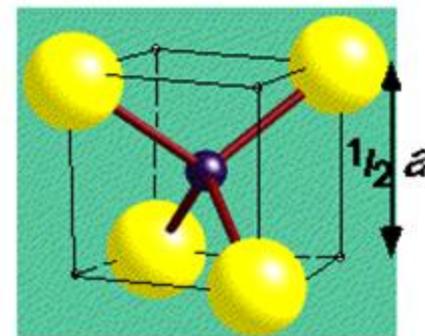
	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
CsCl	4.123	CuZn	2.945
CsBr	4.286	CuPd	2.988
CsI	4.5667	AuMg	3.259
CsCN	4.25	AuZn	3.19
NH <sub>4</sub> Cl	3.8756	AgZn	3.156
NH <sub>4</sub> Br	4.0594	LiAg	3.168
TlCl	3.8340	AlNi	2.881
TlBr	3.97	LiHg	3.287
TlI	4.198	MgSr	3.900

# Cấu trúc ZnS (Sphalerit)



$$\rho = R_C/R_A = 0,225$$

**ZnS 4:4**



Các anion tạo thành ô mạng fcc. Bán kính  $Zn^{2+} = 0,6\text{\AA}$ , bán kính  $S^{2-} = 1.84\text{\AA}$ ; tỉ lệ bán kính = 0.33 nên Zn có phối trí tứ diện.

Có 2 lỗ trống tứ diện ứng với 1 anion, nên trong công thức của ZnS chỉ có 50% vị trí tứ diện bị chiếm chỗ.  
Số phối trí của Zn = 4; số phối trí của S = 4.

Lưu ý là các lỗ trống tứ diện bị chiếm nằm đối diện nhau theo đường chéo để làm giảm tối đa lực đẩy cation-cation.

$$a\sqrt{3} = 4[r^- + r^+]$$

# Một số tinh thể có cấu trúc kiểu sphalerit ZnS

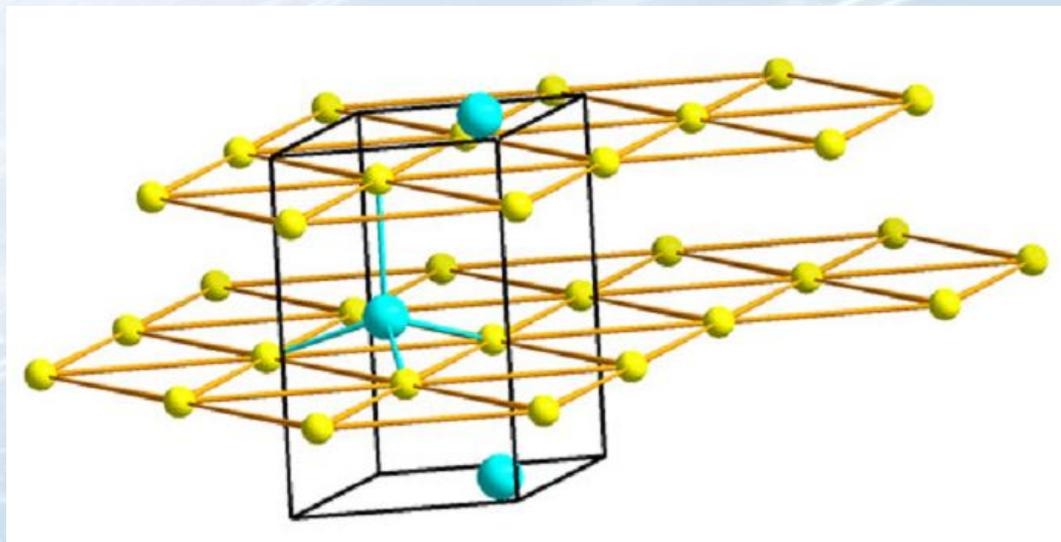
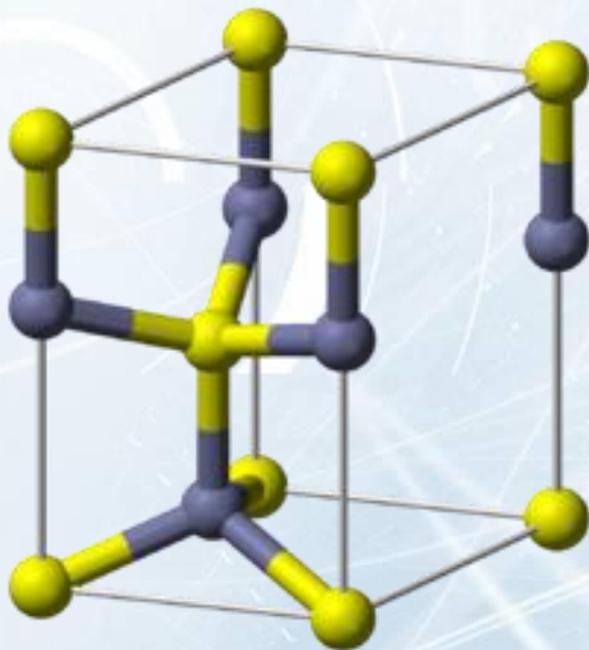
	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
$\beta$ -CdS	5.818	BN	3.616
CdSe	6.077	BP	4.538
CdTe	6.481	BA <sub>s</sub>	4.777
HgS	5.8517	AlP	5.451
HgSe	6.085	AlAs	5.662
HgTe	6.453	AlSb	6.1347

# Cấu trúc ZnS (Wurtzite)

*Cấu trúc lục phương của ion  $S^{2-}$ , ion  $Zn^{2+}$  nằm trong lỗ trống tứ diện của ion  $S^{2-}$*

$$a = b = 3.82 \text{ \AA} = 382 \text{ pm}$$

$$c = 6.26 \text{ \AA} = 626 \text{ pm}$$



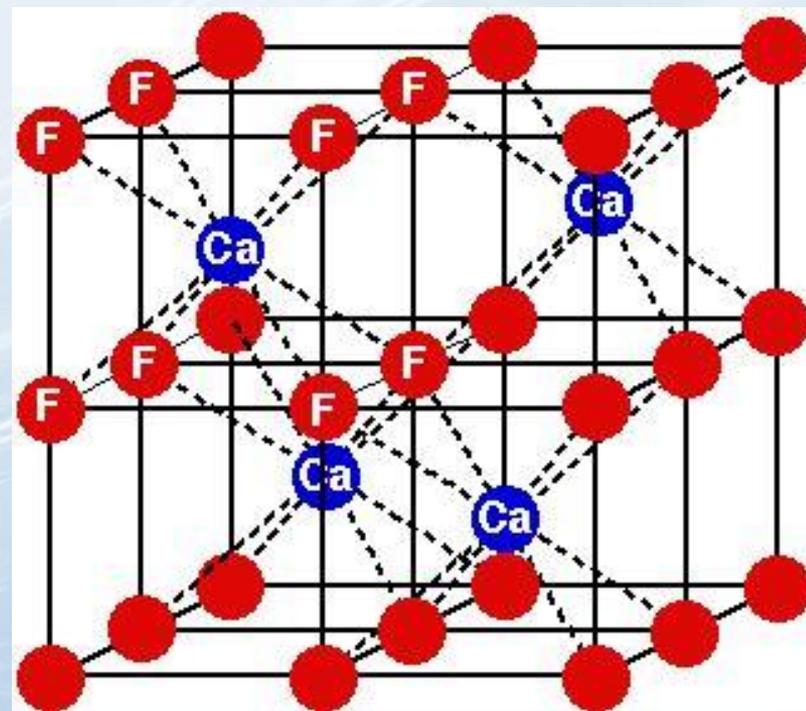
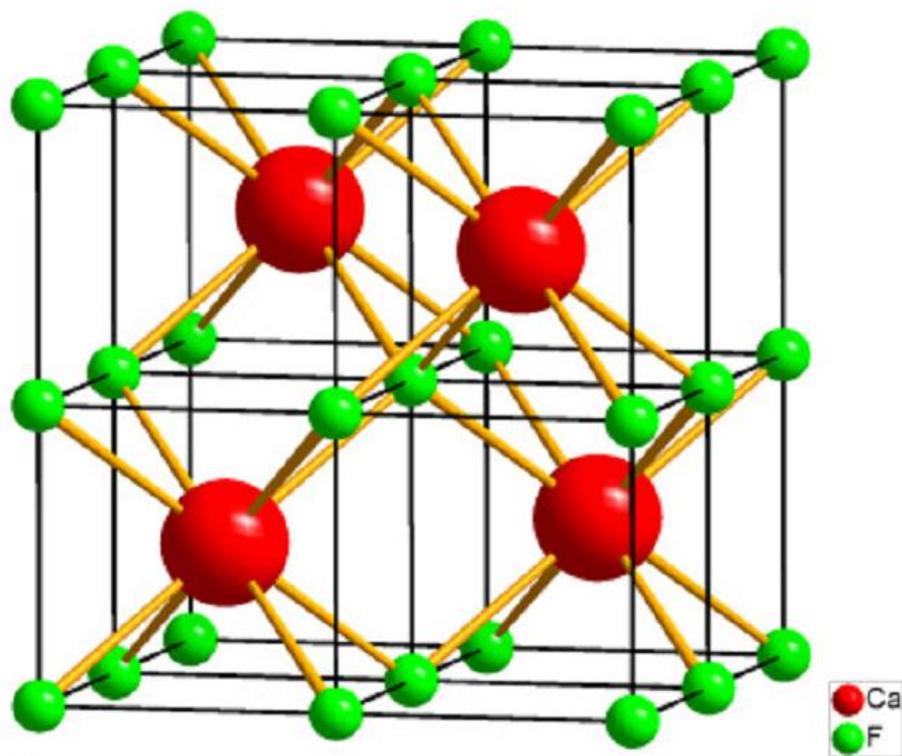
# Một số tinh thể có cấu trúc kiểu wurtzit ZnS

	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$u$	$c/a$
ZnO	3.2495	5.2069	0.345	1.602
ZnS	3.811	6.234		1.636
ZnSe	3.98	6.53		1.641
ZnTe	4.27	6.99		1.637
BeO	2.698	4.380	0.378	1.623
CdS	4.1348	6.7490		1.632
CdSe	4.30	7.02		1.633
MnS	3.976	6.432		1.618
MnSe	4.12	6.72		1.631

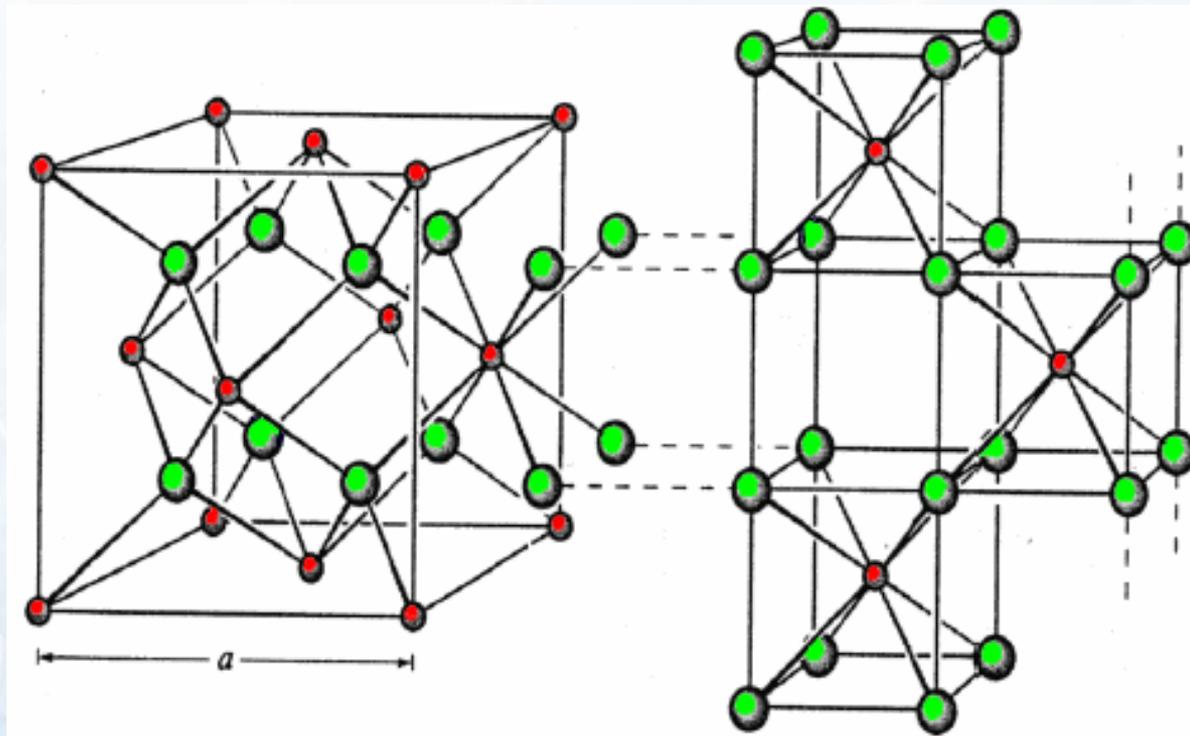
Tỉ lệ  $c/a$  lý tưởng của hcp là  $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633$

# Kiểu cấu trúc $\text{CaF}_2$

- Bán kính ion của  $\text{Ca}^{2+}$  là  $1,12\text{\AA}$ ; của ion  $\text{F}^-$  là  $1,31\text{\AA}$ ; tỉ lệ bán kính là **0,85**.
- Số phối trí của  $\text{Ca}^{2+}$  là 8, còn số phối trí của  $\text{F}^-$  là 4



# Kiểu cấu trúc $\text{CaF}_2$



- Các ion  $\text{Ca}^{2+}$  chiếm phân nửa số lỗ trống bát diện
- Các ion  $\text{F}^-$  chiếm tất cả các lỗ trống tứ diện

# Một số tinh thể có cấu trúc fluorit $\text{CaF}_2$

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
$\text{CaF}_2$	5.4626	$\text{PbO}_2$	5.349
$\text{SrF}_2$	5.800	$\text{CeO}_2$	5.4110
$\text{SrCl}_2$	6.9767	$\text{PrO}_2$	5.392
$\text{BaF}_2$	6.2001	$\text{ThO}_2$	5.600
$\text{BaCl}_2$	7.311	$\text{PaO}_2$	
$\text{CdF}_2$	5.3895	$\text{UO}_2$	5.372
$\text{HgF}_2$	5.5373	$\text{NpO}_2$	5.4334
$\text{EuF}_2$	5.836	$\text{PuO}_2$	5.386
$\beta\text{-PbF}_2$	5.940	$\text{AmO}_2$	5.376
		$\text{CmO}_2$	5.3598

# Kiểu cấu trúc $\text{TiO}_2$ , $\text{CdI}_2$ , $\text{Cs}_2\text{O}$

**Cấu trúc tứ phương**

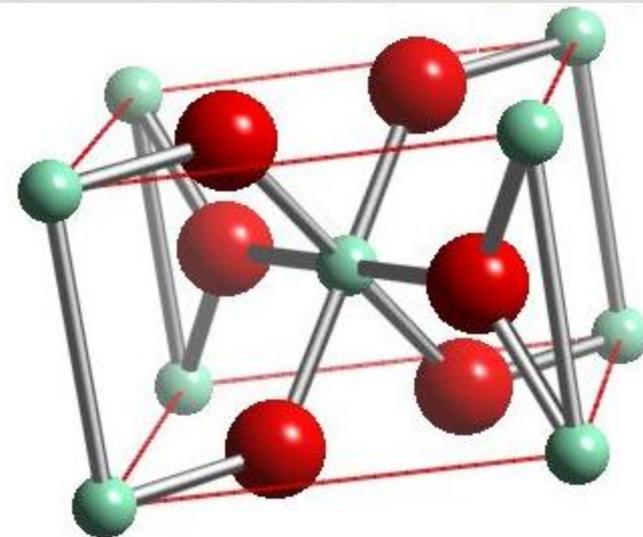
$a = b = 4.594 \text{ \AA}$

$c = 2.958 \text{ \AA}$

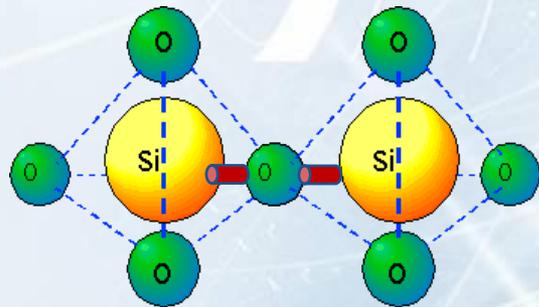
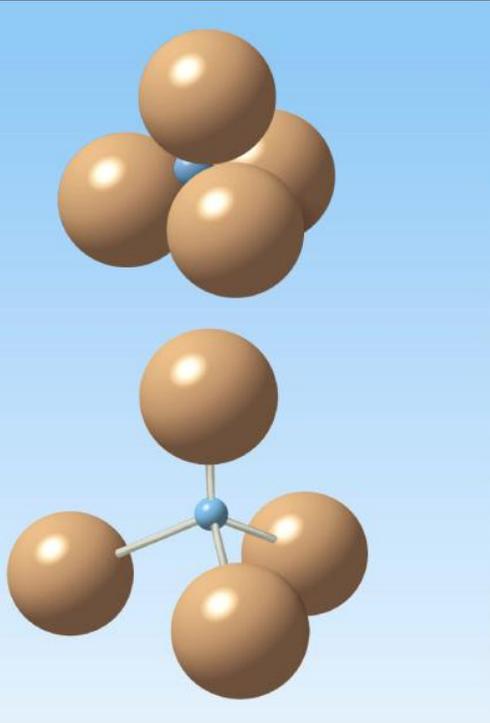
**Ti tại vị trí  $(0, 0, 0)$**

**O tại vị trí  $(0.3053, 0.3053, 0)$**

**Các chất có cùng cấu trúc là:**  
 $\text{CrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$



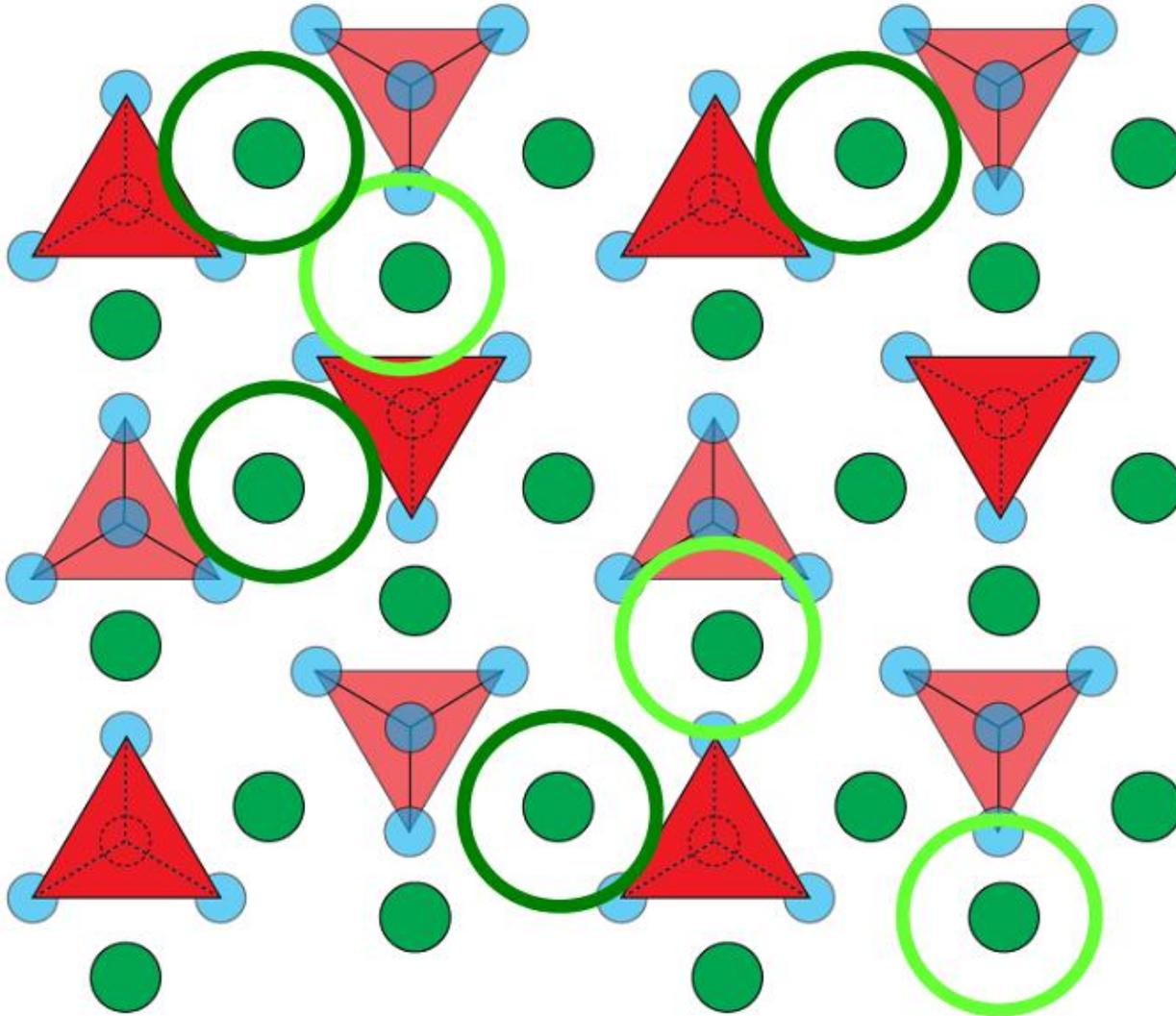
# Cấu trúc Silicat



## Phân loại cấu trúc silicat:

- + **Silicat đảo** (lone tetrahedron) -  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , như olivin.
- + **Silicat đảo kép** (2 tứ diện) -  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , như epidot, nhóm melilit.
- + **Silicat vòng** -  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$ , như nhóm tourmalin.
- + **Silicat mạch đơn** -  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$ , như nhóm pyroxen.
- + **Silicat mạch đôi** -  $[\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n}]^{6n-}$ , như nhóm amphibol.
- + **Silicat lớp** -  $[\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}]^{2n-}$ , như nhóm mica và sét.
- + **Silicat khung** -  $[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}]^{x-}$ , như thạch anh, fenspat, zeolit.

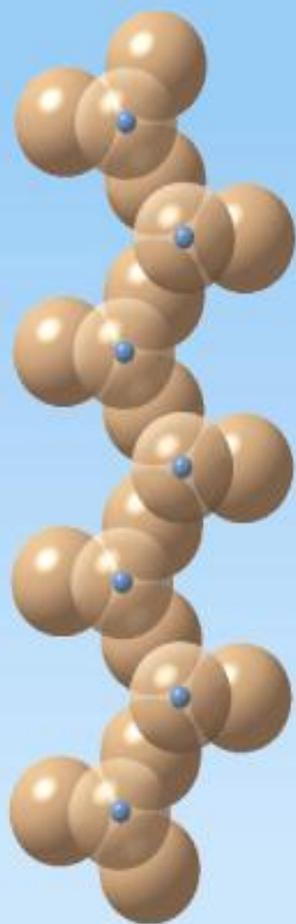
# Cấu trúc Silicat



Olivin  
 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

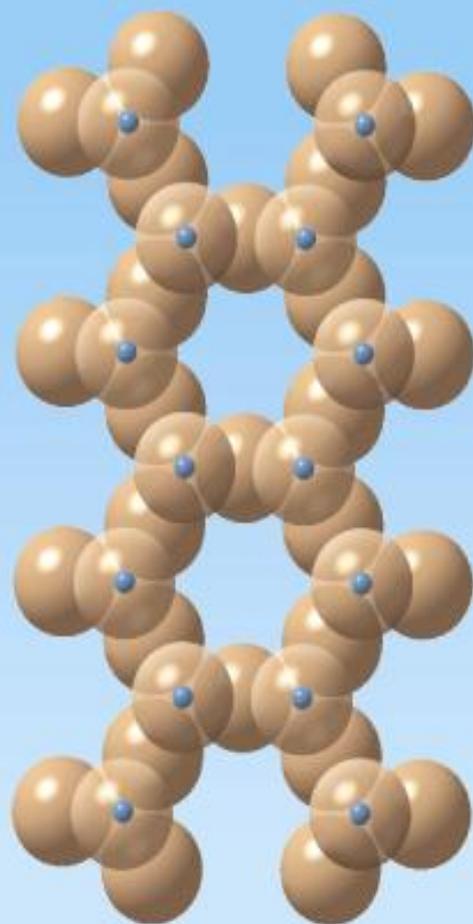


# Cấu trúc Silicat



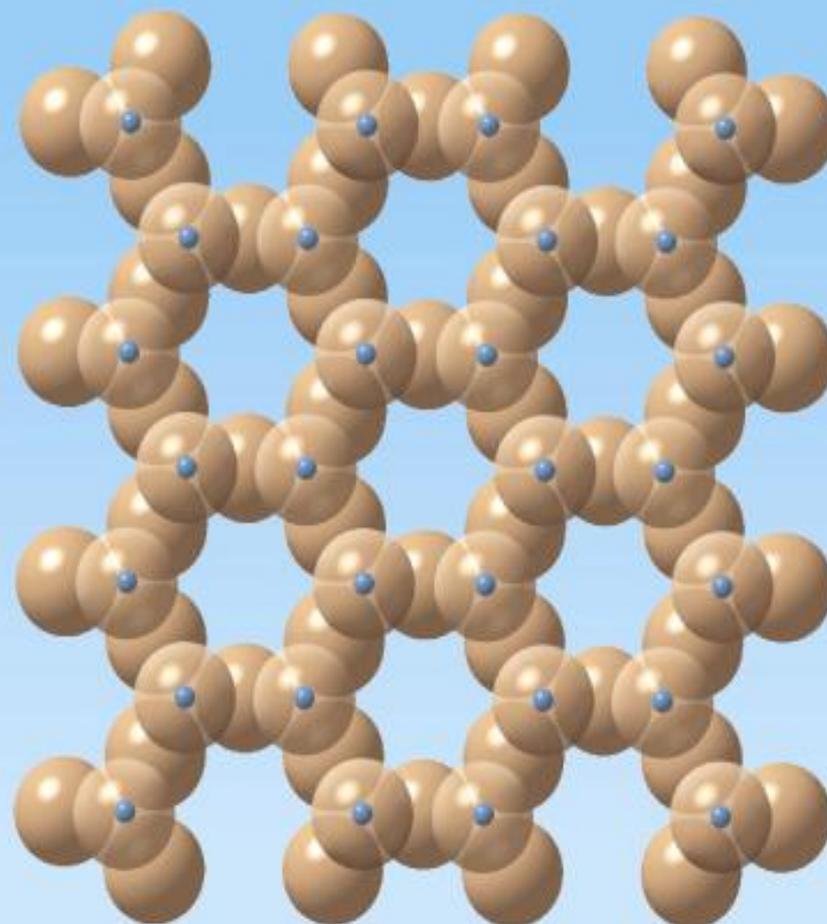
A. Single chains

**Pyroxen**



B. Double chains

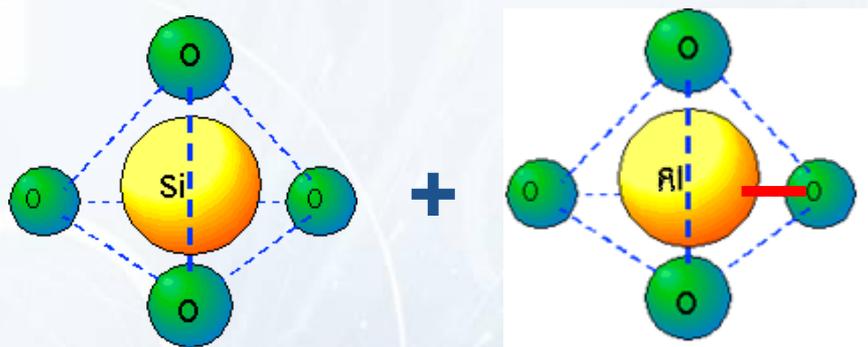
**Amphibol**



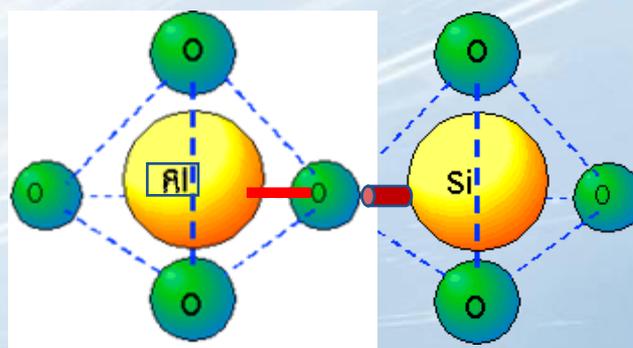
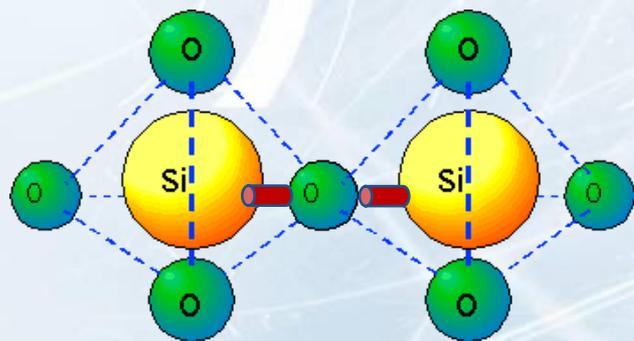
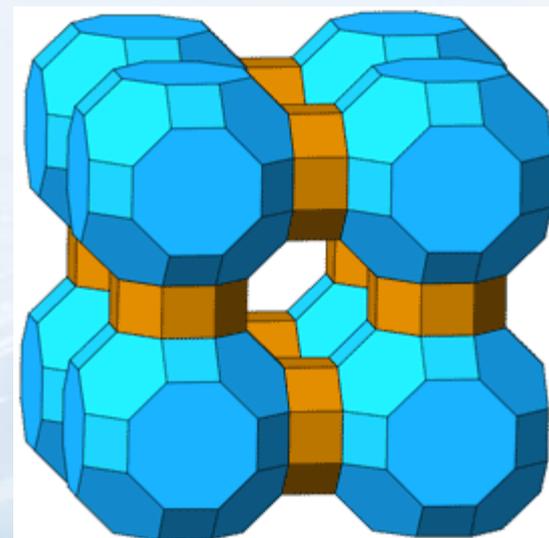
C. Sheet structures

**Mica**

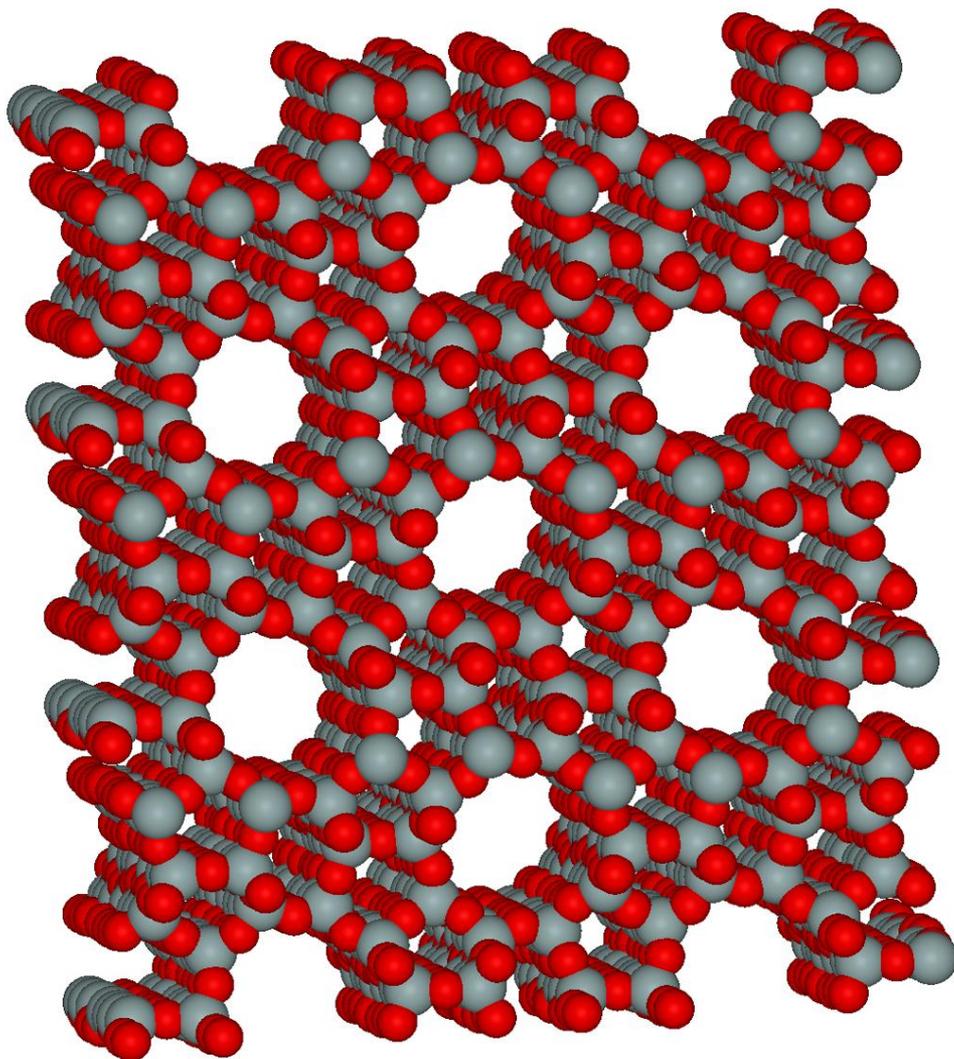
# Cấu trúc Zeolite



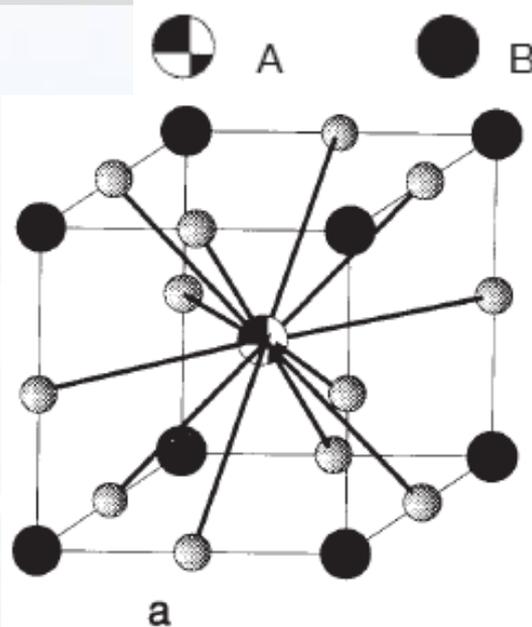
=



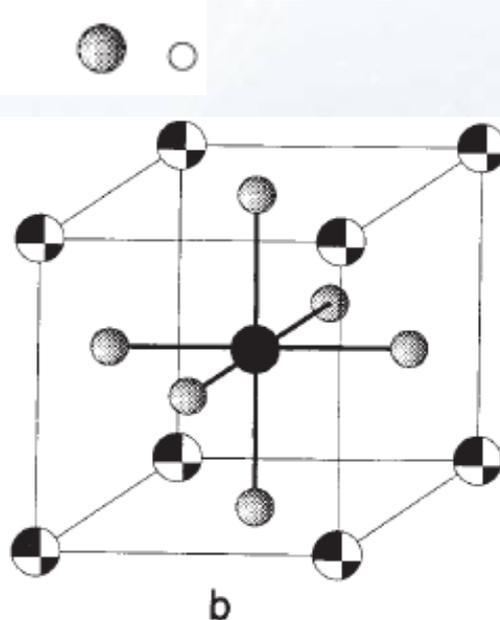
# Cấu trúc Zeolite



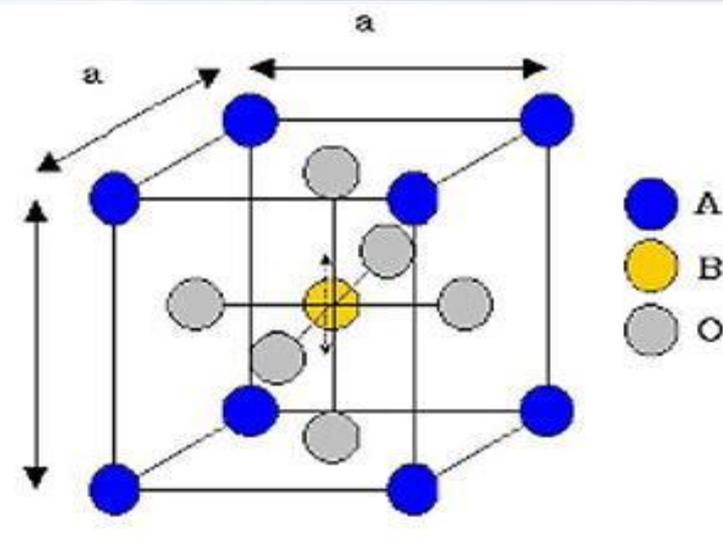
# Cấu trúc Perovskite



**SrTiO<sub>3</sub>**



**CaTiO<sub>3</sub>**



**Cấu trúc ABO<sub>3</sub>**

- A có bán kính thường lớn hơn B
- Trong mỗi ô mạng cơ sở của cấu trúc perovskit ABO<sub>3</sub> có 1 phân tử ABO<sub>3</sub>.
- Các ion O<sup>2-</sup> và Ca<sup>2+</sup> sắp xếp đặc khít kiểu lập phương, Ti chiếm lỗ trống bát diện gây nên bởi riêng các ion O<sup>2-</sup> và có số phối trí là 6, Ca<sup>2+</sup> có số phối trí 12 đối với O<sup>2-</sup>.

# Yếu tố dung sai trong cấu trúc perovskit

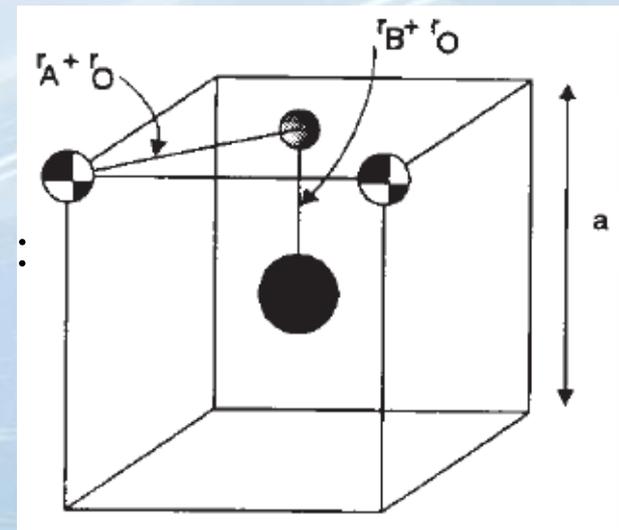
- Đối với các oxit phức tạp, trong đó có các perovskites, kích thước và khuynh hướng phối trí của các ion phải có sự đồng bộ để đáp ứng đồng thời yêu cầu của cấu trúc tinh thể đó.
- Tuy nhiên, trong thực tế, khó lòng các điều kiện về kích thước, số phối trí đáp ứng hoàn toàn cùng một lúc yêu cầu của cấu trúc. Chẳng hạn, trong cấu trúc perovskit, nếu đáp ứng được yêu cầu cấu trúc thì ta phải có :

$$a = 2 (r_B + r_O)$$

$$a = (1/\sqrt{2})2 (r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_A + r_O)$$

➤ Trong đó  $a$  là thông số mạng và  $r_A, r_B, r_O$  là bán kính ion của A, B, O. Khi đó, khoảng cách lý tưởng cho các cation A, B phải đáp ứng biểu thức :

$$a = 2 (r_B + r_O) = \sqrt{2} (r_A + r_O)$$



# Yếu tố dung sai trong cấu trúc perovskit

1. Tuy nhiên, bán kính ion trong những hợp chất khác nhau không phải là cố định mà phụ thuộc vào sự phối trí trong hợp chất đó. Vì vậy cần đưa vào biểu thức trên một hệ số hiệu chỉnh gọi là **dung sai  $\tau$**  của cấu trúc perovskit

$$2 \tau(r_B + r_O) = \sqrt{2}(r_A + r_O)$$

2. Điểm cần lưu ý:

- Theo bán kính Goldshmidt:

$\tau < 0,9$  biến dạng trục thoi (orthorombic)

$\tau = 0,9 - 0,95$  biến dạng vuông phẳng (quadratic)

$\tau = 0,95 - 1,00$  cấu trúc lập phương (cubic)

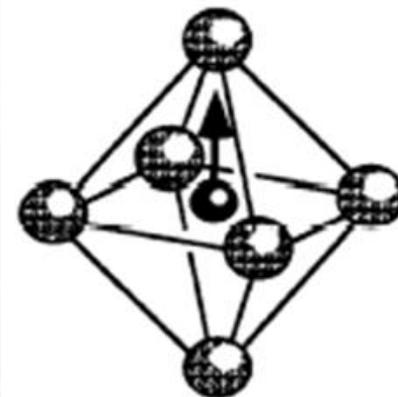
$\tau > 1,00$  biến dạng lục phương (hexagonal)

- Theo bán kính Shannon – Prewitt:

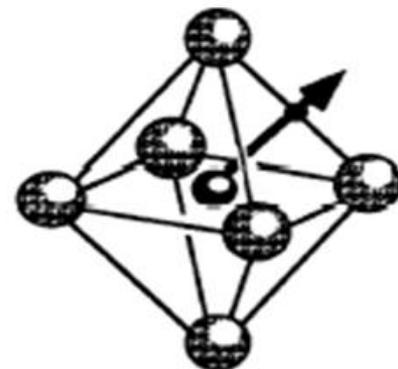
$0,9 < \tau < 1,0$  : cấu trúc lập phương (cubic)

$\tau < 0,9$  và  $\tau > 1$  : cấu trúc biến dạng

tetragonal



orthorhombic

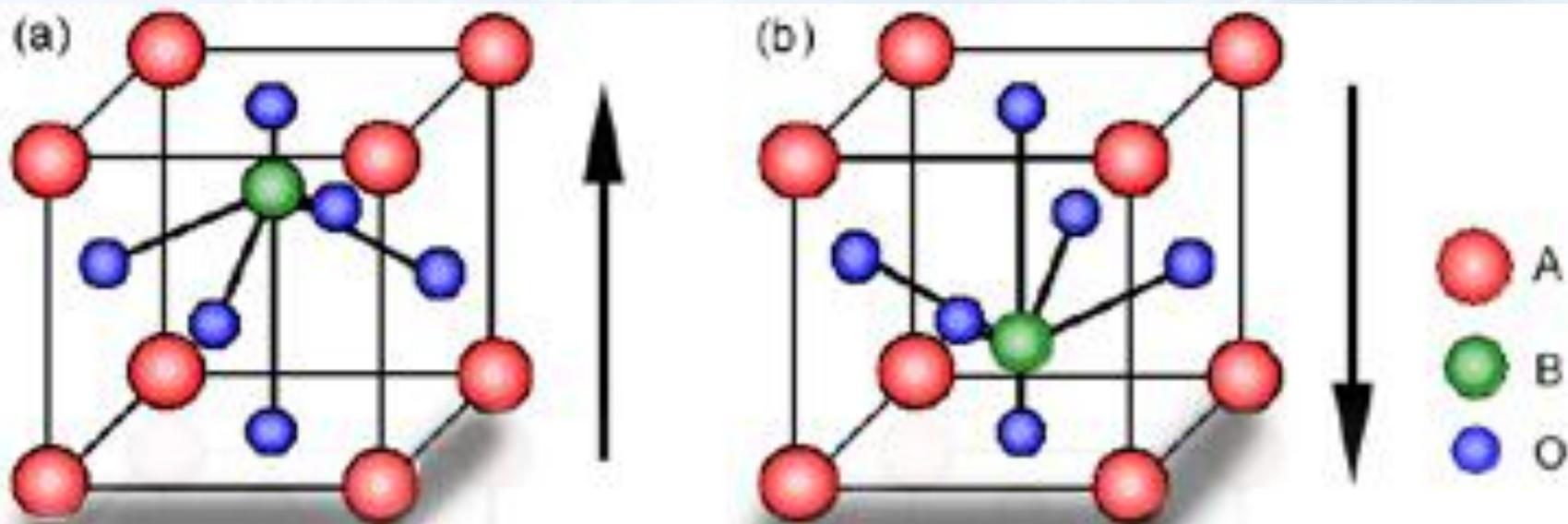


# Cấu trúc BaTiO<sub>3</sub>

Ba<sup>2+</sup> nằm ở đỉnh

Ti<sup>4+</sup> nằm ở giữa

O<sup>2-</sup> nằm ở các mặt



# Cấu trúc spinel

Spinel (spinnelle) là khoáng có công thức  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (magnesium alluminat).

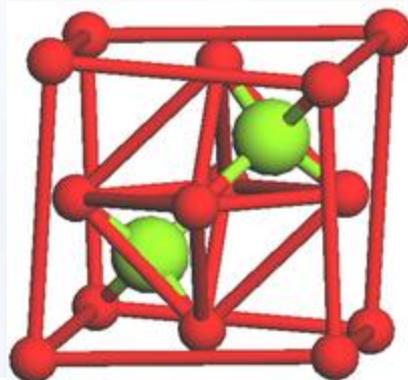
Công thức hóa học chung của các hợp chất có cấu trúc spinel là  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , trong đó A và B là các cation khác nhau với *hóa trị khác nhau* và *bán kính tương đối gần nhau* (thường trong khoảng 60 – 80pm).

Trong mỗi ô mạng cơ sở của cấu trúc spinel có **8** phân tử  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (**A<sub>8</sub>B<sub>16</sub>O<sub>32</sub>**)

. Có hai kiểu cấu trúc spinel : spinel thường (direct hoặc normal spinel ) và spinel nghịch (inverse spinel).

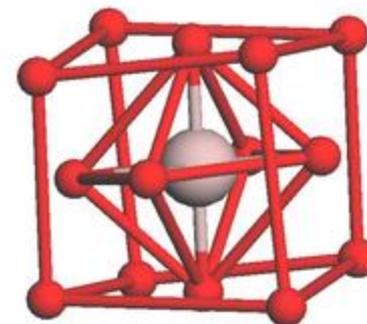
Điện tích A	Điện tích B	Ví Dụ
+2	+3	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ $\text{Fe}_3\text{S}_4$ $\text{FeCr}_2\text{S}_4$
+4	+2	$\text{TiFe}_2\text{O}_4$
+6	+1	$\text{Na}_2\text{WO}_4$

# Cấu trúc spinel



Normal Spinel  $A_{tet}(M_2)_{oct}X_4$

eg. spinel ,  $MgAl_2O_4$

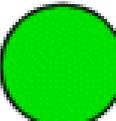


Inverse Spinel  $M_{tet}A_{oct}M_{oct}X_4$

eg. magnetite ,  $Fe_3O_4$

 A  $Mg^{2+}$  (tetrahedral)

 M  $Al^{3+}$  (octahedral)

 X  $O^{2-}$

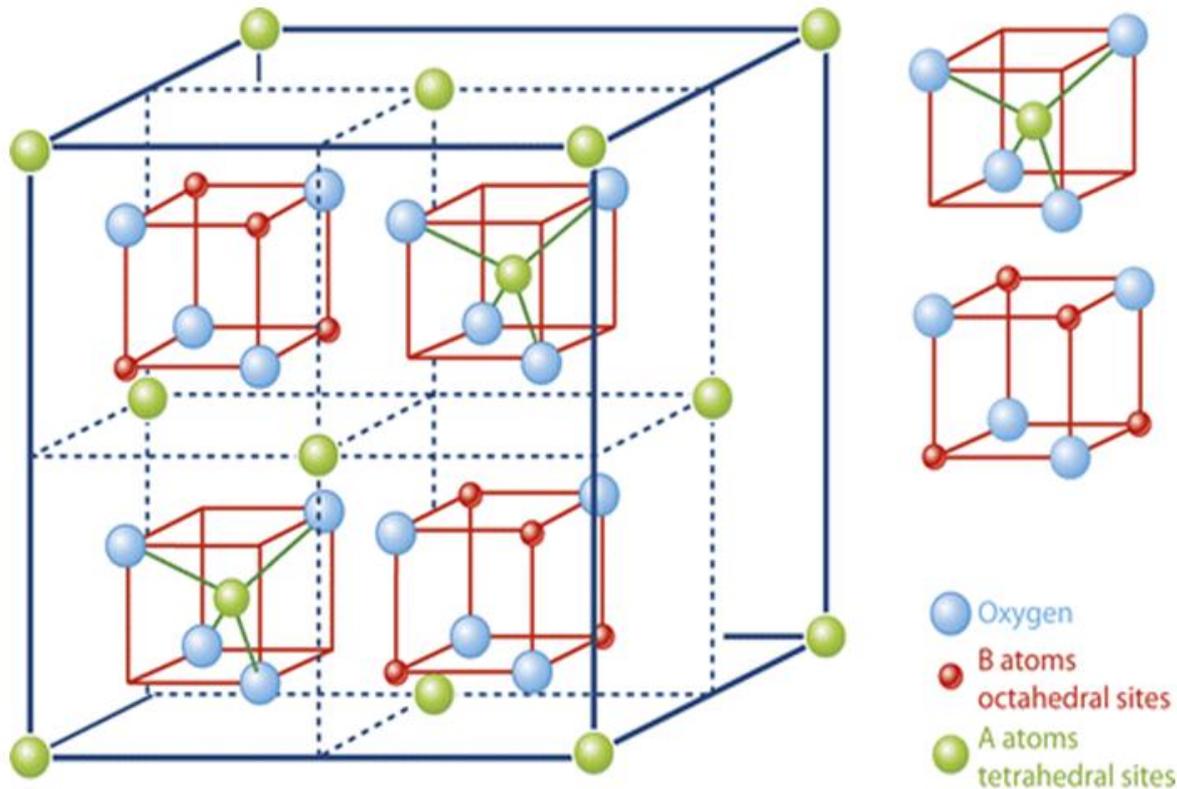
$Fe^{3+}$  (tetrahedral)

$Fe^{2+}$  ,  $Fe^{3+}$  (octahedral)

$O^{2-}$

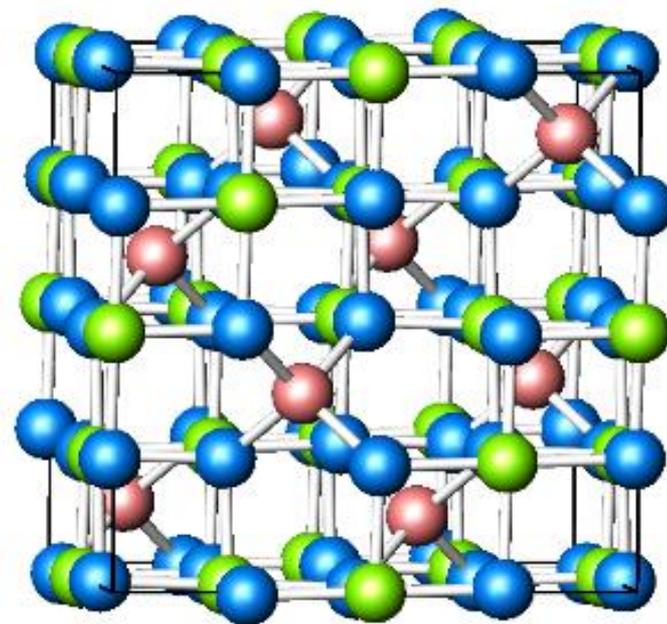
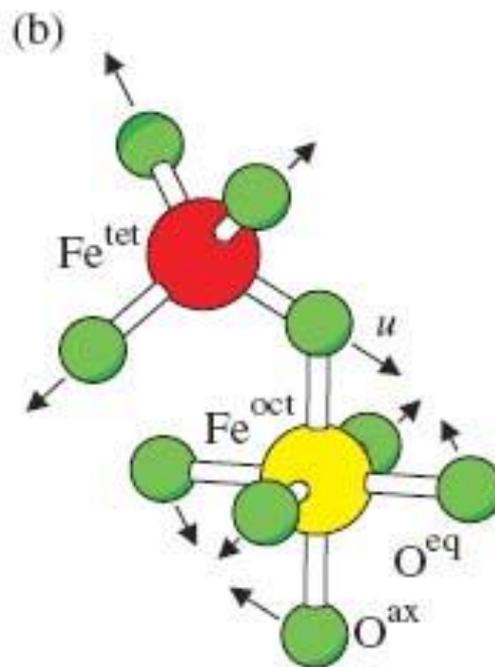
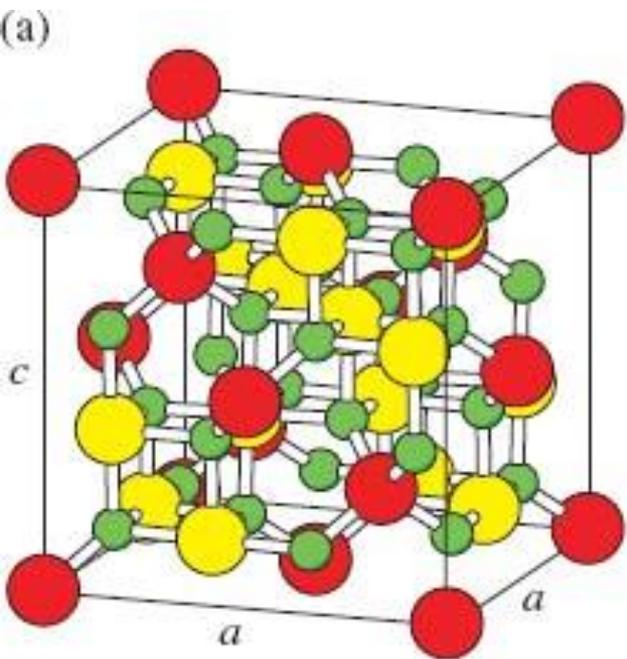
# Cấu trúc spinel thường

- ✓ Cation A chiếm 8 vị trí tứ diện
- ✓ Cation B chiếm 16 vị trí bát diện



- ✓ Công thức  $A_8B_{16}O_{32}$  tương đương với  $A[B_2]O_4$  (theo qui ước, các ion được viết trong móc vuông chiếm các lỗ trống bát diện).
- ✓ Các cation B chiếm phân nửa số lỗ trống bát diện
- ✓ Mỗi ion  $A^{2+}$  được bao quanh bởi 4 ion  $O^{2-}$  và mỗi ion  $B^{3+}$  được bao quanh bởi 6 ion  $O^{2-}$ .

# Cấu trúc spinel ngược



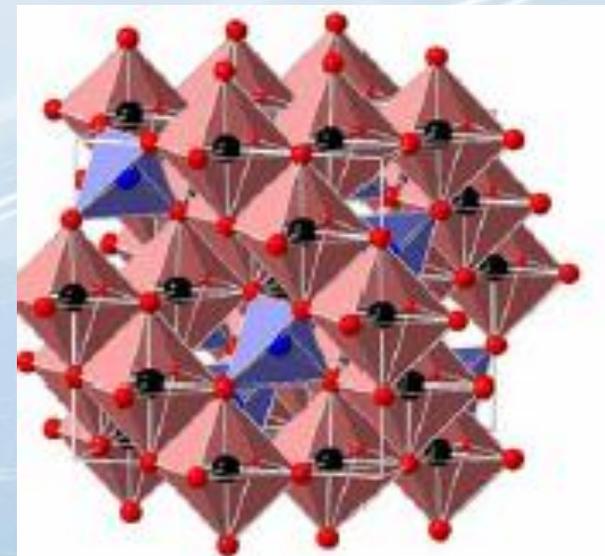
➤ 32 O

➤ 8 Fe(III): tứ diện

➤ 8 Fe(III) + 8 Fe (II): bát diện

# Cấu trúc spinel

- $\text{Co}_3\text{O}_4$ : có cấu trúc spinel, trong đó ion  $\text{O}^{2-}$  sắp xếp lập phương đặc khít, ion  $\text{Co}^{3+}$  chiếm lỗ trống bát diện, ion  $\text{Co}^{2+}$  chiếm lỗ trống tứ diện.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : có cấu trúc spinel ngược, trong đó ion  $\text{O}^{2-}$  cũng sắp xếp lập phương đặc khít, nhưng ion  $\text{Fe}^{2+}$  lại chiếm lỗ trống bát diện, còn một nửa số ion  $\text{Fe}^{3+}$  chiếm lỗ trống tứ diện và một nửa chiếm lỗ trống bát diện.



## Ví dụ: Xác định hằng số mạng $a$ của Ni và Cr ở nhiệt độ phòng.

- ❖ Để giải bài toán này, cần sử dụng khái niệm thể tích mol được cho bởi các biểu thức :

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \frac{N_A}{n} \times a^3 \text{ (m}^3\text{/mol)} = \frac{\text{khối lượng nguyên tử}}{\text{khối lượng riêng}} \\ &= \frac{AW \text{ (g/mol)}}{\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}} \end{aligned}$$

## Xác định hằng số mạng a của Ni và Cr ở nhiệt độ phòng

Với Ni :  $AW = 58,7 \text{ g/mol}$  ;  $\rho = 8,90 \text{ g/cm}^3$   
cấu trúc FCC ( $n = 4$  nguyên tử/ô mạng)

$$a^3 = \frac{(58,7 \text{ gam/mol})(4 \text{ nguyên tử/ô mạng})}{8,90 \text{ gam/cm}^3 (6,023 \times 10^{23} \text{ nguyên tử/mol})} \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3}$$

$$a^3 = 4,38 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \Rightarrow a = (43,8 \times 10^{-30})^{1/3} = \mathbf{3,60 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

## Xác định hằng số mạng $a$ của Ni và Cr ở nhiệt độ phòng

❖ Với Cr :  $AW = 52$  gam/mol       $\rho = 7,19$  gam/cm<sup>3</sup>  
cấu trúc BCC ( $n = 2$  nguyên tử/ô mạng)

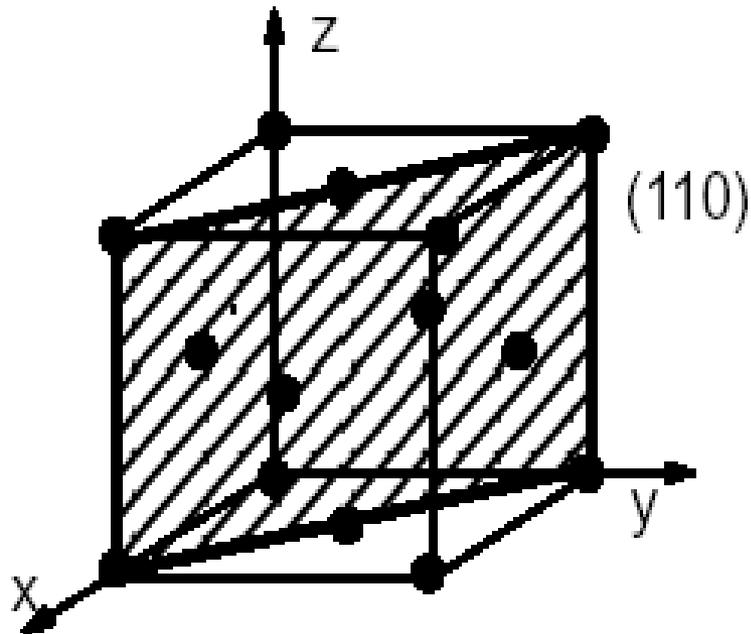
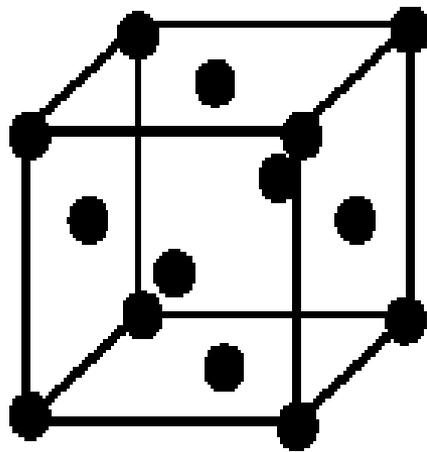
$$\text{❖ } a^3 = \frac{(52,0 \text{ gam/mol})(2 \text{ nguyên tử/ô mạng})}{7,19 \text{ gam/cm}^3 (6,023 \times 10^{23} \text{ nguyên tử/mol})} \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3}$$

$$\text{❖ } a^3 = 2,4 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \Rightarrow a = (24 \times 10^{-30})^{1/3} = 2,89 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Vẽ một ô mạng fcc

a) Tính số nguyên tử nguyên vẹn trong ô mạng này

b) Vẽ mặt (110)



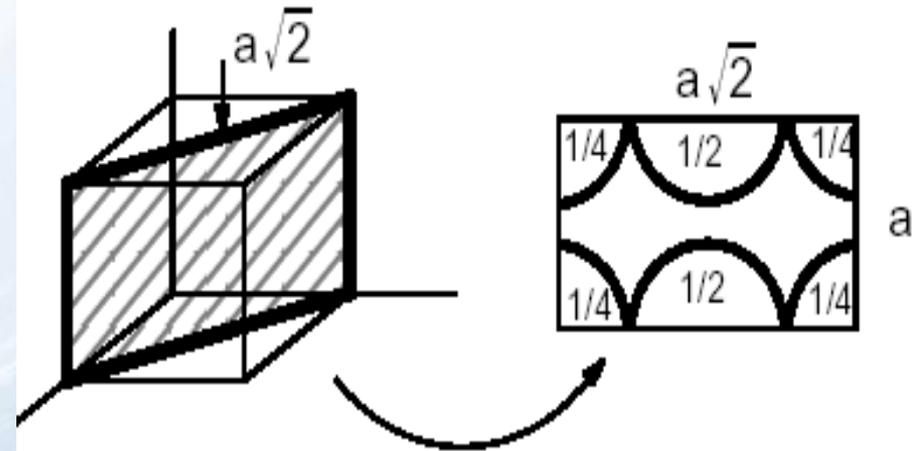
Tính mật độ mặt phẳng (số nguyên tử /cm<sup>2</sup>) của các nguyên tử Cu trên họ mặt {110} của một đơn tinh thể Cu (ngoại trừ giá trị bán kính nguyên tử, có thể sử dụng các giá trị khác trong bảng phân loại tuần hoàn các nguyên tố hóa học).

**Cu:** khối lượng nguyên tử 63,546; khối lượng riêng 8,96 g/cm<sup>3</sup>, cấu trúc fcc

$$\frac{63.546}{8.96} = a^3 \frac{N_A}{4}$$

$$a = \left( \frac{4 \times 63.546}{8.96 \times N_A} \right)^{1/3} = 3.62 \times 10^{-8} \text{ cm} = \boxed{3.61 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$2 \text{ atoms} / \left[ \sqrt{2} \times (3.62 \times 10^{-10})^2 \right] = \boxed{1.08 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2}$$



Một kim loại có cấu trúc BCC với hằng số mạng  $a = 3,31 \text{ \AA}$  và khối lượng riêng  $16,6 \text{ g/cm}^3$ . Xác định khối lượng nguyên tử của nguyên tố này?

Giải:

Kim loại có cấu trúc BCC,  
vậy  $n = 2$  nguyên tử / ô mạng,

$$a = 3,31 \text{ \AA} = 3,31 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \rho = 16,6 \text{ gam/cm}^3$$

$$\frac{AW}{\rho} \times 10^{-6} = \frac{N_A}{n} \times a^3$$

$$AW = \frac{(6,023 \times 10^{23} \text{ nguyên tử/mol})(3,31 \times 10^{-10} \text{ m})^3}{(2 \text{ nguyên tử / ô mạng})(10^{-6} \text{ m}^3/\text{cm}^3)} \times 16,6 \text{ gam/cm}^3$$

$$AW = 181,3 \text{ gam/mol}$$

Ở 100 °C, đồng có hằng số mạng là 3,655 Å. Tính khối lượng riêng của đồng ở nhiệt độ này?

Cu có cấu trúc FCC, vậy  $n = 4$  nguyên tử / ô mạng  
 $a = 3,655 \text{ \AA} = 3,655 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$AW = 63,55 \text{ gam/mol} \Rightarrow \frac{AW}{\rho} \times 10^{-6} = \frac{N_A}{n} \times a^3$$

$$\rho = \frac{(63,55 \text{ gam/mol})(4 \text{ nguyên tử/ô mạng})}{(6,023 \times 10^{23} \text{ nguyên tử/mol})(3,655 \times 10^{-10} \text{ m}^3)}$$

$$\rho = 8,64 \text{ gam/cm}^3$$

## Xác định mật độ tuyến tính cao nhất của các nguyên tử (số nguyên tử /cm) trong vanadium

Với V :  $AW = 50,94$  gam/mol

$$\rho = 5,8 \text{ gam/cm}^3$$

cấu trúc BCC ( $n = 2$  nguyên tử/ô mạng)

Mật độ cao nhất sẽ nằm trên phương (111).

Để tìm  $a$ , ta có :

$$a^3 = \frac{AW \cdot n}{\rho \cdot N_A} = 2,92 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow a = 3,08 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3,08 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Chiều dài của phương (111) là  $a$ , như vậy ta có :

$$2 \text{ nguyên tử}/a = 2 \text{ nguyên tử}/(3,08 \times 10^{-10} \text{ m})$$

$$= \mathbf{3,75 \times 10^9 \text{ nguyên tử/m}}$$