



Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm

Phan Văn Tường

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007, 95Tr.

Từ khoá: Tạo mầm, phát triển tinh thể, Phương pháp truyền thống, phản ứng trao đổi, phương pháp SHS, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp PRECURSOR nguyên tử, Phương pháp kết tinh, pha lỏng, pha thủy tinh, Phản ứng xâm nhập, graphit, fulleren, phản ứng trao đổi ion, đisunfua, phương pháp nuôi đơn tinh thể, đơn tinh thể, nuôi đơn tinh thể, kết tinh từ dung dịch, kết tinh từ pha nóng chảy.

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

Lời nói đầu	1
MỞ ĐẦU VÀ PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP	4
Chương 1 PHẢN ỨNG GIỮA CÁC PHA RẮN	8
1.1 Cơ chế phản ứng giữa các pha rắn	8
1.1.1 Quá trình tạo mầm	9
1.1.2 Quá trình phát triển của tinh thể sản phẩm	10
1.2 Trạng thái hoạt động của chất phản ứng	15
1.3 Phản ứng phân hủy nhiệt nội phân tử (PHNNPT)	18
1.4 Nhiệt động học về phản ứng giữa các chất rắn	20
Chương 2 PHƯƠNG PHÁP GÓM TRUYỀN THỐNG	21
2.1 Sơ đồ tổng quát	21
2.2 Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp truyền thống bằng cách thực hiện phản ứng giữa các pha rắn	21
2.2.1 Tổng hợp gốm sunfua samari SmS	21
2.2.2 Tổng hợp titanat đất hiếm	22

2.2.3	Tổng hợp gốm perrite $Mn_{0,5}Ni_{0,1}Zn_{0,4}Al_xFe_{2-x}O_4$	23
2.2.4	Tổng hợp gốm siêu dẫn nhiệt độ cao $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ theo phương pháp gốm truyền thống.....	23
2.3	Tổng hợp gốm bằng phản ứng trao đổi giữa các muối hoặc giữa muối với oxit	23
2.4	Phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ cao tự lan truyền (gọi tắt là phương pháp SHS) (Self-propagating High-temperature Synthesis).....	25
Chương 3 CÁC PHƯƠNG PHÁP PRECURSOR.....		27
3.1	Phương pháp precursor phân tử	27
3.1.1	Phương pháp đồng kết tủa.....	27
3.1.2	Phương pháp precursor nguyên tử (precursor ion).....	30
Chương 4 PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL		34
4.1	Nguyên lý chung	34
4.2	Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp sol-gel.....	34
4.2.1	Tổng hợp sợi quang học SiO_2 (độ tinh khiết 99,999%)	34
4.2.2	Tổng hợp gốm liti niôbat $LiNbO_3$	35
4.2.3	Tổng hợp SnO_2 hoạt hoá.....	36
4.2.4	Tổng hợp dung dịch rắn $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$	36
4.2.5	Tổng hợp zeolit	36
4.2.6	Tổng hợp ferrite Ni-Zn.....	38
4.2.7	Tổng hợp cordierit bằng phương pháp sol-gel	39
Chương 5 PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH.....		40
5.1	Kết tinh từ pha lỏng.....	40
5.2	Kết tinh từ pha thủy tinh [22].....	45
Chương 6 PHẢN ỨNG XÂM NHẬP (PHẢN ỨNG BÁNH KÉP) VÀ PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION NHƯ LÀ MỘT PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT RẮN MỚI TRÊN CƠ SỞ CẤU TRÚC ĐÃ CÓ SẴN [37]		46
6.1	Phản ứng xâm nhập	46
6.1.1	Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể graphit	46
6.1.2	Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể của fulleren.....	48
6.1.3	Hợp chất xâm nhập trên cơ sở mạng tinh thể disulfua của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp và cấu trúc rãnh	49
6.2	Phản ứng trao đổi ion	51
Chương 7 CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ, CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC MỀM (SOFT CHEMISTRY) ĐỂ TỔNG HỢP VẬT LIỆU.....		53
7.1	Các phương pháp điện hoá	53
7.1.1	Phương pháp khử điện hoá.....	53
7.1.2	Phương pháp điện hóa để chế tạo vật liệu dưới dạng màng mỏng.....	54
7.2	Phương pháp hoá học mềm (Soft Chemistry) để tổng hợp những pha rắn không bền	56
Chương 8 CÁC PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG ÁP SUẤT CAO VÀ PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ĐỂ TỔNG HỢP GỐM [29].....		58

Chương 9	CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP GỐM CÓ SỬ DỤNG PHA HƠI.....	63
9.1	Phương pháp CVT.....	63
9.1.1	Phương pháp CVT để tinh chế chất rắn, để chuyển chất rắn từ bột thành dạng hạt tinh thể hoàn chỉnh có kích thước lớn hơn.....	63
9.1.2	Phương pháp CVT để tổng hợp gốm.....	64
9.2	Phương pháp phân huỷ hoá học từ pha hơi (Chemical-Vapor-Decomposition gọi tắt là phương pháp CVD).....	66
Chương 10	CÁC PHƯƠNG PHÁP NUÔI ĐƠN TINH THỂ.....	69
10.1	Nhóm phương pháp kết tinh từ dung dịch.....	69
10.2	Phương pháp nuôi tinh thể bằng cách kết tinh từ pha nóng chảy của nó.....	72
10.3	Nuôi tinh thể từ pha hơi.....	79
Chương 11	Kết khối (Clinkering, Sintering)	80

LỜI MỞ ĐẦU

Tổng hợp Vật liệu là một công việc tiến hành thường xuyên trong các phòng thí nghiệm Hoá chất rắn, Vật lý chất rắn,... Tài liệu nhỏ này nhằm cung cấp một số nét cơ bản về lý thuyết phản ứng giữa các pha rắn ở nhiệt độ cao là kiến thức rất cần thiết lúc bắt tay vào tiến hành tổng hợp vật liệu, đồng thời giới thiệu một cách sơ lược có tính chất gợi ý các phương pháp tổng hợp vật liệu khác nhau. Độc giả nào quan tâm đến phương pháp cụ thể xin đọc kỹ hơn trong tài liệu tham khảo.

Tài liệu này nhằm phục vụ cho sinh viên, học viên cao học và những ai quan tâm đến lĩnh vực vật liệu gốm.

Xin chân thành cảm ơn Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Hoá đã tạo điều kiện giúp đỡ chúng tôi ra cuốn tài liệu này. Cảm ơn thạc sĩ Vũ Hùng Sinh đã nhiệt tình trong việc chế bản.

Tác giả

MỞ ĐẦU VÀ PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP

Gốm là loại vật liệu có cấu trúc tinh thể bao gồm các hợp chất giữa kim loại và á kim như: kim loại với oxi (các oxit), kim loại với nitơ (các nitrua), kim loại với cacbon (các cacbua), kim loại với silic (các silixua), kim loại với lưu huỳnh (các sunfua)... Liên kết chủ yếu trong vật liệu gốm là liên kết ion, tuy nhiên cũng có trường hợp liên kết cộng hoá trị đóng vai trò chính.

Vật liệu gốm có nhiều đặc tính quý giá về cơ, nhiệt, điện, từ, quang,... do đó đóng vai trò quan trọng trong hầu hết các ngành công nghiệp.

Về đặc tính cơ, vật liệu gốm có độ rắn cao nên được dùng làm vật liệu mài, vật liệu giá đỡ...

Về đặc tính nhiệt, vật liệu gốm có nhiệt độ nóng chảy cao, đặc biệt là hệ số giãn nở nhiệt thấp nên được dùng làm các thiết bị đòi hỏi có độ bền nhiệt, chịu được các xung nhiệt lớn (lò, bọc tàu vũ trụ...)

Về đặc tính điện, độ dẫn điện của vật liệu gốm thay đổi trong một phạm vi khá rộng từ dưới $10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ đến $10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Có loại vật liệu gốm trong đó phần tử dẫn điện là electron như trong kim loại, cũng có loại vật liệu gốm trong đó ion đóng vai trò là phần tử dẫn điện. Do đó ta có thể tổng hợp nhiều loại vật liệu gốm kỹ thuật điện khác nhau như gốm cách điện, gốm bán dẫn điện, gốm siêu dẫn điện,...

Đặc tính từ của vật liệu gốm rất đa dạng. Ta có thể tổng hợp được gốm nghịch từ, gốm thuận từ, gốm sắt từ, gốm phản sắt từ với độ từ cảm thay đổi từ 0 đến 10 và phụ thuộc rất đa dạng vào nhiệt độ cũng như từ trường ngoài.

Về đặc tính quang, ta có thể tổng hợp được các loại vật liệu có các tính chất quang học khác nhau như vật liệu phát quang dưới tác dụng của dòng điện (chất điện phát quang), vật liệu phát quang dưới tác dụng của ánh sáng (chất lân quang) hoặc các loại gốm sử dụng trong thiết bị phát tia laser.

Tính chất vật liệu gốm không phải chỉ phụ thuộc vào thành phần hoá học (độ nguyên chất, lượng và loại tạp chất có trong đó) mà phụ thuộc khá nhiều vào trạng thái cấu trúc của nó:

- Đơn tinh thể có cấu trúc lớn
- Dạng bột có cấp hạt xác định (nanô, micrô, mili,...)
- Dạng sợi có kích thước xác định (micrô, mili,...)
- Khối đa tinh thể thiêu kết từ bột
- Dạng màng mỏng có độ dày rất bé cỡ nanô, micrô, mili

Ví dụ cùng thành phần hoá học là nhôm oxit nhưng sản phẩm dưới dạng khối đơn tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì rất trơ về hoá học, có độ rắn cao được dùng làm đá quý (khi có lẫn một lượng tạp chất nào đó), làm kim đĩa hát, làm các ổ gối đỡ. Nếu sản phẩm dưới dạng vật liệu xốp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì có dung tích hấp phụ lớn được dùng làm chất mang xúc tác. Nếu sản phẩm dưới dạng màng mỏng có độ bền hoá học cao được dùng để phủ gốm. Nếu sản phẩm dưới dạng sợi được dùng làm cốt cách nhiệt cho gốm kim loại. Nếu sản phẩm dưới dạng bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rồi tiến hành thiêu kết thành khối thì được dùng làm vật liệu cắt gọt, bột mài...

Bảng 1 cho thấy tùy theo cấu trúc mà vật liệu gốm có những tính chất khác nhau, được dùng vào các lĩnh vực khác nhau.

Bảng 1.

Dạng và lĩnh vực ứng dụng của một số loại gốm

Dạng	Al_2O_3	TiO_2	$BaTiO_3$	SiO_2	C
Đơn tinh thể	Đá quý, kim đĩa hát, ổ gối giá đỡ	Đá quý, ổ gối đĩa		Máy phát	Đá quý, kim cương
Vật liệu kết khối hoặc thủy tinh	Giá đỡ vi mạch, vật liệu hấp phụ ánh sáng, vật liệu cắt gọt, vật liệu chịu lửa bền ăn mòn	Dụng cụ bền ăn mòn, pin điện trở	Tụ điện, áp điện, hoá điện	Thủy tinh tấm	Dụng cụ cắt gọt
Vật liệu xốp	Chất hấp thụ, chất mang xúc tác	Chất mang xúc tác			Dạng vô định hình làm chất hấp phụ
Màng mỏng	Phủ gốm	Màng phản nhiệt cho thủy tinh	Tụ điện, bộ phận hãm sóng đàn hồi bề mặt		
Sợi	Cốt cách nhiệt cho gốm kim loại	Cách nhiệt bền nhiệt		Sợi thủy tinh dẫn ánh sáng	Sợi cacbon
Bột	Bột mài, vật liệu cắt gọt	Mỹ phẩm trắng			Bột mài (kim cương bột trơn, than chì)

Có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, mỗi phương pháp cho phép tổng hợp được ưu tiên dưới những dạng sản phẩm khác nhau (đơn tinh thể có kích thước lớn, bột đa tinh thể có cấp hạt xác định (nanô, micrô, mili), màng mỏng, dạng sợi...). Do đó xuất phát từ lĩnh vực sử dụng, từ yêu cầu dạng sản phẩm, điều kiện phòng thí nghiệm ta lựa chọn phương pháp thích hợp.

Vật liệu gốm đã góp phần đặc biệt quan trọng đối với sự phát triển của mọi ngành khoa học kỹ thuật và công nghiệp cuối thế kỷ XX như công nghệ vật liệu xây dựng, công nghệ chế tạo máy, giao thông vận tải, công nghệ thông tin, kỹ thuật điện, từ, quang, công nghệ chinh phục vũ trụ... Đền ơn đáp nghĩa, nhờ sự phát triển đặc biệt nhanh chóng của khoa học kỹ thuật và công nghệ cuối thế kỷ XX, nó đã góp phần cho việc xây dựng nhiều phương pháp hiện đại để tổng hợp được nhiều dạng vật liệu mới có cấu trúc và tính chất đặc biệt.

Có nhiều cách phân loại phương pháp tổng hợp vật liệu gốm như:

Dựa vào sản phẩm phân thành:

- Tổng hợp vật liệu gốm dưới dạng bột (nanô, micrô, mili,...);
- Thiêu kết bột gốm thành linh kiện mong muốn;
- Tổng hợp vật liệu gốm dưới dạng màng mỏng;
- Tổng hợp vật liệu gốm dưới dạng sợi.

Dựa vào điều kiện kỹ thuật phân thành:

- Phương pháp sử dụng nhiệt độ cao;

- Phương pháp tổng hợp dưới áp suất cao;
- Phương pháp tổng hợp có sử dụng pha hơi...

Trong tài liệu này chúng tôi phân thành các phương pháp sau:

1. Phương pháp gốm truyền thống. Thực hiện phản ứng giữa các pha rắn ở nhiệt độ cao. Sản phẩm của phương pháp này thông thường dưới dạng bột có cấp hạt cỡ milimet. Từ sản phẩm đó mới tiến hành tạo hình và thực hiện quá trình kết khối thành vật liệu cụ thể. Đây là phương pháp được phát triển lâu đời nhất nhưng sang thiên niên kỷ này vẫn được áp dụng rộng rãi.

2. Các phương pháp precursor dùng thủ thuật hoá học để tăng mức độ tiếp xúc giữa các chất phản ứng nhằm tăng tốc độ phản ứng và hạ nhiệt độ phản ứng. Các phương pháp này thường cho sản phẩm gốm dưới dạng bột mịn hơn sản phẩm thu được theo phương pháp gốm truyền thống, có thể đạt tới cấp hạt micro.

Tuỳ theo mức độ phân tán các chất phản ứng có thể phân thành hai phương pháp precursor là:

- Phương pháp *precursor phân tử* gồm có phương pháp đồng kết tủa và phương pháp sol-gel.
- Phương pháp *precursor nguyên tử* gồm có phương pháp đồng tạo phức (phức đa nhân) và phương pháp kết tinh tạo dung dịch rắn.

3. Phương pháp sol-gel cũng thực hiện việc tăng mức độ khuếch tán các chất tham gia phản ứng dưới dạng phân tử, nhưng cơ sở lý thuyết của phương pháp này có nhiều nét đặc thù riêng và đặc biệt là phương pháp này có thể tổng hợp được vật liệu gốm dưới dạng bột micro, nano, màng mỏng, dạng sợi, do đó được tách ra thành một phương pháp độc lập.

4. Phương pháp kết tinh từ pha lỏng đồng thể hoặc từ pha thủy tinh. Dựa vào giản đồ trạng thái cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn để kết tinh. Phương pháp này cho sản phẩm gốm dưới dạng tinh thể lớn (đơn tinh thể hoặc đa tinh thể), hoặc sản phẩm dưới dạng gốm - thủy tinh (Glass-Ceramics).

5. Phương pháp thực hiện phản ứng xâm nhập, hoặc phản ứng trao đổi ion trên nền của một cấu trúc mô đã có sẵn. Đây là một phương pháp cho phép tổng hợp được nhiều hợp chất mới phần lớn dưới dạng bột.

6. Phương pháp điện hoá và phương pháp hoá học mềm (Soft Chemistry). Các phương pháp điện hoá cho phép tạo được vật liệu dưới dạng màng mỏng hoặc những dạng đơn tinh thể có góc cạnh rất hoàn chỉnh. Sử dụng thủ thuật thực nghiệm đặc biệt của hoá học có thể tổng hợp được nhiều hợp chất có mức oxi hoá bất thường và cấu trúc đặc biệt. Sản phẩm của các phương pháp này chủ yếu dưới dạng bột.

7. Các phương pháp sử dụng áp suất cao và phương pháp thủy nhiệt cho phép chế tạo được chất rắn có kiểu phối trí mới, kiểu liên kết mới và trạng thái oxi hoá bất thường. Thực hiện phản ứng trong các nồi hấp cho phép thu được những đơn tinh thể có kích thước lớn.

8. Các phương pháp có sự tham gia của pha hơi như phương pháp CVT (Chemical Vapor Transport), phương pháp CVD (Chemical Vapor Decomposition), phương pháp CPE (Chemical Phase Epitaxy), phương pháp MBE (Molecular Beam Epitaxy) cho phép chế tạo được nhiều loại vật liệu gốm rất đa dạng: bột nano, màng mỏng với bề dày nano, micro... xen kẽ nhau...

9. Các phương pháp nuôi đơn tinh thể cho phép chế tạo được những tinh thể hoàn chỉnh có kích thước lớn với độ nguyên chất cao.

Hầu hết các phương pháp chế tạo vật liệu đều liên quan đến việc thực hiện phản ứng giữa các pha rắn. Do đó, trước khi giới thiệu các phương pháp chúng tôi nhận thấy cần thiết phải trình bày một số nét lý thuyết về phản ứng giữa các pha rắn là những vấn đề còn ít được nói đến trong giáo trình hoá vô cơ và hoá lý của chúng ta.

Tài liệu này nhằm phục vụ cho những nhà hoá học, vật liệu học quan tâm đến vật liệu gốm, trong đó đối tượng chủ yếu là sinh viên và học viên cao học đi về lĩnh vực vật liệu.

Chương 1

PHẢN ỨNG GIỮA CÁC PHA RẮN

1.1 Cơ chế phản ứng giữa các pha rắn

Phản ứng giữa các chất khí, giữa các chất tan trong dung dịch do các chất phản ứng rất linh động và khuếch tán ở mức độ phân tử, ion ở trong toàn thể tích của hệ phản ứng nên xảy ra với tốc độ rất nhanh để hệ đạt tới trạng thái cân bằng.

Phản ứng giữa các pha rắn hoàn toàn khác, đó là chất tham gia phản ứng đều nằm định vị tại các nút mạng tinh thể của chất ban đầu. Phản ứng chỉ xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa hai pha rắn của chất tham gia. Ví dụ xét phản ứng tổng hợp spinen MgAl_2O_4 giữa hai oxit:



Tinh thể spinen MgAl_2O_4 cũng như tinh thể MgO đều thuộc hệ lập phương gồm phân mạng anion O^{2-} gói gém chắc đặc theo kiểu lập phương tâm mặt. Trong khi đó tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gồm phân mạng anion O^{2-} gói ghém chắc đặc lục phương. Cation Al^{3+} trong mạng tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cũng như trong mạng tinh thể MgAl_2O_4 đều có số phối trí 6, nghĩa là nằm trong hốc bát diện của 6 anion O^{2-} , còn cation Mg^{2+} có số phối trí 6 trong mạng tinh thể MgO nhưng có số phối trí 4 trong mạng tinh thể sản phẩm spinen MgAl_2O_4 .

Như vậy, tại biên giới giữa mặt tiếp xúc khi xảy ra phản ứng thì cation Mg^{2+} sẽ chuyển từ số phối trí 6 sang số phối trí 4 và phân mạng anion O^{2-} của tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có sự chuyển dịch từ kiểu gói ghém chắc đặc lục phương sang phân mạng lập phương tâm mặt.

Bảng 2 cho biết giá trị các hàm nhiệt động của các chất trong phản ứng (1).

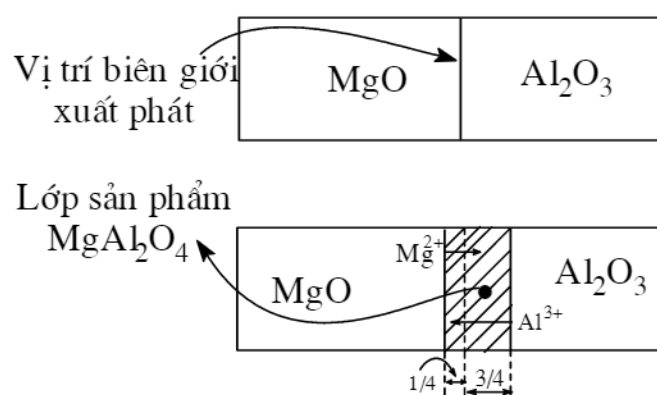
Bảng 2. Giá trị entanpi, thế đẳng áp, entropi ở điều kiện tiêu chuẩn của các chất trong phản ứng (1) [32]			
Chất	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-1675,7 \pm 1,3$	$-1582,26$	$50,92 \pm 0,008$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-1653,5 \pm 12$	$-1562,7$	$59,8 \pm 6,3$
MgO	$-601,7 \pm 0,4$	$-569,4 \pm 0,4$	26,94
MgAl_2O_4	$-2313 \pm 2,1$	$-2188,2 \pm 2,1$	$80,63 \pm 0,42$

Từ đó tính được ΔG_{298} của phản ứng (1) ở nhiệt độ 298K bằng $-36,5$ kJ/mol, nghĩa là về điều kiện nhiệt động học phản ứng đó có thể tự diễn biến ngay ở nhiệt độ phòng. Nhưng về yếu tố động học thì phản ứng đó xảy ra với tốc độ cực kỳ chậm, thậm chí ngay khi nghiền chất phản ứng thật mịn, nén dưới áp suất cao, rồi nung đến 1000°C tốc độ phản ứng vẫn rất bé. Chỉ khi nung lên trên 1200°C mới có thể bắt đầu tạo thành một lớp sản phẩm rất mỏng ở biên giới tiếp xúc giữa hai pha. Sự hình thành lớp sản phẩm như vậy gọi là quá trình tạo mầm.

1.1.1 Quá trình tạo mầm

Quá trình này đòi hỏi phải làm đứt một số liên kết cũ trong các chất phản ứng, hình thành một số liên kết mới trong sản phẩm. Điều này chỉ có thể xảy ra khi có sự phân bố lại các ion ở chỗ tiếp xúc. Vì rằng phân mạng anion của sản phẩm MgAl_2O_4 giống phân mạng anion của MgO , do đó sự hình thành tinh thể mầm sản phẩm thuận lợi hơn về phía mặt tinh thể MgO . Các ion O^{2-} của mặt tiếp xúc trong $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phải sắp xếp lại một ít, mặt khác có sự dịch chuyển cation Mg^{2+} từ vị trí bát diện sang vị trí tứ diện còn cation Al^{3+} vào vị trí mới trong mầm tinh thể sản phẩm.

Sự phá đứt liên kết cũ, hình thành liên kết mới, cũng như sự dịch chuyển các cation chỉ có thể xảy ra ở nhiệt độ cao, vì lúc đó các cation mới đủ năng lượng để dịch chuyển.



Hình 1.

Sơ đồ phản ứng giữa MgO và Al_2O_3 theo cơ chế khuếch tán ngược dòng cation

Ở đây cần phân biệt hai kiểu phản ứng gọi là phản ứng epitaxit và phản ứng tôpôtaxit.

Cả hai kiểu phản ứng này đều đòi hỏi phải có sự giống nhau về cấu trúc tinh thể của pha sản phẩm và cấu trúc tinh thể của chất tham gia phản ứng. Trường hợp kiểu phản ứng epitaxit thì chỉ có sự giống nhau về cấu trúc ở lớp bề mặt tiếp xúc của chất phản ứng và của sản phẩm, đi xa bề mặt đó sâu vào bên trong tinh thể thì tính đồng nhất về cấu trúc không còn nữa. Còn phản ứng tôpôtaxit thì sự giống nhau về cấu trúc không phải chỉ trên lớp bề mặt mà đi sâu vào bên trong vẫn đảm bảo tính đồng nhất đó. Ví dụ, khi phát triển tinh thể lớp sản phẩm MgAl_2O_4 thì phân mạng O^{2-} không phải chỉ giống nhau ở bề mặt tiếp xúc giữa hai pha $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ mà hầu như bảo đảm đồng nhất trong toàn khối.

Phản ứng epitaxit và phản ứng tôpôtaxit dễ tạo mầm sản phẩm hơn so với trường hợp phản ứng giữa hai pha rắn mà cấu trúc tinh thể của sản phẩm và cấu trúc tinh thể của các chất tham gia hoàn toàn khác nhau.

Để xảy ra sự định hướng tạo mầm sản phẩm không phải chỉ cần thiết có sự giống nhau về môtip cấu trúc ở lớp biên giới, mà kích thước tế bào mạng cũng như khoảng cách giữa các nguyên tử phải gần giống nhau. Nếu hai pha có khoảng cách giữa các nguyên tử rất khác nhau (ví dụ như MgO và BaO) thì mặc dầu chúng có cùng kiểu cấu trúc, hai pha cũng không có thể gắn liền với nhau trên một diện tích tiếp xúc lớn. Kết quả nghiên cứu cho thấy để xảy ra sự