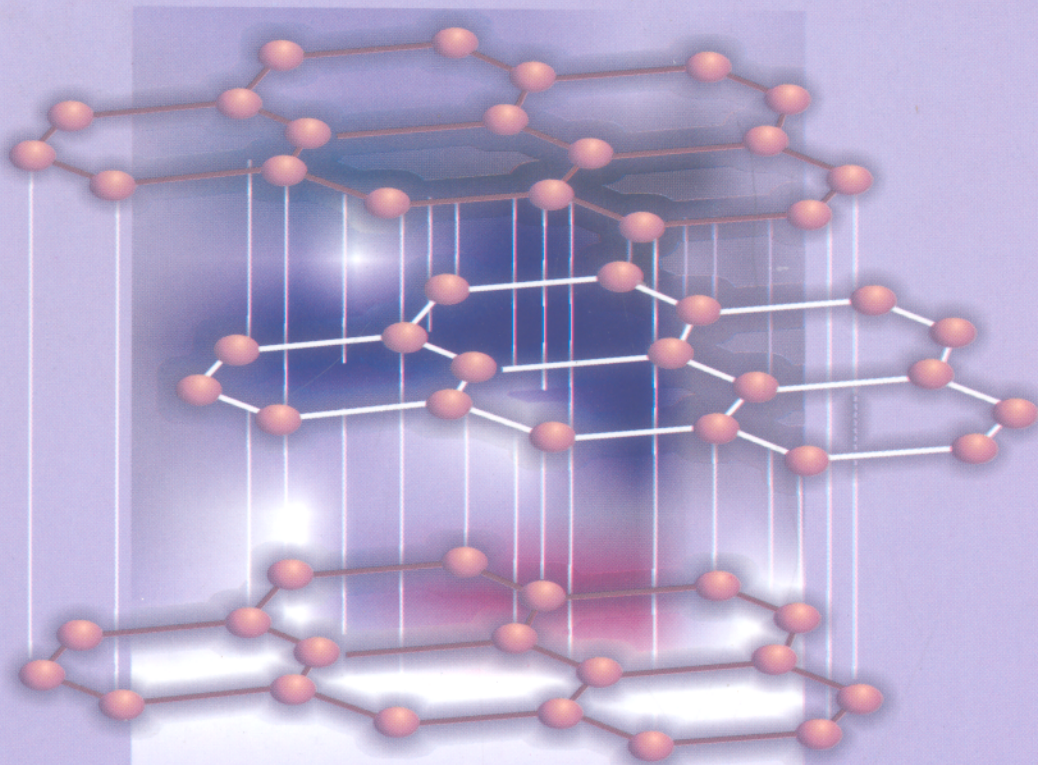




1956 - 2006

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN
VIỆN VẬT LÝ KỸ THUẬT

NGUYỄN CÔNG VÂN - TRẦN VĂN QUỲNH



CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

VIỆN VẬT LÝ KỸ THUẬT
NGUYỄN CÔNG VÂN, TRẦN VĂN QUỲNH

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI MỞ ĐẦU

Như ta đã biết, khoa học công nghệ trong giai đoạn cuối thế kỷ XX đầu thế kỷ XXI có tốc độ phát triển như vũ bão. Một trong những ngành khoa học đã góp phần đẩy nhanh tốc độ phát triển đó là ngành *khoa học công nghệ vật liệu*. Chính vì vậy mà không những Nhà nước ta mà các nước tư bản phát triển cũng như nhiều nước đang phát triển đã xem ngành khoa học công nghệ vật liệu là một trong năm ngành mũi nhọn trong lĩnh vực khoa học công nghệ của quốc gia

Khoa học công nghệ vật liệu nghiên cứu chế tạo ra các loại vật liệu có những tính chất đặc biệt như: **Siêu bền, siêu cứng, siêu mỏng, siêu sạch** và chịu được nhiệt độ **siêu cao v.v...** Công nghệ vật liệu vừa góp phần tác động thúc đẩy các ngành khoa học công nghệ khác phát triển lại vừa tiếp thu các thành tựu mới của các ngành khoa học công nghệ khác để phát triển không ngừng.

Tuy nhiên, nội dung của giáo trình này chỉ hạn chế trong giới hạn *công nghệ vật liệu điện tử*, trong đó cũng chỉ đề cập tới *công nghệ vật liệu kim loại (phần I)* và *công nghệ vật liệu phi kim loại: Gốm và vật liệu vô định hình (phần II)* là hai trong nhiều loại vật liệu được dùng trong ngành kỹ thuật điện tử và kỹ thuật thông tin.

Trong phần *vật liệu kim loại* do PGS.TS. Nguyễn Công Vân biên soạn sẽ giới thiệu một cách tổng quát lý thuyết kết tinh từ pha lỏng và từ pha khí; nguyên lý công nghệ chế tạo các loại vật liệu siêu sạch đa tinh và đơn tinh, công nghệ chế tạo màng mỏng đạt tới bề dày cỡ micromet bằng các phương pháp EPYTAXI từ thể lỏng, từ thể khí và bằng chùm phân tử. Trong phần *vật liệu kim loại* sinh viên cũng được trang bị một số kiến thức cơ bản về các phương pháp công nghệ chế tạo các loại vật liệu bán dẫn; nguyên tố Si và hợp chất bán dẫn GaAs từ nguyên liệu thô ban đầu thành đa tinh; vật liệu siêu tinh khiết; đơn tinh; các phương pháp pha tạp để tạo thành các loại bán dẫn n, p, cách điện... cũng như các ứng dụng của chúng.

Trong phần *vật liệu phi kim loại: vật liệu gốm và vô định hình* do TS. Trần Văn Quỳnh biên soạn. Gồm các nội dung: Cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu gốm; công nghệ gốm; các loại gốm kỹ thuật điện tử; vật liệu vô định hình và các phương pháp thử nghiệm gốm.

Do hạn chế về thời lượng của học trình (60 tiết) nên giáo trình này chỉ đề cập những phần cơ bản nhất về phương diện lý thuyết bản chất vật lý và nguyên lý công nghệ mà không thể đi sâu hơn.

Các tác giả rất cảm ơn GS. TSKH. Phùng Hồ và PGS. TS. Đỗ Ngọc Uẩn đã đọc và sửa chữa bản thảo đã có nhiều ý kiến đóng góp quý báu; cảm ơn Viện Vật lý kỹ thuật và Bộ môn Vật lý và Công nghệ vật liệu điện tử Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo mọi điều kiện để thực hiện giáo trình này cho ngành kỹ sư vật lý và kỹ sư vật lý tài năng trong nhiều năm.

Mặc dù giáo trình này đã được dạy trong nhiều năm và đã được cập nhật, bổ sung nhiều lần cho phù hợp với yêu cầu đào tạo ngành kỹ sư vật lý của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, chắc chắn vẫn không tránh khỏi những sai sót trong quá trình biên soạn. Nếu có gì còn thiếu sót mong các bạn đọc đóng góp ý kiến để lần xuất bản sau được hoàn hảo hơn.

Xin chân thành cảm ơn!

Các tác giả

LỜI GIỚI THIỆU

Trong chương trình đào tạo kỹ sư vật lý của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, môn học "*công nghệ vật liệu điện tử*" đã được chọn là môn cơ sở chuyên ngành cho tất cả sinh viên thuộc chuyên ngành Vật lý kỹ thuật.

PGS. TS Nguyễn Công Vân và TS. Trần Văn Quỳnh đã giảng dạy môn học này trong nhiều năm. Để có tài liệu học tập cho sinh viên, PGS. TS. Nguyễn Công Vân và TS. Trần Văn Quỳnh đã được giao biên soạn "*Giáo trình Công nghệ vật liệu điện tử*" theo đề cương môn học đã được Hội đồng Khoa học và Đào tạo của Viện Vật lý kỹ thuật thông qua.

Giáo trình "*Công nghệ vật liệu điện tử*" gồm hai phần:

Phần I: *Vật liệu kim loại và hợp kim* do PGS. TS. Nguyễn Công Vân biên soạn, bao gồm 5 chương: Trong chương I tác giả trình bày về lý thuyết kết tinh từ thể lỏng và thể khí, đặc biệt về sự hình thành và phát triển mầm của tinh thể. Chương II cung cấp cho người đọc kiến thức về chuyển pha trong kim loại và hợp kim. Tác giả nhấn mạnh các nội dung trong việc nghiên cứu giản đồ pha của hợp kim hai nguyên. Trong chương III các nội dung về bản chất pha dung dịch rắn và các pha trung gian được trình bày kỹ lưỡng. Chương IV nói về công nghệ chế tạo các tinh thể bán dẫn dùng cho việc chế tạo các mạch vi điện tử. Chương V giới thiệu về công nghệ epytaxi từ pha hơi và pha lỏng.

Phần II: *Vật liệu gốm và vô định hình* do TS. Trần Văn Quỳnh biên soạn, bao gồm 5 chương (chương 6 đến chương 10): Chương VI giới thiệu về cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu gốm, cung cấp cho người đọc các khái niệm cơ bản và hiểu biết về các tính chất của điện môi. Trong chương VII tác giả trình bày về công nghệ gốm từ các công nghệ gốm truyền thống đến các công nghệ gốm điện tử hiện đại. Chương VIII là chương trình bày chi tiết về các loại gốm dùng trong kỹ thuật điện tử. Chương IX giới thiệu tính chất và công nghệ vật liệu vô định hình. Chương X trình bày về các phương pháp đo lường và thử nghiệm gốm.

Chúng tôi đã đọc kỹ nội dung của giáo trình và có những nhận xét sau đây:

1. Nội dung giáo trình đầy đủ, cập nhật, phù hợp với đề cương môn học đã được Hội đồng Khoa học và Giáo dục của Viện Vật lý kỹ thuật thông qua.
2. Bố cục của giáo trình mạch lạc, nội dung được phân bố theo các chương một cách hợp lý.
3. Giáo trình được viết một cách khoa học, rõ ràng, dễ hiểu, có tính sư phạm cao. Các hình vẽ, đồ thị trình bày tường minh, nghiêm túc.
4. Giáo trình là tài liệu học tập tốt, thích hợp cho sinh viên ngành vật lý kỹ thuật, đồng thời là tài liệu tham khảo cho sinh viên, nghiên cứu sinh cũng như các cán bộ nghiên cứu trong các ngành khoa học kỹ thuật có liên quan đến vật liệu nói chung và vật liệu điện tử nói riêng.

Chúng tôi nhất trí đề nghị sớm xuất bản giáo trình "*Công nghệ vật liệu điện tử*" do PGS. TS. Nguyễn Công Vân và TS. Trần Văn Quỳnh biên soạn, để sinh viên vật lý kỹ thuật cũng như các bạn đọc liên quan có tài liệu sử dụng.

Hà Nội, ngày 20 tháng 8 năm 2005

Những người nhận xét:

GS. TS. Phùng Hồ

PGS. TS. Đỗ Ngọc Uẩn

GIẢI THÍCH Ý NGHĨA CÁC KÝ HIỆU

A	Nguyên tố: nguyên tử, phân tử, hợp chất hoá học...; diện tích; tiết diện; khối lượng bột đang ngậm nước trước khi sấy.
A'	Khối lượng bột sau khi sấy.
A_1, A_2	Tương ứng với kiểu mạng lập phương tâm mặt và lập phương tâm khối.
A_i	Trọng lượng nguyên tử thứ i .
a_n	Khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử trên bề mặt để với mầm tới hạn.
B	Bậc tự do; nguyên tố: nguyên tử, phân tử, hợp chất hoá học....
b	Khoảng cách giữa hai hố thế.
C, C_s, c	Điện dung; nồng độ (thành phần)
C_L, C_S, C_g	Nồng độ pha lỏng, pha rắn và pha khí tương ứng.
$C_{(x,t)}$	Nồng độ tập ở vị trí x tại thời điểm t .
C_p	Nhiệt dung riêng đẳng áp.
C_l	Hằng số Lagrange.
C_{di}	Trị số nồng độ điện tử
D	Đường kính; hệ số khuếch tán.
$\vec{D}$	Vectơ điện cảm (điện dịch).
d	Đường kính nguyên tử.
d_{ij}	Tenxơ thành phần môđun áp điện.
E	Năng lượng liên kết giữa các nguyên tử; điện trường.
E_{AA}, E_{BB}, E_{AB}	Năng lượng liên kết giữa các nguyên tử cùng loại và khác loại.
E_g	Năng lượng vùng cấm.
$\vec{E}, \vec{E}_i$	Vectơ cường độ điện trường; điện trường nội.
E_{dh}	Điện trường đánh thủng.
EGS	Viết tắt các từ Electronic- Grade- Silicon (Silic sạch ở mức độ điện tử)

e	Electron.
F	Pherit; lực tác dụng; hàm nhiệt động năng lượng tự do Helhom; chiều dày lớp biến dạng.
F_A, F_B	Hàm nhiệt động năng lượng tự do pha khí (theo Helhom) của nguyên A và B.
$F_{\text{ma sát}}, f_{\text{ma sát}}$	Lực ma sát.
f;	Tần số dao động; số lượng các pha trong hệ.
f_a	Tần số phản cộng hưởng.
f_r	Tần số cộng hưởng.
f_c	Tần số kết hợp.
$f(v)$	Hàm phân bố vận tốc Maxwell-Boltzmann.
G	Hàm nhiệt động năng lượng tự do Gibbs dùng cho dung dịch rắn và lỏng.
GĐTT	Giản đồ trạng thái.
ΔG	Chênh lệch năng lượng giữa pha lỏng và pha rắn.
ΔG_l	Chênh lệch năng lượng giữa pha lỏng và pha rắn trong một đơn vị thể tích.
ΔG_{th}	Chênh lệch năng lượng tới hạn giữa pha lỏng và pha rắn.
g	Gia tốc trọng trường.
g_A, g_B	Phần trăm nguyên tử (A và B) tính theo khối lượng.
H	Hàm nhiệt động entanpy.
ΔH	Chênh lệch entanpy giữa pha lỏng và pha rắn
h	Độ ngậm nước.
h_g	Hệ số tốc độ của luồng khí.
I	Cường độ dòng điện.
I_0	Cường độ dòng điện dò.
I_v	Tốc độ sinh mầm thể tích.
I	Các ion âm.
i	Số ảo; chỉ số thứ tự.
J	Mật độ dòng khuếch tán.
J_a	Mật độ dòng hấp thụ trên mặt đế.

J_u	Mật độ dòng hơi thoát từ pha lỏng.
j	Chỉ số thứ tự.
K	Nhiệt độ Kelvin; pha khí.
k	Hằng số Boltzmann; hệ số khác biệt giữa pha rắn và pha lỏng; hệ số liên kết điện-cơ.
k_0, k_c	Hệ số khác biệt cân bằng và hệ số khác biệt hiệu dụng.
L	Chiều dài; độ từ cảm; pha lỏng.
L_{nc}	Ẩn nhiệt nóng chảy.
LGXC	Kiểu mạng lục giác xếp chặt.
LED	Viết tắt các từ Light Emitting Devices
M	Pha Mactenxit; kim loại, khối lượng.
M^+	Các ion dương
MBE	Viết tắt các từ Molecular Beam Epytaxi.
MESFET	Viết tắt các từ: Metal Semiconductor Fiel-Efect Transitor.
MOCVD	Viết tắt các từ: Metalorganic Chemical Vapor Deposition
m, m_0	Khối lượng nguyên tử.
m_A, m_B	Khối lượng nguyên tử của nguyên A và nguyên B.
m_u	Khối lượng nguyên tử bốc hơi.
N	Số Avogadro; tổng số lượng nguyên tử trong hệ; số vòng quay trong một phút.
N_{ic}	Tốc độ sinh mầm hai chiều tới hạn.
n	Số thứ tự tự nhiên; mật độ phân tử.
n_d	Mật độ nguyên tử khí dư.
n_0	Mật độ nguyên tử ban đầu trên bề mặt để có khả năng hấp thụ nguyên tử bay đến.
P_A, P_B	Trọng lượng của nguyên A và nguyên B trong dung dịch rắn hoặc lỏng.
P	Bề dày mọc thêm trên mầm
P_m	Lực kéo đứt mẫu.
PZT	Loại gốm được tạo thành theo công thức $[(Pb(Ti,Zr)O_3]$.
PT	Loại gốm được tạo thành theo công thức $BaTiO_3$
p	Áp suất; lỗ trống dẫn điện ; pha peclit.

P_a	Poiseuille (Poado) (đơn vị đo độ nhớt).
ppma	Một trên một triệu nguyên tử.
ppba	Một trên một tỷ nguyên tử.
$\vec{p}$	Vectơ phân cực.
P_A, P_B	Thành phần nguyên tử tính theo trọng lượng.
P_c	Áp suất cân bằng trên bề mặt pha lỏng.
P_1, P_2, P_3	Xác suất sinh mầm tự sinh, mầm hai chiều và mầm tới hạn.
Q	Năng lượng hoạt; hệ số phẩm chất điện.
q	Điện tích.
R	Hằng số các chất khí lý tưởng; bán kính mầm ; bán kính đường bay của khí; điện trở.
R_{cd}	Điện trở cách điện.
$R-H$	Hạt chất dẻo có tính axit
$R-OH$	Hạt chất dẻo có tính kiềm
r, r^*	Bán kính mầm và bán kính mầm tới hạn.
S	Hàm nhiệt động entropy; diện tích bề mặt; pha rắn, lượng tạp chất.
S_{ij}	Tenxơ biến dạng.
s_{II}^E	Hệ số đàn hồi mềm khi điện trường $E=const$
T, T_0, T_c	Nhiệt độ; nhiệt độ tới hạn; nhiệt độ nóng chảy.
T_{ij}	Thành phần tenxơ ứng suất.
t	Thời gian.
$T.T.T,$ $(T.N.C)$	Viết tắt các từ: Time Temperature Transformation. tương ứng với Thời gian Nhiệt độ Chuyển pha.
ΔT	Độ quá nguội- chênh lệch nhiệt độ giữa pha lỏng và pha rắn khi kết tinh.
U	Công thoát; nội năng của chất khí; điện thế.
U_{dt}	Điện thế đánh thủng.
V	Thể tích; tốc độ nguội.
V_A, V_B	Hoá trị của nguyên A và nguyên B trong dung dịch.
V_a	Năng lượng khuếch tán trên bề mặt đế.
V_{kt}	Tốc độ di chuyển của nguyên tử trên mặt đế.

V_{β}	Thể tích của pha rắn β vừa tạo thành hoặc thể tích bị tương.
$V_{\beta e}$	Thể tích hiệu dụng.
VĐH	Vô định hình.
VLSI	Viết tắt các từ: Very Large Scale Intergration
VPE	Viết tắt các từ: Vapor Phase Epitaxy.
v	Vận tốc.
X	Tỉ số giữa pha mới hình thành và pha mẹ ban đầu.
X_A, X_B	Tỷ lệ thành phần của nguyên A và nguyên B trong dung dịch rắn hoặc lỏng.
x	Khoảng cách; trục x
x_i'	Thành phần của nguyên thứ i trong pha thứ j .
Y	Chiều dài; độ dẫn điện.
Y_1, Y_2, Y_3	Tốc độ phát triển dài trên bề mặt mầm theo ba chiều.
y	Biến số phụ thuộc x và căn bậc hai của thời gian; mol phần; trục y .
Z	Số phối vị; tổng thống kê.
z	Trục z .
α	Tốc độ nguội trong quá trình nguội cân bằng; hệ số phân cực phân tử.
α_{inh}	Hệ số phân cực phục hồi nhiệt.
α_e	Hệ số phân cực đàn hồi electron.
α_u	Hệ số hiệu chỉnh Langmuir và Knudsen.
β	Hệ số dẫn nở nhiệt; hệ số điện môi nghịch đảo; phóng xạ β .
α, β, γ	Góc hợp bởi các cạnh của ô mạng tinh thể; các loại dung dịch rắn.
δ	Bề dày lớp nguyên tử; sai phân thể tích; góc tổn hao; kích thước hạt mài; tên của một pha trung gian.
σ	Ứng suất bề mặt
σ^E	Hệ số Poát xông (Poisson).
σ_s	Độ bền kéo
ϵ_n, ϵ	Hệ số điện môi trong chân không và trong môi trường.
ϵ_{33}^S	Hằng số điện môi của thanh bị kẹp.

ω_0	Tần số dao động của điện tử trong nguyên tử.
ω_l	Vận tốc góc
φ	Góc lệch pha giữa dòng điện và điện áp.
γ	Phóng xạ γ .
ρ	Khối lượng riêng; điện trở suất thể tích; tên của một pha trung gian.
μ	Thế nhiệt động; độ nhớt động lực học, trọng lượng phân tử mol.
μm	Micrômét
η	Hệ số dẫn nhiệt; hệ số nhớt của môi trường lỏng; hệ số phụ thuộc hình dáng của mầm; tên của một pha trung gian.
ν	Độ nhớt động học; vận tốc phát triển mầm tinh thể.
ν_L	Tần số dao động của nguyên tử trong pha lỏng.
λ	Chiều dài sóng ánh sáng.
χ	Độ thấm điện môi tỷ đối; tên của một pha trung gian.
ζ	Độ dời của các phân tử theo chiều x; tên của một pha trung gian.
ξ	Tên của một pha trung gian.
τ	Độ bền uốn; thời gian hồi phục; thời gian chuẩn bị.
Φ_u	Tốc độ va chạm của các phân tử khí.
Φ'_u	Số lần va chạm của các phân tử khí trong thời gian t.
Π	Tích số

VẬT LIỆU KIM LOẠI

Chương I

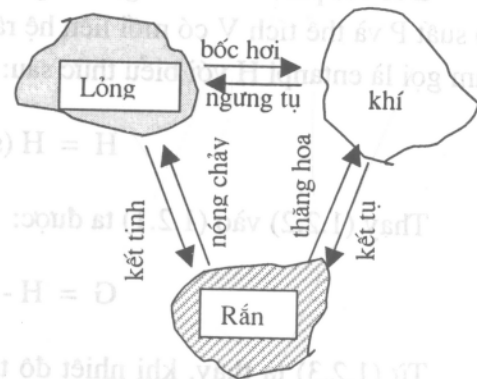
LÝ THUYẾT KẾT TINH

A - KẾT TINH TỪ THỂ LỎNG

§1.1. Mở đầu

Kim loại có thể tồn tại dưới ba trạng thái khác nhau: rắn, lỏng và khí tùy thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Các trạng thái được tồn tại dưới những khoảng nhiệt độ xác định. Tại một nhiệt độ tồn tại đồng thời hai trạng thái thì gọi nhiệt độ đó là nhiệt độ tới hạn. Ở nhiệt độ tới hạn có thể tồn tại đồng thời hai trạng thái. Các trạng thái có thể chuyển hoá lẫn nhau theo sơ đồ, hình 1.1.1.

Quá trình nóng chảy: Rắn (S) → Lỏng (L); kết tinh, hay đông đặc: L → S. quá trình bốc hơi: L → Khí (K); quá trình ngưng tụ: K → L; quá trình thăng hoa: S → K; quá trình kết tụ: K → S. Các quá trình trên đây là những quá trình thuận nghịch: K → L → S, hình 1.1.1. Đối với kim loại trong điều kiện áp suất và nhiệt độ bình thường thì quá trình kết tinh từ thể lỏng thường xảy ra hơn so với kết tinh từ thể khí. Vì:



Hình 1.1.1. Sơ đồ mô tả các quá trình chuyển pha.

- Sự sai khác về thể tích giữa trạng thái rắn và lỏng là không lớn so với giữa trạng thái rắn và trạng thái khí,
- Sai khác về nhiệt dung đẳng áp thể rắn và thể lỏng: $C_p^S \neq C_p^L$ cỡ 10%, còn giữa thể rắn và thể khí: $C_p^S \neq C_p^K$ cỡ 25 ÷ 30%
- Độ trật tự của nguyên tử giữa thể lỏng gần giống thể rắn nhưng lại khác xa so với thể khí (chuyển động hỗn loạn).

Vì vậy, trong chương này chúng ta sẽ xét cả hai quá trình: kết tinh kim loại từ thể lỏng sang thể rắn, và kết tinh trực tiếp từ thể khí sang thể rắn (quá trình tạo màng mỏng từ thể hơi). Để nghiên cứu quá trình kết tinh của kim loại, ta làm quen với một số khái niệm sau:

§1.2. Nhiệt độ kết tinh lý thuyết - nhiệt độ tới hạn

Để xét quá trình nhiệt động học kết tinh ta căn cứ vào sự biến đổi năng lượng tự do khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn trên cơ sở *hàm thế nhiệt động* G , gọi tắt là thế nhiệt động. Trong đó ta chọn các biến số độc lập là nhiệt độ T , áp suất P và hàm thế nhiệt động được biểu diễn bằng phương trình Gibbs:

$$G = E + PV - TS \quad (1.2.1)$$

trong đó:

- E - nội năng của hệ;
- P, V - áp suất và thể tích;
- S - entropi;
- T - nhiệt độ tuyệt đối (K).

Đối với pha rắn và lỏng, thông thường khi ở một nhiệt độ xác định thì nội năng E , áp suất P và thể tích V có mối liên hệ rất chặt chẽ nên người ta biểu diễn chúng dưới một hàm gọi là entanpi H với biểu thức sau:

$$H = H(s, p) = E + PV \quad (1.2.2)$$

Thay (1.2.2) vào (1.2.1) ta được:

$$G = H - TS \quad (1.2.3)$$

Từ (1.2.3) ta thấy, khi nhiệt độ tăng một lượng dT thì năng lượng tự do Gibbs sẽ thay đổi một lượng dG

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.2.4)$$

Từ các định nghĩa trong lý thuyết nhiệt động học:

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = C_p ; dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} \quad (1.2.5)$$

Thay các giá trị từ (1.2.5) vào (1.2.4) ta được:

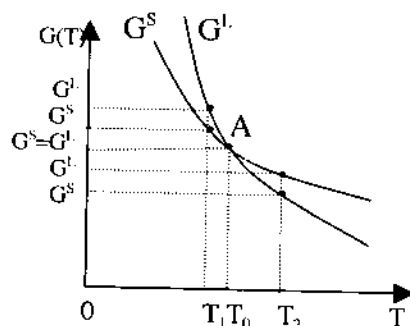
$$dG = -SdT \quad (1.2.6)$$

Ta biết rằng entropi S đặc trưng cho mức độ trật tự của hệ. Người ta quy ước $S = 0$ khi $T = 0K$ và entropi S tăng khi nhiệt độ tăng, độ hỗn loạn tăng và entropi luôn luôn dương ($S > 0$), do đó từ (1.2.6) ta thấy, khi nhiệt độ tăng thì năng lượng tự do Gibbs giảm $dG < 0$. Tích phân 2 vế từ phương trình (1.2.6) và chuyển vế ta được:

$$G = G_0 - \int_0^T SdT = G_0 - \int_0^T \left[\int_0^T C_p \frac{dT}{T} \right] dT \quad (1.2.7)$$

Từ (1.2.7) ta thấy, khi biết sự phụ thuộc của nhiệt dung C_p vào nhiệt độ T ta hoàn toàn có thể xác định được năng lượng tự do G . Vì sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt dung riêng C_p và entropi S của pha rắn và pha lỏng là khác nhau nên đường cong biểu diễn hàm $S(T)$ và $C_p(T)$ của pha rắn và pha lỏng cũng khác nhau, nghĩa là khi ở cùng một nhiệt độ thì năng lượng tự do trên một đơn vị thể tích của pha rắn (G^S) cũng khác năng lượng tự do trên một đơn vị thể tích của pha lỏng (G^L), tức là $G^S \neq G^L$. Tuy nhiên, ở trạng thái tối hạn (ứng với nhiệt độ tối hạn $T = T_0$) thì năng lượng tự do của hai pha rắn và lỏng là bằng nhau: $G^S = G^L$. Khi đó hệ được gọi là ở *trạng thái tối hạn*. Vì vậy $G^S = G^L$ chính là điều kiện tối hạn của hai pha rắn-lỏng. Ta có thể biểu diễn các đường cong năng lượng tự do của pha rắn và pha lỏng phụ thuộc nhiệt độ T trên hình 1.2.1.

Từ đồ thị ta thấy khi $T = T_0$ thì các đường cong năng lượng G^S và G^L cắt nhau tại điểm A. Ở đó ta có $G^S = G^L$, nghĩa là ở tại nhiệt độ $T = T_0$ thì đồng thời tồn tại cả hai pha: pha rắn S và pha lỏng L (điểm tối hạn)



Hình 1.2.1. Sự phụ thuộc năng lượng tự do của pha lỏng và pha rắn vào nhiệt độ.

- Khi $T = T_1 < T_0$, ta có $G^S < G^L$. Năng lượng tự do pha rắn nhỏ hơn năng lượng tự do pha lỏng, khi đó hệ tồn tại ở trạng thái rắn, hay kim loại sẽ kết tinh từ pha lỏng.
- Độ biến thiên năng lượng $\Delta G = G^L - G^S$ được gọi là năng lượng hoạt kết tinh, độ sai khác nhiệt độ $\Delta T = T_0 - T_1$ gọi là độ quá nguội khi kết tinh.
- Khi $T = T_2 > T_0$ ta có năng lượng tự do pha rắn G^S lớn hơn năng lượng tự do pha lỏng, G^L ($G^S > G^L$), dĩ nhiên ở nhiệt độ này hệ chỉ tồn tại ở trạng thái lỏng.
- Khi $T = T_0$ ta có $G^S = G^L$, hệ tồn tại đồng thời cả hai pha. Thay giá trị này vào (1.2.3) ta được

$$H^S - T_0 S^S = H^L - T_0 S^L \quad (1.2.8)$$

Từ đó rút ra:

$$T_0 = \frac{H^S - H^L}{S^S - S^L} \quad (1.2.9)$$

Ta đặt $\Delta H = H^S - H^L = L_{nc}$, và gọi là *biến thiên entanpi* khi hệ chuyển từ pha lỏng sang pha rắn, hay còn được gọi là *ẩn nhiệt nóng chảy* (nhiệt lượng cần thiết để làm nóng chảy hoàn toàn một đơn vị thể tích kim loại ở nhiệt độ nóng chảy); và $\Delta S = S^S - S^L$ là *biến thiên entropi* giữa pha lỏng và pha rắn.

Thay ΔH và ΔS vào (1.2.9) ta được:

$$T_0 = \frac{L_{nc}}{\Delta S} \quad (1.2.10)$$

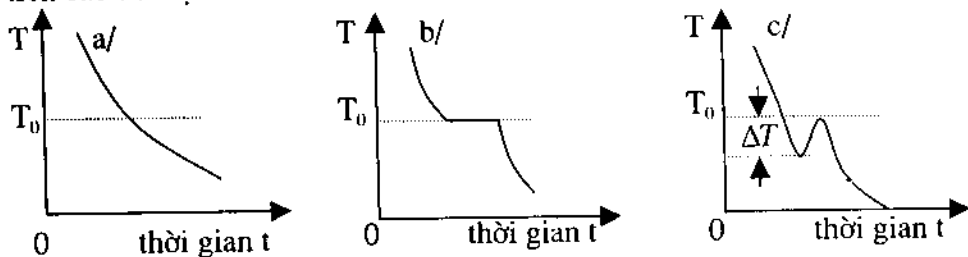
Ở đây, T_0 là *điểm tới hạn* hay còn gọi là *nhiệt độ kết tinh lý thuyết* (điểm nóng chảy lý thuyết). Như vậy, khi hệ tồn tại ở nhiệt độ $T < T_0$ thì sự sai khác về năng lượng tự do giữa hai pha lỏng và pha rắn trong một đơn vị thể tích là:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= G^L - G^S = H^L - TS^L - (H^S - TS^S) \\ &= \Delta H - T(S^L - S^S) = L_{nc} - T\Delta S \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

Rút giá trị ΔS từ (1.2.10) và thay vào (1.2.11) ta được :

$$\Delta G_1 = L_{nc} \frac{(T_0 - T)}{T_0} = L_{nc} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (1.2.12)$$

Độ biến thiên năng lượng tự do G ở nhiệt độ $T < T_0$ giữa pha lỏng và pha rắn trong một đơn vị thể tích phụ thuộc vào độ quá nguội $\Delta T = T_0 - T$. Để phân biệt sự khác nhau giữa sự kết tinh của kim loại (*có hiện tượng ẩn nhiệt*) và sự đông đặc của các chất vô định hình như thủy tinh, plastic, v.v... ta mô tả quá trình giảm nhiệt độ từ thể lỏng sang thể rắn trên các đồ thị hình 1.2.2.



Hình 1.2.2 . Quá trình làm nguội, a/ của chất vô định hình; b/ của tinh thể khi làm nguội chậm; c/ của tinh thể khi làm nguội nhanh.

- Quá trình giảm nhiệt độ (làm nguội) của chất vô định hình không có điểm dừng tại $T = T_0$, vì không có hiện tượng ẩn nhiệt (h.1.2.2a).

- Quá trình làm nguội rất chậm của kim loại (tinh thể), có điểm dừng tại $T = T_0$ vì có hiện tượng ẩn nhiệt L_{nc} (h.1.2.2.b), và

- Quá trình làm nguội nhanh, có hiện tượng "quá nguội". Nghĩa là tại $T = T_0$ kim loại chưa kịp kết tinh, mà kết tinh ở nhiệt độ $T < T_0$, hay ở độ quá nguội $\Delta T = T_0 - T$. Khi kết tinh hệ toả nhiệt do hiện tượng ẩn nhiệt nên nhiệt độ của hệ tăng (mặc dù hệ vẫn được tiếp tục làm nguội), nhưng nhiệt độ chỉ tăng tối đa đến $T \leq T_0$ và dừng ở đó (vì nhiệt toả ra do kết tinh đúng bằng nhiệt mất cho môi trường) và sau đó nhiệt độ tiếp tục giảm, kim loại tiếp tục kết tinh cho đến khi kết thúc và nhiệt độ giảm bằng nhiệt độ môi trường.

§1.3. Điều kiện để hình thành mầm tinh thể

1.3.1. Định nghĩa mầm tinh thể

Khi pha lỏng ở nhiệt độ tới hạn T_0 , năng lượng tự do của các nguyên tử trong pha lỏng giảm, khi chuyển động trong pha lỏng chúng va chạm với nhau và truyền năng lượng cho nhau. Với những nguyên tử bị mất năng lượng sẽ giảm động năng (ứng với $T < T_0$) nên chúng có thể liên kết với nhau tạo thành một tập hợp nhiều nguyên tử, các tập hợp nguyên tử lớn dần và đạt tới một kích thước nhất định. Khi một tập hợp nguyên tử có kích thước đủ lớn để từ đó có thể tiếp tục phát triển thành tinh thể rắn thì ta gọi tập hợp nguyên tử như vậy là *mầm tinh thể*, và kích thước này gọi là *kích thước tới hạn*. Còn các tập hợp nguyên tử có kích thước chưa đủ lớn, khi va chạm với các nguyên tử khác nhận thêm năng lượng, chuyển động nhiệt của chúng tăng lên (tương ứng với tăng nhiệt độ $T > T_0$) thì sẽ bị tái hoà tan vào pha lỏng, ta gọi chúng là những *phôi thai*. Trong quá trình kết tinh ta chỉ xét đến các mầm tinh thể mà không để ý đến phôi thai. Các mầm tinh thể có thể được tạo thành bởi các nguyên tử tự liên kết với nhau, được gọi là *mầm tự sinh* - hay còn gọi là *mầm đồng thể*. Còn các mầm được tạo ra nhờ sự liên kết của các nguyên tử trong pha lỏng với các vật rắn lơ lửng có sẵn trong pha lỏng, hoặc liên kết với thành bình để tiếp tục phát triển và tạo thành mầm ở thể rắn. Loại mầm này được gọi là *mầm không tự sinh* hoặc *mầm ký sinh* hay *mầm dị thể*.

1.3.2. Điều kiện để hình thành mầm tự sinh (đồng thể)

Giả sử khi hệ ở nhiệt độ $T < T_0$, các nguyên tử tập hợp thành một mầm rắn có dạng hình cầu, bán kính r (hình 1.3.1) nên năng lượng tự do của mầm rắn giảm một lượng $\Delta G = G^L - G^S$. Xét về mặt năng lượng, ở đây ta thấy có hai hiện tượng xảy ra:

gồm - Khi các nguyên tử tự bám vào nhau, thể tích ngày càng lớn lên thì năng lượng càng giảm, ta gọi đây là **yếu tố thể tích** (năng lượng tự do giảm $\Delta G < 0$)

- Mặt khác, khi thể tích càng lớn thì bề mặt phân chia giữa pha rắn (mầm) và pha lỏng cũng ngày càng lớn, làm cho năng lượng bề mặt mầm tăng. Ta gọi đây là **yếu tố bề mặt**.

Để pha rắn tồn tại được thì năng lượng tổng hợp của hai yếu tố trên phải giảm một lượng:

$$\Delta G = -\Delta G_1 V + S\sigma = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_1 + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.3.1)$$

trong đó σ - ứng suất bề mặt, V và S là thể tích và diện tích bề mặt của mầm.

Để có mầm tới hạn thì năng lượng phải đạt giá trị cực tiểu, tức là đạo hàm (1.3.1) đối với r phải bằng không ta được:

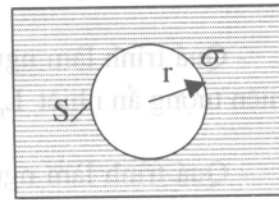
$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

Từ đó rút ra được bán kính mầm có kích thước ứng với năng lượng cực tiểu

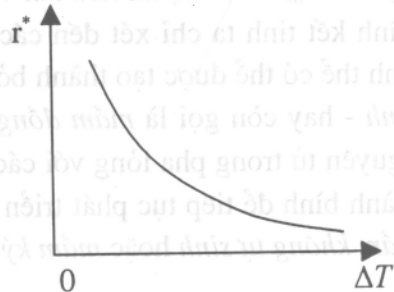
$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_1} \quad (1.3.2)$$

r^* được gọi là **bán kính mầm tới hạn**.

Từ (1.3.2) ta thấy nếu ΔG_1 càng lớn, tức là độ quá nguội ΔT càng lớn theo (1.2.12), thì bán kính mầm tới hạn càng bé, nói một cách khác năng lượng pha rắn càng bé, khi đó mầm tinh thể được tạo ra rất dễ dàng. Vậy biểu thức (1.3.2) chính là **điều kiện để hình thành mầm tự sinh**. Hình 1.3.2 biểu diễn sự phụ thuộc bán kính r^* của mầm tới hạn vào độ quá nguội ΔT .



Hình 1.3.1.
Mầm rắn hình thành trong pha lỏng.



Hình 1.3.2. Bán kính mầm tới hạn phụ thuộc độ quá nguội ΔT .

Kết quả này có một ứng dụng rất quan trọng trong công nghệ nhiệt luyện kim loại. Muốn kim loại có độ bền cao, tức là r^* phải nhỏ và số lượng hạt được tạo ra đồng thời

rất nhiều, do đó kích thước của mỗi hạt bị hạn chế phát triển không gian nên hạt tinh thể có kích thước nhỏ, mật độ hạt cao, kèm theo biên giới giữa các hạt tăng, nhờ đó làm cho độ bền vật liệu tăng. Vậy muốn có số hạt trong một đơn vị thể tích càng lớn (kích thước mầm r^* càng nhỏ) thì $\Delta T = T_0 - T$ càng lớn, tức là tốc độ nguội càng lớn.

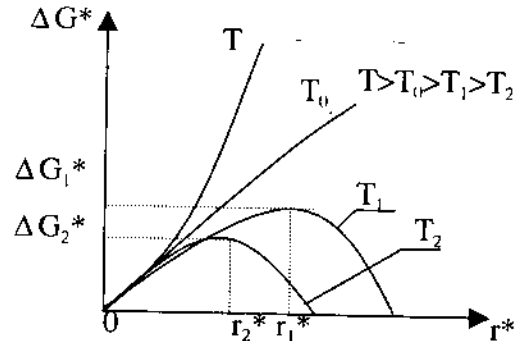
Khi thay (1.3.2) vào (1.3.1) ta nhận được năng lượng tự do của mầm có các kích thước tới hạn bằng:

$$\Delta G^* = \frac{16\sigma^3}{3\Delta G_1^2} \quad (1.3.3)$$

Thay giá trị của ΔG_1 từ (1.2.12) vào (1.3.3) và đặt tất cả giá trị hằng số bằng C_1 , ta nhận được năng lượng tự do của mầm tới hạn:

$$\Delta G^* = C_1 \frac{\sigma^3}{(\Delta T)^2} \quad (1.3.3)'$$

trong đó:
$$C_1 = \frac{16}{3} \frac{T_0^2}{L_{nv}^2}$$



Hình 1.3.3. Kích thước mầm tới hạn phụ thuộc độ quá nguội ΔT .

Để thấy rõ mối quan hệ giữa bán kính mầm tới hạn r^* phụ thuộc vào độ quá nguội ΔT ta thay ΔG_1 từ (1.3.3)' vào (1.3.4) và rút ra

$$(r^*) = \frac{3}{4} C_1 \frac{\sigma^2}{(\Delta T)^2} \quad (1.3.4)$$

Mối quan hệ này được mô tả trên hình 1.3.3. Ta thấy khi $T > T_0$ và $T = T_0$ bán kính mầm tăng thì năng lượng tự do tăng một cách đều đặn. Khi $T < T_0$ và ΔT còn bé thì ở giai đoạn đầu bán kính mầm tới hạn r_1^* tăng, năng lượng tự do tăng đến một giá trị tương ứng ΔG_1^* sau đó nếu kích thước mầm tới hạn tiếp tục tăng thì năng lượng tự do giảm. Khi nhiệt độ $T_2 < T_1$ tức là $\Delta T_2 > \Delta T_1$ ta Cũng thấy quá trình diễn biến như trường hợp đầu, nhưng giá trị cực đại của G_2^* nhỏ hơn G_1^* , tương ứng với $r_2^* < r_1^*$, có nghĩa là kích thước bán kính mầm tới hạn càng giảm khi độ quá nguội càng tăng.

Tuy nhiên, không phải tất cả mầm có năng lượng tự do tới hạn ΔG^* đều có thể phát triển lên thành tinh thể mà chỉ có thể có một xác suất P_1 nào đó trong số các mầm này mới trở thành mầm tinh thể mà thôi, tức là:

$$P_1 = \zeta_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.3.5)$$

trong đó: k - hằng số Boltzmann; T - nhiệt độ tuyệt đối; ζ_1 - hệ số tỉ lệ.

Sau khi thay ΔG^* từ (1.3.3)' vào (1.3.5) ta được:

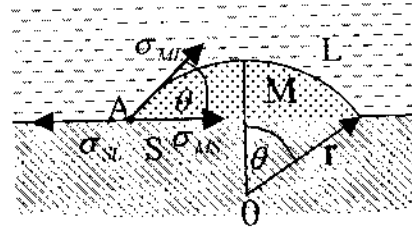
$$P_1 = \zeta_1 \exp\left(-\frac{C_1 \sigma^*}{T(\Delta \bar{G})}\right) \quad (1.3.6)$$

Từ (1.3.5) và (1.3.6) ta thấy xác suất sinh mầm tinh thể bằng không, khi $T = 0K$ hoặc $\Delta T = 0$, tức là $T = T_0$. Có nghĩa là, ở nhiệt độ không tuyệt đối thì không còn pha lỏng và ở nhiệt độ bằng nhiệt độ tới hạn thì kim loại lỏng không thể kết tinh thành pha rắn. Từ (1.3.6) ta cũng thấy rằng khi độ quá nguội ΔT càng lớn thì xác suất tạo mầm P_1 tăng theo hàm mũ.

§1.4. Điều kiện hình thành mầm không tự sinh-mầm kí sinh

Như đã định nghĩa ở phần đầu. Các nguyên tử có thể bám vào các vật rắn lơ lửng trong pha lỏng hoặc bám vào thành bình để tạo thành mầm không tự sinh. Ta hãy xác định điều kiện để mầm không tự sinh được tạo ra và phát triển.

Để đơn giản ta giả thiết rằng trong pha lỏng đang tồn tại các phân tử rắn, có dạng một mặt phẳng. Khi kết tinh các nguyên tử bám vào các mặt phẳng này và tạo thành hình chòm cầu có bán kính r , hình 1.4.1. Khi mầm tinh thể đã hình thành trên mặt phẳng nó sẽ tạo ra các mặt phân cách: giữa mầm và vật rắn (M-S), giữa mầm và pha lỏng (M-L) và giữa pha lỏng và pha rắn (L-S). Khi đó trên các mặt phân cách sẽ tồn tại các năng lượng bề mặt tương ứng:



Hình 1.4.1. Hình thành mầm không tự sinh.

Ta gọi ứng suất trên bề mặt phân chia giữa pha lỏng L và pha rắn S là σ_{SL} , trên bề mặt phân chia giữa mầm M và pha lỏng L là σ_{ML} , trên bề mặt phân chia giữa mầm và pha rắn là σ_{MS} . Khi kết hợp cả hai yếu tố: yếu tố thể tích và yếu tố bề mặt ta viết được phương trình năng lượng tự do của một mầm dạng chòm cầu như sau:

$$\Delta G = -V\Delta G_1 + \sum_i \sigma_{i,j} S_{i,j} \quad (1.4.1)$$

trong đó: $\sigma_{ij}S_{ij}$ - năng lượng trên mặt tiếp xúc thứ i và thứ j;

V- thể tích của chỏm cầu được tính bằng công thức

$$V = \frac{4\pi}{3}r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (a)$$

-Năng lượng trên mặt phân chia giữa chỏm cầu và pha lỏng:

$$S_{ML} \cdot \sigma_{ML} = 2\pi r^2(1-\cos\theta)\sigma_{ML} \quad (b)$$

-Năng lượng trên mặt tiếp xúc giữa mầm và pha rắn:

$$S_{MS}(\sigma_{MS} - \sigma_{LS}) = \pi r^2 \sin^2\theta(\sigma_{MS} - \sigma_{LS}) \quad (c)$$

Khi hệ ở trạng thái cân bằng tại một điểm A bất kỳ thì tổng hợp các lực tác dụng bằng không, hình 1.4.1. Do đó:

$$\sigma_{MS} \cdot \sigma_{LS} + \sigma_{ML}\cos\theta = 0$$

$$\text{hay: } \sigma_{MS} - \sigma_{LS} = -\sigma_{ML}\cos\theta \quad (d)$$

Thay các giá trị của a,b,c,d vào (1.4.1) và rút gọn ta được:

$$\Delta G = \left(-\frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_l + 4\pi r^2 \sigma_{ML}\right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right) \quad (1.4.2)$$

Thừa số đầu trong vế phải của (1.4.2) chính là (1.3.3) nên được gọi là thăng giáng năng lượng của mầm tự sinh ΔG_{TS} . Đặt thừa số thứ hai bằng hệ số

$$\eta = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (1.4.3)$$

Thay (1.4.3) vào (1.4.2) và so sánh với (1.4.1) ta được:

$$\Delta G_{KTS} = \Delta G_{TS} \cdot \eta \quad (1.4.4)$$

Nhận xét: từ (1.4.3) và (1.4.4) ta thấy:

- nếu $\theta = 0$, thì $\eta = 0$ do đó $\Delta G_{KTS} = 0$, nguyên tử không bám vào vật rắn lơ lửng được, nên không tạo được mầm.

- nếu $\theta = \pi$, thì $\eta = 1$, khi đó $\Delta G_{KTS} = \Delta G_{TS}$, vật rắn không dính ướt với nguyên tử, nên mầm có dạng cầu, đó chính là mầm tự sinh.

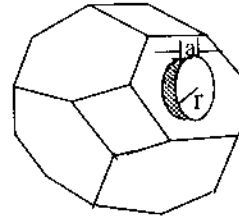
- nếu $0 < \theta < \pi$, thì $\eta < 1$ do đó $\Delta G_{kts} < \Delta G_{TS}$. Mầm không tự sinh được tạo ra dễ dàng hơn mầm tự sinh vì thăng giáng năng lượng $\Delta G_{kts} < \Delta G_{TS}$. Vậy điều kiện để hình thành mầm không tự sinh là $\eta < 1$, tức là $0 < \theta < \pi$.

§1.5. Sự phát triển mầm tinh thể

1.5.1. Khái niệm về mầm hai chiều

Ở trên ta đã xét mầm có dạng cầu, tức là mầm phát triển theo 3 chiều. Tuy nhiên, sau khi mầm đã hình thành và đạt kích thước lớn hơn hoặc bằng kích thước tới hạn, khi đó điều kiện để mầm lớn lên được thì nguyên tử sẽ tiếp tục bám vào mặt ngoài của mầm và phát triển trên các mặt phẳng như vừa nói trên, nên được gọi là *mầm hai chiều*, (hình 1.5.1).

Giả sử trên một mặt tinh thể của mầm cầu có một lớp nguyên tử bám vào và hình thành một mầm hai chiều dạng hình đĩa, bán kính r và chiều dày một lớp nguyên tử bằng a . Khi hình thành mầm hai chiều có kèm theo thăng giáng năng lượng tự do ΔG , thoả mãn các yếu tố năng lượng như đã xét cho mầm dạng cầu,



Hình 1.5.1. Mầm hai chiều trên mặt phẳng.

$$\Delta G = -V\Delta G_1 + S\sigma = -\pi r^2 a \Delta G_1 + 2\pi r a \sigma \quad (1.5.1)$$

trong đó $2\pi r \times a$ là diện tích bao quanh hình trụ mới tạo thành; σ là ứng suất trên bề mặt phân chia giữa mầm hai chiều và pha lỏng. Để tìm bán kính tới hạn ứng với thăng giáng năng lượng cực tiểu ta đạo hàm phương trình (1.5.1) đối với r và cho đạo hàm bằng không, ta rút ra được bán kính tới hạn:

$$r^* = \frac{\sigma}{\Delta G_1} \quad (1.5.2)$$

Thay (1.5.2) vào (1.5.1) ta có được giá trị thăng giáng năng lượng tới hạn:

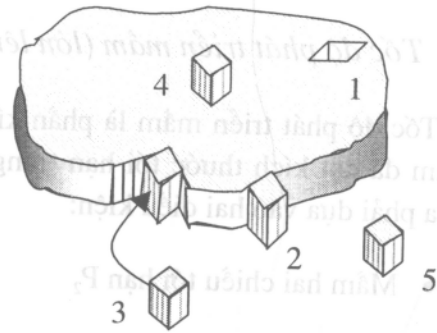
$$\Delta G_{th} = \frac{\pi a \sigma^2}{\Delta G_1} \quad (1.5.3)$$

Giống như mầm hình cầu, mầm hai chiều chỉ có thể phát triển tiếp tục với một xác suất P_2 nào đó:

$$P_2 = \mathcal{C}_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{th}}{kT}\right) = \mathcal{C}_2 \exp\left(-\frac{C_2 \sigma^2}{T \Delta T}\right) \quad (1.5.4)$$

trong đó $\mathcal{C}_2$ là hệ số tỉ lệ, C_2 là hằng số bao gồm tất cả các hệ số có giá trị xác định như đã tính cho C_1 trong (1.3.4). Vậy mầm tinh thể muốn phát triển được nhất thiết phải có mầm hai chiều xuất hiện trên các "mặt phẳng" bao quanh mầm dạng cầu (3 chiều). Theo quy luật năng lượng cực tiểu thì các nguyên tử mới phải bám vào vị trí nào trên mặt mầm để năng lượng bề mặt tăng ít nhất. Ví dụ, mầm hai chiều có dạng hình 1.5.2, thì vị trí ưu tiên để nguyên tử tiếp tục đậu vào theo thứ tự 1, 3, 2, 4... Giả sử nguyên tử có dạng hình hộp cạnh là a , nếu một nguyên tử đậu vào vị trí 1 thì diện tích mầm sẽ giảm ($-3a^2$), nếu đậu vào vị trí 3 diện tích mầm không tăng, nếu đậu vào vị trí 2 diện tích mầm tăng $3a^2$, còn ở vị trí 4 diện tích mầm tăng $4a^2$... Rõ ràng các nguyên tử sẽ đậu vào những chỗ lõm trên mặt mầm để mầm lớn lên nhưng vẫn bảo đảm điều kiện năng lượng cực tiểu.

Hình 1.5.2. Các vị trí trên bề mặt để mà nguyên tử có thể đậu vào.



1.5.2. Tốc độ sinh mầm

Tốc độ sinh mầm là số mầm (có kích thước tới hạn và có thể phát triển thành tinh thể rắn) được tạo ra trong một đơn vị thể tích trong một đơn vị thời gian. Như vậy tốc độ sinh mầm phải thỏa mãn đồng thời với xác suất tạo mầm tới hạn P_1 và xác suất tạo mầm hai chiều tới hạn P_2 . Giả sử gọi n là tốc độ sinh mầm thì:

$$n = C P_1 P_2 = C \exp\left(-\frac{C_1 \sigma^3}{T (\Delta T)^2}\right) \exp\left(-\frac{C_2 \sigma^2}{T \Delta T}\right) \quad (1.5.5)$$

trong đó: C là hệ số tỉ lệ. Ở đây ta thấy:

$$n = 0 \text{ khi } \Delta T = 0 \text{ hay } T = T_0 \text{ và } T = T_0 - \Delta T = 0$$

$$n = n_{\max} \text{ khi } T \cdot (\Delta T)^2 = \max, \text{ hay } (T_0 - \Delta T) \cdot (\Delta T)^2 = \max \quad (a)$$

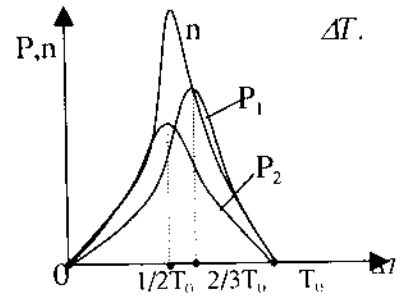
$$\text{và } T \cdot \Delta T = \max, \text{ hay } (T_0 - \Delta T) \cdot \Delta T = \max \quad (b)$$

Muốn tìm giá trị cực đại $n_{\max}$ như các điều kiện (a) và (b), ta đạo hàm chúng đối với ΔT và cho bằng không, và rút ra được:

- Đối với điều kiện (a) ta được $\Delta T = \frac{2}{3}T_0$

- Đối với điều kiện (b) ta được: $\Delta T = \frac{1}{2}T_0$

Các đường cong P_1 và P_2 và n phụ thuộc vào ΔT được biểu diễn trên đồ thị hình 1.5.3. Ở đây ta thấy tốc độ sinh mầm n có dạng hình chuông; có cực đại ở giữa khoảng $\Delta T = \frac{1}{2}T_0$ và $\frac{2}{3}T_0$ và bằng không khi $\Delta T = 0$ và $\Delta T = T_0$



Hình 1.5.3. Xác suất và tốc độ sinh mầm ΔT

1.5.3. Tốc độ phát triển mầm (lớn lên)

Tốc độ phát triển mầm là phần kích thước của mầm được phát triển thêm trên cơ sở mầm đã đạt kích thước tối hạn trong một đơn vị thời gian. Để xác định tốc độ phát triển ta phải dựa vào hai điều kiện:

- Mầm hai chiều tới hạn P_2
- Số nguyên tử trong pha lỏng có công thoát U , thì xác suất để số nguyên tử này tách khỏi pha lỏng, bám vào mầm rắn:

$$P_3 = C_3 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.5.6)$$

trong đó: Q - năng lượng hoạt để nguyên tử thắng được công thoát U , tách khỏi pha lỏng;

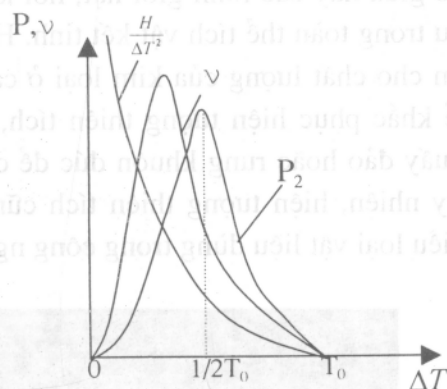
R - hằng số các chất khí ($R = 8,31 \text{ J/mol.K}$);

T - nhiệt độ tuyệt đối.

Tốc độ phát triển mầm được định nghĩa bằng công thức sau:

$$\nu = C P_1 \cdot P_2 = \frac{H}{\Delta T^2} \exp\left(-\frac{C_2 \sigma^2}{T \Delta T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.5.7)$$

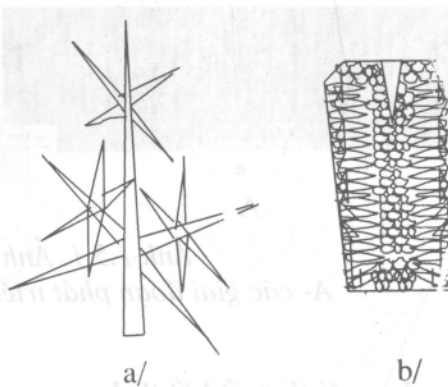
trong đó: H - hệ số tương thích, $\frac{1}{\Delta T^2}$ - hệ số điều chỉnh, và ν phụ thuộc ΔT như biểu diễn trên hình 1.5.4. Đường cong biểu diễn tốc độ phát triển mầm cũng có dạng hình chuông, nhưng cực đại về phía trái, nghĩa là về phía có ΔT bé, khi nhiệt độ T không bé hơn quá nhiều so với nhiệt độ tới hạn T_0 . Điều này có một ý nghĩa rất quan trọng khi nghiên cứu các vật đúc và có những ứng dụng to lớn trong công nghệ chế tạo vật liệu siêu sạch và công nghệ nuôi đơn tinh thể sẽ được đề cập đến ở phần sau. Rõ ràng ở đây ta thấy tốc độ phát triển kích thước phụ thuộc rất lớn vào độ quá nguội ΔT , nên phương nào có ΔT lớn thì kích thước của mầm theo phương đó phát triển mạnh hơn, các phương có ΔT bé sẽ phát triển chậm hơn, do đó hình dạng cuối cùng của mầm có dạng hình nhánh cây, hình 1.5.5a. Các giai đoạn phát triển tinh thể dạng nhánh cây được thể hiện trên ảnh 1.5.1A và dạng mầm cuối cùng thể hiện trên ảnh 1.5.1B.



Hình 1.5.4. Tốc độ phát triển mầm phụ thuộc ΔT .

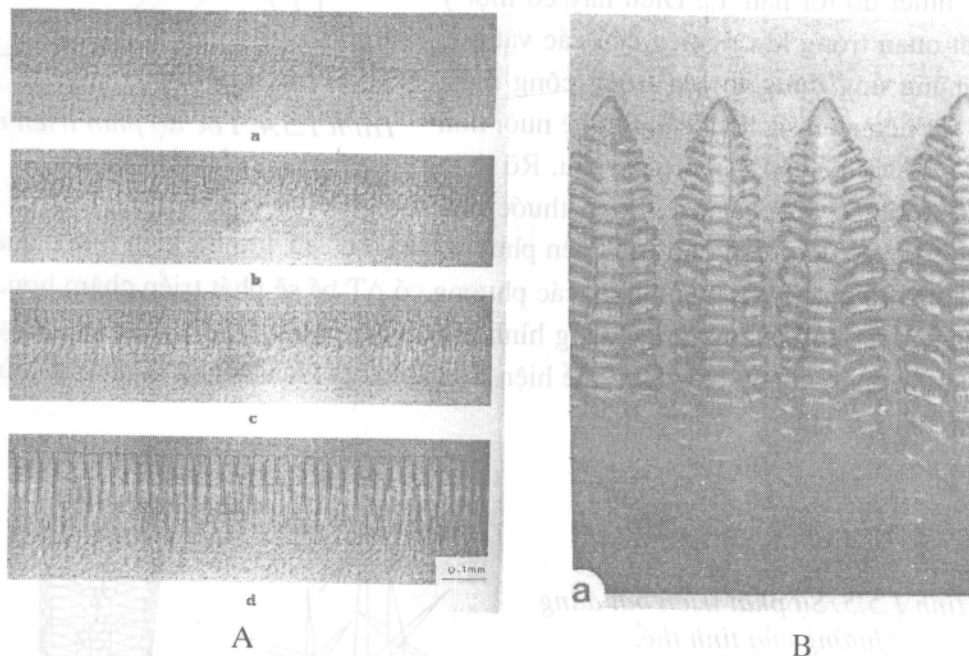
Hình 1.5.5. Sự phát triển bất đẳng hướng của tinh thể.

a/- Dạng nhánh cây;
b/- Kết cấu thỏi đúc.



Cũng do tính bất đẳng hướng khi kết tinh nên khi cắt thỏi đúc qua trục đối xứng hình 1.5.5b, ta thấy kích thước các hạt tinh thể có hình bấp ngọ, chiều phát triển của các tinh thể luôn luôn hướng từ thành vào tâm. Vì nhiệt độ ở giữa thỏi đúc bao giờ cũng cao hơn ở lớp vỏ ngoài, nên ΔT theo phương xuyên tâm bao giờ cũng lớn hơn so với các hướng khác, do đó tinh thể phát triển từ vách khuôn theo hướng xuyên tâm bao giờ cũng mạnh hơn so với các phương khác. Phần kim loại ở giữa thỏi đúc là phần được kết tinh cuối cùng, nhiệt toả ra theo mọi phương đều như nhau nên tốc độ phát triển theo các phương gần như nhau, vì vậy hạt có dạng cân đối. Ảnh 1.5.1A mô tả quá trình phát triển tinh thể dạng nhánh cây từ giai đoạn đầu đến giai đoạn cuối của một hợp kim. Ảnh 1.5.1B dạng cuối cùng của tinh thể đã được khuếch đại. Do quá trình phát triển các hạt tinh thể từ ngoài thành bình vào trong lõi, phần kim loại ở giữa được kết tinh cuối cùng nên các tạp chất phi kim loại, hoặc kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao hơn đều bị dồn

vào giữa hay các ranh giới hạt, nơi kết tinh cuối cùng, gây nên sự phân bố không đồng đều trong toàn thể tích vật kết tinh. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng thiên tích*, nó làm cho chất lượng của kim loại ở các vùng có nhiều tạp chất giảm một cách đáng kể. Để khắc phục hiện tượng thiên tích, trong quá trình kết tinh người ta dùng biện pháp khuấy đảo hoặc rung khuôn đúc để các tạp chất phân tán đều trong khắp thỏi kim loại. Tuy nhiên, hiện tượng thiên tích cũng được ứng dụng để làm sạch các tạp chất trong nhiều loại vật liệu dùng trong công nghệ vi điện tử mà ta sẽ đề cập đến trong chương 4.



Ảnh 1.5.1. Ảnh chụp tinh thể nhánh cây.
A- các giai đoạn phát triển, B- tinh thể ở giai đoạn cuối cùng.

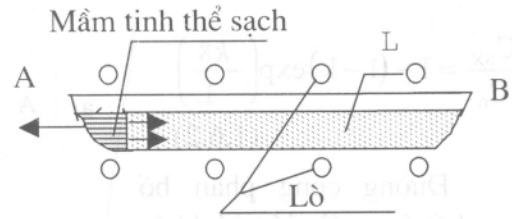
§1.6. Ứng dụng lý thuyết kết tinh

Dựa vào tính chất mỗi một kim loại có một nhiệt độ kết tinh xác định, ví dụ: thiếc $T_0(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$; chì $T_0(\text{Pb}) = 332^\circ\text{C}$; sắt $T_0(\text{Fe}) = 1450^\circ\text{C}$.v.v... và sự phát triển mầm tinh thể không đẳng hướng nên ta có thể ứng dụng các tính chất này để tinh luyện kim loại (làm sạch tạp chất), hoặc nuôi đơn tinh thể trong công nghệ vật liệu bán dẫn và vi điện tử. Sau đây sẽ giới thiệu sơ bộ một vài phương pháp thường gặp trong sản xuất công nghiệp.

1.6.1. Phương pháp công nghệ Bridgman - kết tinh dẫn hướng

Kim loại lỏng được đựng trong một thuyền bằng vật liệu khó nóng chảy hoặc có nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiều so với kim loại cần kết tinh, như: graphit, Al_2O_3 , v.v..., hình 1.6.1.

Trong quá trình kết tinh nhiệt độ của lò được duy trì xấp xỉ nhiệt độ nóng chảy T_0 của kim loại. Ở đầu A của thuyền người ta đặt một mẫu kim loại sạch để làm "mồi" và dịch chuyển thuyền từ từ ra khỏi lò nung về một phía theo chiều mũi tên, tốc độ dịch chuyển v của thuyền phải bé hơn hoặc bằng tốc độ phát triển mầm v , trong khi đó nhiệt độ được duy trì lò ở $T \approx T_0$. Các nguyên tử trong pha lỏng đến đầu vào bề mặt mầm kim loại và quá trình kết tinh diễn ra theo hướng từ A đến B. Trong quá trình kết tinh các tạp chất có nhiệt độ nóng chảy $T > T_0$ của kim loại đang kết tinh sẽ bị dồn về đầu B của thuyền. Sau khi kết tinh người ta cắt bỏ phần kết tinh cuối cùng có chứa nhiều tạp chất, rồi tiến hành lặp lại nhiều lần cho đến khi kim loại đạt độ sạch theo yêu cầu cho trước.



Hình 1.6.1. Sơ đồ tinh luyện theo phương pháp Bridgman.

Nếu gọi nồng độ tạp ban đầu là C_0 , nồng độ tạp trong pha rắn sau kết tinh là C_s , nồng độ tạp của pha lỏng trong quá trình kết tinh là C_L , nồng độ tạp của pha rắn đang kết tinh tại vị trí x là C_{sx} . Thì hàm phân bố tạp dọc theo thanh rắn đã kết tinh được mô tả bởi biểu thức sau:

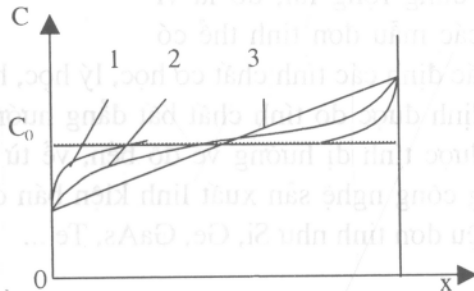
$$C_{sx} = C_0 k (1-x)^{k-1} \quad (1.6.1)$$

trong đó: $k = \frac{C_s}{C_L}$ là tỉ số nồng độ tạp trong pha rắn và pha lỏng.

Đồ thị phân bố tạp sau một lần kết tinh dẫn hướng dọc theo chiều dài thanh phụ thuộc vào chế độ khuấy trong quá trình kết tinh, được mô tả trên hình 1.6.2.

1.6.2. Phương pháp luyện vùng

Phương pháp này cũng giống như kết tinh dẫn hướng, chỉ khác nhau ở chỗ là khi luyện vùng người ta chỉ nung nóng chảy một vùng nhỏ trên thanh kim loại cần làm sạch, phần còn lại vẫn ở thể rắn và người ta dịch chuyển lò (hoặc thanh kim loại) về một phía với tốc độ xấp xỉ tốc độ phát triển mầm. Ví dụ thanh kim loại được dịch chuyển theo chiều mũi tên, hình.1.6.3a kim loại được kết tinh từ đầu A để dồn tạp chất về đầu B, khi đó tạp chất phân bố được mô tả bằng biểu thức sau:



Hình 1.6.2. Phân bố tạp chất trong thanh kim loại sau một lần kết tinh dẫn hướng:

- 1/ không khuấy;
- 2/ khuấy không liên tục;
- 3/ khuấy liên tục.

$$\frac{C_{sx}}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kx}{L}\right) \quad (1.6.2)$$

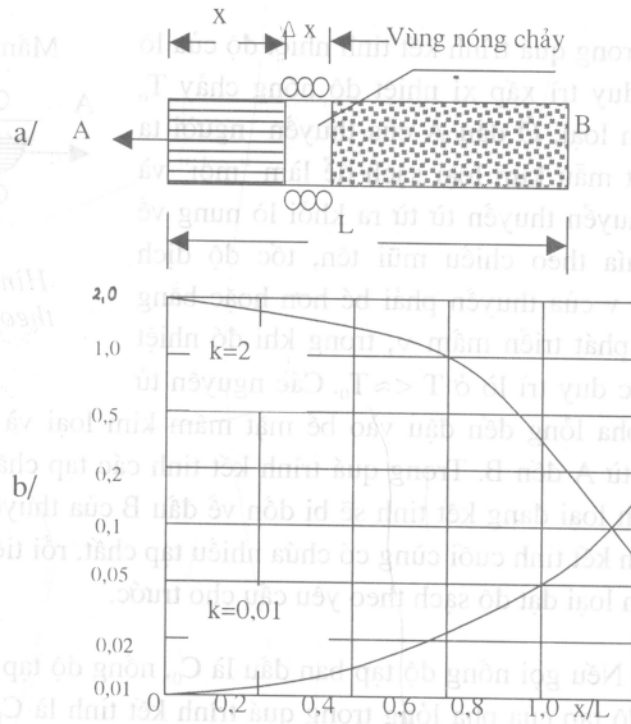
Đường cong phân bố tạp chất ứng với giá trị k khác nhau được mô tả trên hình 1.6.3b. Để đạt được độ sạch tạp chất theo yêu cầu người ta phải lặp lại quá trình nung như vậy nhiều lần. Phương pháp này cũng được ứng dụng trong công nghệ nuôi đơn tinh thể, ta sẽ nghiên cứu ở mục tiếp theo.

1.6.3. Nuôi đơn tinh thể

Vật liệu đơn tinh thể, (thường được gọi tắt là vật liệu đơn tinh), ngày càng được dùng rộng rãi, đó là vì trên các mẫu đơn tinh thể có thể xác định các tính chất cơ học, lý học, hoá học mà trên mẫu đa tinh thể không thể nào xác định được do tính chất bất đẳng hướng giữa các hạt. Dùng đơn tinh thể có thể nghiên cứu được tính dị hướng về độ bền, về từ tính, về khả năng phát xạ nhiệt điện tử v.v... Trong công nghệ sản xuất linh kiện bán dẫn và vi điện tử không thể vắng mặt các loại vật liệu đơn tinh như Si, Ge, GaAs, Te ...

Công nghệ sản xuất đơn tinh được thực hiện bằng nhiều cách: kết tụ từ thể khí; kết tinh từ dung dịch lỏng hoặc bằng cách sắp xếp lại các nguyên tử trong thể rắn. Ở đây ta chỉ đề cập đến việc ứng dụng lý thuyết kết tinh để chế tạo đơn tinh thể từ dung dịch lỏng, thường được gọi là nuôi đơn tinh thể. Muốn nhận được đơn tinh thể từ thể lỏng, về nguyên tắc ta phải khống chế việc tạo mầm, sao cho trong pha lỏng chỉ tồn tại **một mầm duy nhất** và chỉ cho mầm này lớn lên mà thôi. Sau đây sẽ giới thiệu các phương pháp công nghệ thường được sử dụng trong sản xuất công nghiệp.

1- Phương pháp Chalmes. Phương pháp này cũng giống cách luyện vùng hoặc kết tinh dẫn hướng. Đặc biệt quan trọng là tốc độ dịch chuyển lò phải đủ chậm, dưới 10mm/ph, tạo điều kiện cho tinh thể lớn từ một hoặc vài trung tâm kết tinh ban đầu. Nếu tốc độ dịch chuyển quá lớn, dễ tạo ra nhiều tinh thể trong thời kim loại làm cho tinh thể đang nuôi không kịp phát triển thành một đơn tinh duy nhất. Để bảo đảm chắc chắn nhận được đơn tinh thể có thể dùng các phương pháp sau:

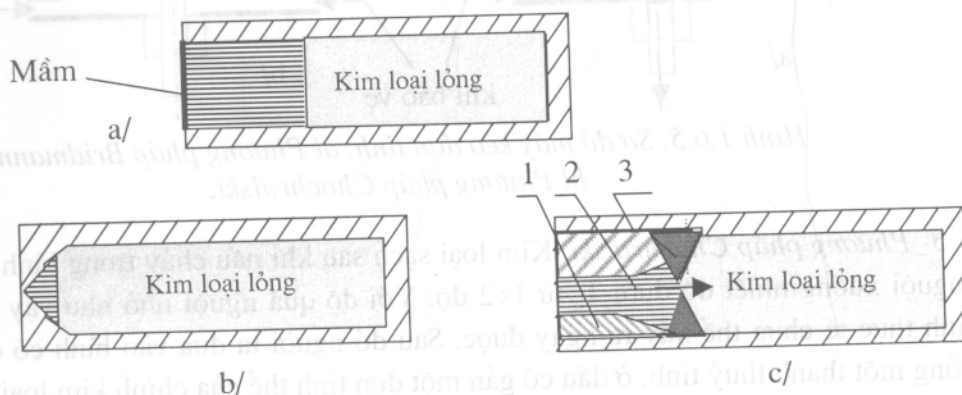


Hình 1.6.3. Sơ đồ mô tả phương pháp luyện vùng
a/ Thanh kim loại đang được luyện vùng,
b/ đường cong phân bố tạp sau một quá trình.

- Đặt vào bình chứa kim loại lỏng tinh khiết một đơn tinh thể "môi" cùng loại vật liệu đang nghiên cứu làm vai trò mầm không tự sinh, (hình 1.6.4a). Nhờ đó mà trong quá trình kết tinh "mầm môi" tiếp tục phát triển cho đến khi kết thúc, nên toàn bộ thỏi kim loại chỉ là một đơn tinh.

- Dùng bình chứa kim loại lỏng có góc nhọn ở đáy (hình 1.6.4b). Khi làm nguội kim loại ở mũi nhọn được kết tinh trước coi như kết tinh từ một "điểm", tức là chỉ cho một mầm được lớn lên. Nếu chọn đúng điều kiện kết tinh thì quá trình kết tinh chỉ xảy ra trên một mầm duy nhất, do đó toàn bộ khối kim loại sau khi kết tinh sẽ cho một đơn tinh.

- Dùng bình có tường chắn hình 1.6.4c. Ở đây đáy bình có dạng phẳng nên khi làm nguội có thể có nhiều tâm mầm đồng thời được sinh ra. Ví dụ các mầm 1,2,3.



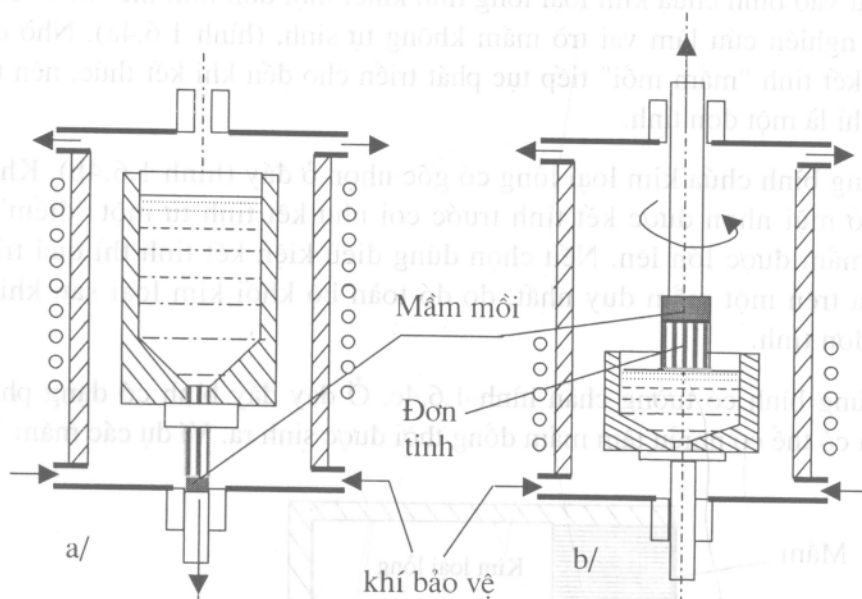
Hình 1.6.4. Sơ đồ nuôi tinh thể. a/ Có đơn tinh mầm môi; b/ Kết tinh từ mũi nhọn; c/ Chỉ cho một tinh thể đi qua tường chắn.

Tất nhiên do định hướng ban đầu của chúng khác nhau nên hướng phát triển của các mầm này không giống nhau, trong số đó chỉ có một vài tinh thể có khả năng lớn lên tiếp tục theo chiều dọc của bình.

Tường chắn có tác dụng chỉ cho mầm (2) phát triển sang bên phải của thành ngăn để tiếp tục phát triển thành đơn tinh duy nhất, còn các tinh thể khác đều bị chặn lại. Sau khi kết tinh xong ta chỉ còn một đơn tinh duy nhất

2- Phương pháp Bridgman. Về nguyên lý thì phương pháp này cũng giống phương pháp Chalmes, chỉ khác là bình chứa kim loại lỏng được đặt theo phương thẳng đứng. Mầm môi được gắn trên đầu của một thanh thạch anh hình trụ đặt ở đáy bình hình 1.6.5a. Que thạch anh được kéo từ từ xuống phía dưới với tốc độ xấp xỉ bằng tốc độ phát triển mầm.

Phương pháp này cho phép nhận được thỏi đơn tinh thể có tiết diện đều và bằng kích thước lỗ đáy, nên khi thực hiện các nguyên công định hình ở các công đoạn tiếp theo, như cưa cắt thành từng phiến mỏng, sẽ không cần cắt gọt chung quanh.



Hình 1.6.5. Sơ đồ máy kéo đơn tinh. a/ Phương pháp Bridgmann; b/ Phương pháp Chochralski.

3- Phương pháp Chochralski. Kim loại sạch sau khi nấu chảy trong bình, người ta làm nguội xuống nhiệt độ dưới T_0 từ 1÷2 độ. Với độ quá nguội nhỏ như vậy quá trình kết tinh thực tế chưa thể xảy ra ngay được. Sau đó người ta đưa vào bình có chứa kim loại lỏng một thanh thủy tinh, ở đầu có gắn một đơn tinh thể của chính kim loại cần nuôi đơn tinh để làm mầm "môi", (đóng vai trò mầm không tự sinh), hình 1.6.5b. Những đầu có gắn mầm môi vào kim loại lỏng giữ ở nhiệt độ này trong một thời gian để cho mầm môi bắt đầu nóng chảy, các nguyên tử bám được lên bề mặt mầm môi, rồi kéo từ từ thanh thạch anh lên phía trên với tốc độ xấp xỉ tốc độ phát triển mầm. Như vậy tinh thể sẽ tiếp tục phát triển theo phương thẳng đứng, thành một thỏi đơn tinh hình trụ với chiều dài có thể đạt tới 1,0 - 1,5m, và đường kính có thể đạt tới 150, 250 thậm chí đến 300mm. Phương pháp này còn gọi là phương pháp kéo đơn tinh thể từ thể lỏng. Tốc độ nâng thanh thạch anh phải bé hơn tốc độ phát triển của tinh thể, nếu lớn hơn tinh thể sẽ bị đứt, và trong thời kim loại sẽ có nhiều đơn tinh. Trên cơ sở phương pháp này, người ta có thể xác định được tốc độ phát triển dài của tinh thể của một kim loại nào đó, nhưng phải thực hiện ở độ quá nguội rất bé và đảm bảo duy trì nhiệt độ và tốc độ kéo không thay đổi. Ưu điểm của phương pháp này là vùng kết tinh không tiếp xúc với thành bình chứa, do đó sự co giãn kim loại của bình chứa không làm ảnh hưởng đến sự phát triển của tinh thể. Tuy nhiên cũng có một nhược điểm là tiết diện của sản phẩm không đều trong suốt chiều dài của thỏi kim loại đơn tinh. Do đó trước khi cắt thành phiến phải gia công gọt bỏ một phần lớp vỏ mặt ngoài để thành hình trụ đúng theo kích thước chuẩn. Vì vậy nên gây lãng phí một phần vật liệu siêu sạch. Vấn đề này sẽ được đề cập trong chương 4.

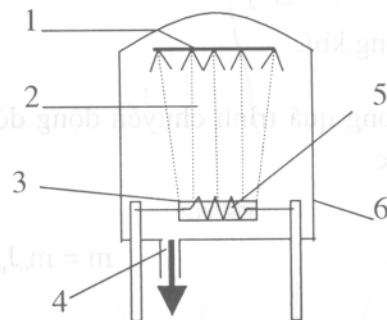
B - KẾT TINH TỪ THỂ KHÍ

§1.7. Các thông số đặc trưng cho quá trình kết tinh từ thể khí

1.7.1. Quá trình bốc hơi của kim loại

Trong công nghệ chế tạo màng mỏng của các kim loại người ta thường dùng phương pháp kết tinh từ thể khí. Có nhiều phương pháp để tạo ra các dòng khí như: nung bằng điện trở, bằng chùm tia điện tử, chùm ion v.v.... Trong mục này ta không nghiên cứu sâu vào quá trình bốc hơi của kim loại, mà chỉ quan tâm đến quá trình kết tinh từ thể khí mà thôi. Vì các thông số đặc trưng cho dòng khí có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình kết tinh cũng như các tính chất vật lý của màng mỏng, nên ở đây ta chỉ đưa ra những thông số vật lý của dòng hơi được nung chảy và bốc hơi của kim loại bằng phương pháp điện trở, như được mô tả trên hình 1.7.1.

Vật liệu cần bốc hơi được cho vào thuyền 3, thuyền được treo vào sợi đốt 5. Chuông 6 được hút chân không qua cửa có mũi tên đến áp suất $p \leq 10^{-8}$ mmHg, sau đó dây đốt được nung nóng làm cho kim loại nóng chảy và bốc hơi, tạo các dòng hơi bay về mọi phía. Luồng hơi kim loại 2 bay về phía đế 1 và kết tinh trên mặt đế.



Hình 1.7.1. Sơ đồ hệ thiết bị bốc hơi kim loại trong chân không:

- 1- đế, 2- dòng hơi, 3- thuyền bốc hơi,
- 4- cửa hút chân không,
- 5- sợi đốt điện trở,
- 6- chuông chân không.

Theo lý thuyết của Gersen thì các nguyên tử muốn bốc hơi phải có năng lượng lớn hơn hoặc bằng công thoát U để thoát khỏi bề mặt của pha lỏng. Giả sử mật độ dòng khí thoát khỏi pha lỏng là J_u thì nó được mô tả bằng biểu thức sau:

$$J_u = p_c (2\pi m_0 kT)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.7.1)$$

trong đó, p_c - áp suất cân bằng trên bề mặt pha lỏng ở nhiệt độ T ;

kT - năng lượng bốc hơi của các nguyên tử ở trạng thái khí;

m_0 - khối lượng nguyên tử.

Để tổng quát hơn Langmuir và Knudsen đưa thêm hệ số điều chỉnh α_u vào phương trình, do đó (1.7.1) có dạng sau:

$$J_u = \alpha_u p_c (2\pi m_0 kT)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.7.2)$$

α_u có giá trị từ $1 \div 10^{-6}$, đối với khí bốc hơi từ thể lỏng $\alpha_u=1$, khi đó biểu thức (1.7.2) có dạng sau:

$$J_u = \alpha_u p_c (2\pi m_0 kT)^{-\frac{1}{2}} = n_l v_L \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (1.7.3)$$

trong đó, n_l - số nguyên tử trong một đơn vị thể tích pha lỏng có năng lượng hoạt U ;

v_L - Tần số dao động của nguyên tử trong pha lỏng,

$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ - xác suất để nguyên tử có công thoát U khỏi bề mặt pha lỏng tạo thành dòng khí.

Trong quá trình chuyển động dòng khí mang theo khối lượng m , được tính bằng công thức

$$m = m_0 J_u = 5,84 \cdot 10^{-2} \alpha_u p_c \left(\frac{m_u}{T_u}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7.4)$$

trong đó: m_u - khối lượng của dòng khí khi thoát khỏi pha lỏng;

T_u - nhiệt độ bốc hơi.

1.7.2. Quá trình vận chuyển các phân tử khí từ bề mặt bốc hơi tới đế

Sau khi tách khỏi bề mặt pha lỏng, nguyên tử có động năng ban đầu khá lớn nên chúng có thể bay thẳng về mọi hướng. Tuy nhiên trên đường đi chúng bị cản trở bởi các chương ngại vật như: chúng tự va chạm vào nhau hoặc va chạm với các phân tử khí dư trong bình. Theo lý thuyết động học ta có thể mô tả số lần va chạm của nguyên tử trên đường đi trong một đơn vị thời gian bằng biểu thức sau

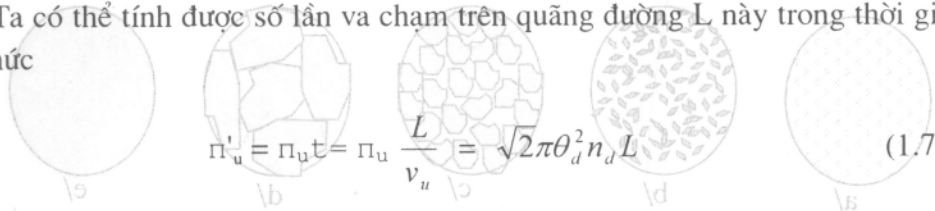
$$\Pi_u = \sqrt{2} \pi \theta_d^2 v_u n_d L \quad (1.7.5)$$

trong đó: θ_d - bán kính hiệu dụng của nguyên tử trên đường đi;

v_u - vận tốc của nguyên tử;

n_u - mật độ khí dư;
L- khoảng cách từ bề mặt pha lỏng đến đế.

Ta có thể tính được số lần va chạm trên quãng đường L này trong thời gian t bằng biểu thức



$$\Pi'_u = \Pi_u t = \Pi_u \frac{L}{v_u} = \sqrt{2} \pi \theta_d^2 n_d L \quad (1.7.6)$$

Bảng 1.7.1 cho thấy rõ ảnh hưởng của áp suất khí dư đến số lần va chạm của nguyên tử trên đường đi từ bề mặt pha lỏng đến đế.

Bảng 7.1.1

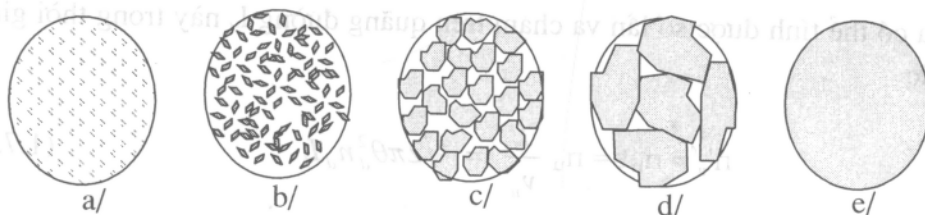
Áp suất khí dư mmHg	Quãng đường tự do λ (cm)	Số lần va chạm $(\text{cm}^3)^{-1}$	Mật độ nguyên tử nt/cm^3	Số lần va chạm trên đường đi 20cm	Thời gian sống trên mặt đế (s)	Độ chân không
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{19}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	thấp
10^{-5}	$5 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	trung bình
10^{-8}	$5 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^8$		$1,9 \cdot 10^2$	cao

§1.8. Sự hình thành màng mỏng theo thuyết thống kê tạo mầm tới hạn

1.8.1. Giả thuyết

Sau khi thoát khỏi bề mặt pha lỏng, các nguyên tử có động năng ban đầu rất lớn, bay về mọi hướng. Những nguyên tử bay về mặt đế với những vận tốc khác nhau tùy thuộc vào động năng ban đầu. Khi đập lên mặt đế chúng có thể bật trở lại (tái bốc hơi), hoặc dính bám vào mặt đế và dịch chuyển trên mặt đế như một pha lỏng (tức thời) để liên kết lại với nhau thành từng nhóm nguyên tử, giống như những giọt hơi nước li ti ngưng tụ trên mặt kính khi ta thổi hơi vào một tấm kính lạnh, hình 1.7.1. Do động năng ban đầu của các nguyên tử khác nhau, nên những nguyên tử có động năng ban đầu bé thì liên kết ngay với nguyên tử đế khi vừa tiếp xúc và bám chắc ở đế. Nguyên tử nào có động năng ban đầu lớn hơn thì dịch chuyển thêm một đoạn rồi dừng lại, chúng tạo thành những tâm mầm đầu tiên, có mật độ n_u hình 1.8.1a. Số nguyên tử bay đến sau đậu tiếp vào các tâm mầm vừa được hình thành và lập thành các nhóm từ 2-3 nguyên tử, đến lượt chính các nhóm nguyên tử này trở thành những trung tâm lõi kéo thêm các nguyên tử đến sau, đậu gần nó nhất để liên kết với nhau thành một tập hợp con gồm i nguyên tử ($i=1,2,3,\dots$), hình 1.8.1b. Và cứ tiếp tục như vậy, hàng loạt nhóm con đồng thời được

hình thành trên mặt đế. Các nhóm con tiếp tục được bổ sung bởi các nguyên tử bay đến sau và lớn dần lên. Giai đoạn tiếp theo, những tập hợp con gần sát nhau, lại liên kết với nhau thành một tập hợp nhóm có kích thước lớn hơn, hình 1.8.1c.



Hình 1.8.1. Quá trình kết tinh từ thể khí:

a- các nguyên tử đầu tiên đậu vào đế, có mật độ n_0 ; b- một số nguyên tử đến sau liên kết với nguyên tử ban đầu tạo thành các tập hợp con; c- các tập hợp con liên kết với nhau thành những tập hợp lớn hơn; d- các tập hợp lớn liên kết với nhau tạo thành các "đảo" và "thung lũng"; e- màng mỏng, ở cuối giai đoạn kết tinh.

Đến một lúc nào đó các nhóm kích thước lớn lại liên kết với nhau tạo thành một mạng lưới "đảo" và "thung lũng" phủ đều khắp trên mặt đế, hình 1.8.1d. Xét về mặt năng lượng thì ta thấy tại các đỉnh "đảo" năng lượng lớn hơn ở "thung lũng" nên các nguyên tử nào mới đến đậu trên đỉnh đảo sẽ không ổn định và bị kéo xuống thung lũng, vì ở đó có thế năng cực tiểu. Nhờ đó mà các "thung lũng" dần được lấp đầy cho đến khi các nguyên tử san bằng các thung lũng, phủ kín tạo thành một màng mỏng liên tục trên toàn mặt đế, hình 1.8.1e.

Từ cách lập luận trên ta có thể đưa ra các giả thuyết sau:

1- Các tập hợp con ban đầu ở trạng thái giả cân bằng động học, chúng có số lượng nguyên tử khác nhau và có định hướng khác nhau.

2- Mỗi nguyên tử có năng lượng tự do E_i nhưng khi có i nguyên tử liên kết với nhau thành một tập hợp con gồm i nguyên tử, thì năng lượng của tập hợp con này là $E_i < iE_1$ (liên kết bền vững) và biến thiên năng lượng $\Delta E = iE_1 - E_i$ được gọi là năng lượng hoạt để hình thành một tập hợp con i nguyên tử.

3- Khi tập hợp tăng thêm một nguyên tử mới thì năng lượng của tập hợp sẽ tăng lên một lượng không đổi.

Những giả thuyết trên được dùng để mô tả quá trình hình thành màng mỏng trên mặt đế. Ứng dụng lý thuyết thống kê người ta thiết lập được phương trình vận tốc phát triển mầm hai chiều kết tinh từ pha khí như sau:

1.8.2. Tính số nguyên tử của mầm tới hạn N_{ic}

Sau đây ta dùng phương pháp tổng thống kê để tính số nguyên tử trong một mầm tới hạn N_{ic} .

1- Giả sử trong một tập hợp con ban đầu có i nguyên tử, năng lượng của tập hợp là E_i thì tổng thống kê của tập hợp này có thể biểu diễn bằng:

$$Z_i = n_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1.8.1)$$

trong đó: n_0 - mật độ nguyên tử ban đầu trên mặt đế ;

k - hằng số Boltzmann;

T - nhiệt độ tuyệt đối ;

$\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ - xác suất để số nguyên tử có năng lượng E_i trở thành tập hợp con ở nhiệt độ T .

2- Tổng thống kê của N_i tập hợp con, và mỗi tập hợp con có i nguyên tử là

$$Z_i = \frac{[n_0 \exp(-\frac{E_i}{kT})]^{N_i}}{N_i!} \quad (1.8.2)$$

3- Giả sử trong một tập hợp lớn có N_i tập hợp con, trong đó nhiều tập hợp con khác nhau lại có số nguyên tử i giống nhau thì ta có thể phân chia chúng thành từng nhóm nhỏ có số nguyên tử như nhau:

Ví dụ, trong tổng N_i tập hợp có:

N_1 tập hợp con chứa $i = 1$ nguyên tử

N_2 tập hợp con chứa $i = 2$ nguyên tử

N_3 tập hợp con chứa $i = 3$ nguyên tử

.....

N_N tập hợp con chứa $i = N$ nguyên tử

Và tổng thống kê của tất cả các tập hợp trên đây sẽ là:

$$Z_{N_i} = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{\left[n_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)\right]^{N_i}}{N_i!} \quad (1.8.3)$$

trong đó, Π ký hiệu tích số.

4- Tổng thống kê của hệ gồm tất cả các tập hợp (1.8.3) là:

$$Z = \sum_i \prod_l Z_{N_l} = \sum_i Z_{N_i} = \sum_i \prod_l \frac{[n_0 \exp(-\frac{E_l}{kT})]^{N_l}}{N_l!} \quad (1.8.4)$$

Hàm tổng thống kê (1.8.4) có phân bố xác suất lớn nhất ứng với giá trị cực đại khi $N_l = N_{lc}$. Vì vậy ta có thể xác định cực trị của hàm Z , bằng cách lấy đạo hàm bậc nhất của Z đối với N_l và cho bằng không: $\frac{\partial Z}{\partial N_l} = 0$ ta sẽ rút ra được tốc độ sinh mầm tới hạn N_{lc}

$$\ln n_0 - \frac{E_l}{kT} - \ln N_{lc} + i \ln C_l = 0 \quad (1.8.5)$$

trong đó: C_l là hằng số Lagrange, từ (1.8.5) rút ra

$$N_{lc} = [n_0 \exp(-\frac{E_l}{kT}) C_l^i] \quad (1.8.6)$$

Ta biết rằng:

$$\sum_i i N_{lc} = N = \text{số nguyên tử của cả hệ} \quad (1.8.7)$$

Thay (1.8.6) vào (1.8.7) ta được

$$\sum_i i N_{lc} = \sum_i i [n_0 \exp(-\frac{E_l}{kT}) C_l^i] = N \quad (1.8.8)$$

Công thức này rút ra từ điều kiện bất kỳ nên nó cũng đúng cho cả $N = N_l = 1$, tức là mỗi tập hợp con chỉ có $i = 1$ nguyên tử đứng riêng biệt trên đế. Khi đó (1.8.8) trở thành

$$n_0 \exp(-\frac{E_1}{kT}) C_1^1 = N_1 \quad (1.8.9)$$

Từ (1.8.9) ta rút ra

$$C_1^1 = \frac{N_1}{n_0} \exp(\frac{E_1}{kT}) \quad (1.8.10)$$

Nếu trong một tập hợp con có i nguyên tử thì hằng số Lagrange sẽ là

$$C_i = \left(\frac{N_i}{n_0} \right)^i \exp\left(\frac{iE_i}{kT}\right) \quad (1.8.11)$$

Thay (1.8.11) vào (1.8.6) ta được:

$$N_{ic} = n_0 \left(\frac{N_i}{n_0} \right)^i \exp\left(-\frac{E_i - iE_1}{kT}\right) \quad (1.8.12)$$

Phương trình (1.8.12) chính là tốc độ sinh mầm tới hạn có chứa i nguyên tử. Từ đó ta có thể tính được vận tốc phát triển mầm ν (số nguyên tử mầm tới hạn N_{ic} nhận thêm trong một đơn vị thời gian) là,

$$\nu = N_{ic} f_c \quad (1.8.13)$$

trong đó f_c là tần số kết hợp.

1.8.3. Tính tần số kết hợp f_c

Cũng từ việc lập luận hiện tượng kết tụ trong quá trình liên kết các nguyên tử trên mặt đế như đã nêu ở trên ta có thể thiết lập biểu thức tính tần số kết hợp như sau:

$$f_c = n_a V_{KT} S_z \quad (1.8.14)$$

trong đó: n_a - mật độ nguyên tử hấp thụ trên mặt đế hình 1.8.1a, về ý nghĩa thì n_a là N_1 trong biểu thức (1.8.9) nên có thể xác định N_1 bằng biểu thức:

$$N_1 = \nu_a^{-1} J_a \exp\left(\frac{w_a}{kT}\right) \quad (1.8.15)$$

ở đây: ν_a - tần số dao động của nguyên tử hấp thụ trên mặt đế;

J_a - mật độ dòng nguyên tử bay đến mặt đế:

$$J_a = \alpha_a J_u \frac{\cos \varphi}{R^2} \quad (1.8.16)$$

trong đó: α_a - hệ số hấp thụ của mặt đế;

φ - góc lệch của dòng nguyên tử so với pháp tuyến mặt đế;

R- khoảng cách từ mặt đế đến bề mặt chất lỏng bốc hơi;

w_a - năng lượng hấp thụ trên mặt đế;

V_{KT} - tốc độ di chuyển của nguyên tử khuếch tán trên mặt đế, được xác định bằng biểu thức:

$$V_{KT} = \Delta V_a \exp\left(-\frac{V_a}{kT}\right) \quad (1.8.17)$$

trong đó: V_a là năng lượng kích hoạt tái bốc hơi;

ΔV - hệ số tốc độ;

S_z - (1.8.14) diện tích bắt (nguyên tử trong phạm vi này sẽ bị lôi kéo vào tập hợp) và nó được xác định bởi công thức:

$$S_z = a_n \sqrt{i} \quad (1.8.18)$$

trong đó: a_n là khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử liền kề với mầm tới hạn N_{ic} đang xét. Thay các biểu thức (1.8.18), (1.8.17) và (1.8. 9) vào (1.8.14), sau đó thay và (1.8.14) vào (1.8.13) ta tìm được tốc độ phát triển mầm trên cơ sở mầm tới hạn là:

$$\nu = n_0 a_n^2 \sqrt{i} \left(\frac{J_a}{\nu_0 \nu_a}\right)^i J_a \exp\left[\frac{\Delta E + (i+1)w_a - V_a}{kT}\right] \quad (1.8.19)$$

Thật vậy, khi cho $i = 1, 2, 3, \dots$ ta xác định được tốc độ phát triển mầm có cấu tạo từ 1,2,3...nguyên tử. Khi cho: $N = N_1$ ta nhận được tốc độ phát triển mầm có 1 nguyên tử; cho $N = N_2$ - tốc độ phát triển mầm có 2 nguyên tử; và cho $N = N_3$ tốc độ phát triển mầm có 3 nguyên tử v.v... Và khi thay các giá trị $i = 1, i = 2, i = 3, \dots$ vào (1.8.19) ta nhận được các phương trình tốc độ phát triển mầm tương ứng:

- Tốc độ phát triển mầm 1 nguyên tử ,

$$\nu_1 = J_a a^2 n_0 \left(\frac{J_a}{\nu_a n_0}\right) \exp\left[\frac{\Delta E_1 + 2w_a - V_a}{kT_1}\right] \quad (a)$$

- Tốc độ phát triển mầm 2 nguyên tử ,

$$\nu_2 = J_a a^2 n_0 \sqrt{2} \left(\frac{J_a}{\nu_a n_0}\right)^2 \exp\left[\frac{\Delta E_2 + 3w_a - V_a}{kT_2}\right] \quad (b)$$

- Tốc độ phát triển mầm 3 nguyên tử ,

$$\nu_3 = J_a a^2 n_0 \sqrt{3} \left(\frac{J_a}{\nu_a n_0}\right)^3 \exp\left[\frac{\Delta E_3 + 4w_a - V_a}{kT_3}\right] \quad (c)$$

Từ các biểu thức (a) (b) (c) ta thấy rằng khi trên mặt đế có cùng mật độ nguyên tử n_a , với cùng mật độ dòng hấp thụ nguyên tử J_a , bằng cách thay đổi nhiệt độ đế ta có thể tạo ra được các mầm có những định hướng tinh thể khác nhau. Ví dụ: khi cho $\nu_2 = \nu_3$ ta rút ra được nhiệt độ $T_{2,3}$, Khi để giữ ở nhiệt độ này mầm tinh thể sẽ có 2 hay 3 nguyên tử. Cũng làm như thế, cho $\nu_1 = \nu_2$, ta sẽ xác định được $T_{1,2}$, mầm tinh thể sẽ có 1 hoặc 2 nguyên tử, và v.v... Khi đó ta có:

$$T_{1,2} \approx -\frac{w_a + (\Delta E_2 - \Delta E_1)}{k \ln\left[\left(\frac{J_a}{V_a n_a}\right) \sqrt{2}\right]}$$

$$T_{2,3} \approx -\frac{w_a + (\Delta E_3 - \Delta E_2)}{k \ln\left[\left(\frac{J_a}{V_a n_a}\right) \sqrt{\frac{3}{2}}\right]}$$

Ví dụ, để có mầm tới hạn là 2 nguyên tử trong quá trình kết tinh ta phải duy trì nhiệt độ đế ở $T \geq T_{1,2}$ sẽ nhận được màng có định hướng tinh thể [100], mạng lập phương đơn giản; để mầm tới hạn có 3 nguyên tử trong quá trình kết tinh ta phải duy trì nhiệt độ đế $T \geq T_{2,3}$, sẽ nhận được màng có định hướng [111], *mạng lập phương tâm mặt*; muốn có mầm tới hạn có 4 nguyên tử trong quá trình kết tinh ta phải duy trì nhiệt độ đế ở $T \geq T_{3,4}$, sẽ nhận được màng có định hướng [110], *mạng lập phương tâm khối* v.v...

Chương 2

GIẢN ĐỒ PHA CỦA HỢP KIM 2 NGUYÊN

S2.1. Khái niệm chung

Khi nghiên cứu sự kết tinh của kim loại nguyên chất, ta thấy đối với mỗi kim loại sự kết tinh chỉ xảy ra ở một nhiệt độ xác định T_0 . Tuy nhiên, với một hỗn hợp hai hay nhiều nguyên tố thì nhiệt độ kết tinh sẽ thay đổi tùy thuộc vào hàm lượng của các nguyên tố tham gia vào hỗn hợp, từ đó các tính chất: vật lý, cơ học, hoá học của hỗn hợp này cũng thay đổi theo. Ta gọi hỗn hợp của hai hay nhiều nguyên tố là hợp kim. Như vậy, đối với một kim loại xác định khi thay đổi thành phần của hỗn hợp ta có thể tạo ra rất nhiều hợp kim khác nhau, do đó ta cũng nhận được vô vàn các tính chất cơ, lý hoá khác nhau. Để quan sát một cách tổng quát đối với một loại hợp kim nào đó, người ta thường dùng phương pháp nghiên cứu giản đồ pha hay còn gọi là giản đồ trạng thái. Đó chính là mục đích nghiên cứu của chương này.

2.1.1 Những khái niệm và định nghĩa

Để nghiên cứu quá trình hình thành một hợp kim người ta đưa ra các khái niệm và định nghĩa sau:

1. Pha: Là những phần đồng nhất tồn tại trong một hợp kim:

Có cùng thành phần hoá học;

Có cùng loại cấu trúc tinh thể;

Cùng trạng thái năng lượng;

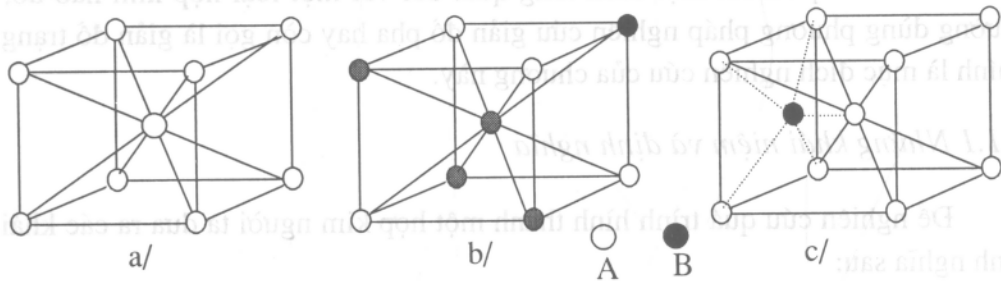
Có bề mặt phân chia biên giới.

2. Hệ: Trong một hợp kim có thể có nhiều pha, tập hợp tất cả các pha có mặt trong hợp kim gọi là hệ. Khi hệ ở trạng thái cân bằng thì chúng có tính chất thuận nghịch.

3. Nguyên : Nguyên là một khái niệm rất tương đối. Những nguyên tố hay phân tử nhỏ nhất trong hệ (như nguyên tử, phân tử, hoặc hợp chất hoá học,...) tồn tại độc lập trong một hệ đều được gọi là nguyên. Chúng có thể tạo ra được tất cả các pha trong hệ.

Số lượng nguyên trong mỗi pha khác nhau là khác nhau, dẫn tới các pha sẽ khác nhau về thành phần hoá học. Ví dụ: với hợp kim sắt-carbon (Fe-C) gồm 2 nguyên tố: là Fe và C; còn nước thì được cấu tạo bởi các phân tử H_2O , ở đây phân tử nước H_2O cũng là một nguyên. Trong hợp kim thép cacbon có tồn tại Fe_3C , Mg_2O , NiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_5 ,... , các hợp chất hoá học bền vững này cũng được gọi là nguyên.

4. *Dung dịch và mức độ hoà tan*: Trong quá trình kết tinh của hợp kim từ thể lỏng, tùy vào nhiệt độ mà hợp kim có thể tồn tại ở trạng thái lỏng hoặc trạng thái rắn. Trạng thái lỏng hay rắn cũng đều được tạo nên bởi nhiều nguyên nên hình thành khái niệm dung dịch. Khi hợp kim ở trạng thái rắn được gọi là *dung dịch rắn*, còn khi nó tồn tại ở trạng thái lỏng được gọi là *dung dịch lỏng*. Người ta định nghĩa dung dịch là *một hỗn hợp đồng nhất được hoà tan bởi nhiều thành phần ở trạng thái rắn, hoặc lỏng*. Trong một dung dịch gồm hai nguyên A và B, khi các nguyên hoà tan vào nhau với mọi thành phần, từ 0% nguyên B đến 100% nguyên B thì được gọi là *hoà tan vô hạn*. Khi các nguyên hoà tan chỉ đến một tỉ lệ xác định nào đó thì đạt đến trạng thái bão hoà, nên được gọi là *hoà tan có hạn*. Mức độ hoà tan cao hay thấp còn tùy thuộc vào nhiệt độ và trạng thái của dung dịch. Một dung dịch có thể hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng nhưng chỉ hoà tan có hạn ở trạng thái rắn. Do đặc điểm một hợp kim là có cấu trúc mạng tinh thể, nên trong trạng thái rắn lại hình thành thêm các khái niệm riêng sau đây.



Hình 2.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm khối:

a/- mạng dung môi; b/- mạng dung dịch rắn thay thế;

c/- mạng dung dịch rắn xen kẽ;

A- nguyên tử chất dung môi; B- nguyên tử chất hoà tan.

+ Khi cho chất hoà tan vào dung môi, các nguyên tử của chất hoà tan thay thế các nguyên tử ở các vị trí của nút mạng tinh thể của chất dung môi, được gọi là *dung dịch rắn thay thế*, hình 2.1.1b.

+ Các nguyên tử của chất hoà tan nằm xen kẽ ở các vị trí giữa các nút mạng tinh thể của chất dung môi, được gọi là *dung dịch rắn xen kẽ*, hình 2.1.1c.

+ Các hợp chất hoá học có thành phần xác định, có cấu trúc mạng khác với mạng chất dung môi và chất hoà tan, tồn tại trong hợp kim và ổn định trong một khoảng nhiệt độ nhất định được gọi là *hợp chất hoá học*. Ví dụ, hợp chất hoá học Fe_3C , Al_2O_3 , Fe_3O_5 , v.v...

5. *Bậc tự do*: Là thông số đặc trưng cho sự thay đổi về số lượng của một nguyên nào đó trong các pha mà không làm thay đổi sự cân bằng của hệ cho trước. Ví dụ: nước tồn tại một pha lỏng trong khoảng nhiệt độ $0 < T < 100^{\circ}\text{C}$, khi ta thay đổi nhiệt độ trong khoảng này nước vẫn ở trạng thái lỏng. Ta gọi hệ này có bậc tự do bằng 1 (thông số bậc tự do ở đây là nhiệt độ), vì ta có thể thay đổi được thông số nhiệt độ của nước từ $T > 0^{\circ}\text{C}$ đến 99°C mà hệ vẫn tồn tại ở trạng thái pha lỏng ban đầu. Tương tự, ở khoảng nhiệt độ $T < 0^{\circ}\text{C}$ nước ở thể rắn (nước đá), nếu thay đổi nhiệt độ $T < 0^{\circ}\text{C}$ thì hệ vẫn tồn tại ở trạng thái rắn ban đầu, nên bậc tự do cũng bằng 1. Nhưng khi duy trì nước ở nhiệt độ $T = 0^{\circ}\text{C}$, khi đó hệ tồn tại ở trạng thái hai pha: đá (pha rắn) và nước (pha lỏng). Trong trường hợp này ta không thể thay đổi được thông số nhiệt độ (nên trong trường hợp này hệ có bậc tự do bằng không). Vì không thể thay đổi được thông số nhiệt độ, nếu thay đổi nhiệt độ $T > 0^{\circ}\text{C}$ hoặc $T < 0^{\circ}\text{C}$ đều dẫn tới biến mất pha rắn hoặc pha lỏng, làm cho hệ thay đổi trạng thái cân bằng ban đầu là hai pha. Việc xác định số bậc tự do của một hệ gồm nhiều nguyên, cấu tạo bởi nhiều pha sẽ phức tạp hơn nhiều. Trong các trường hợp đó ta phải dùng đến một quy tắc gọi là *quy tắc Gibbs*. (J. Willard Gibbs, thế kỷ thứ 19) cho dưới đây.

Nếu gọi B là số bậc tự do của một hệ gồm f pha được cấu tạo bởi N nguyên, thì Gibbs đã chứng minh số bậc tự do của hệ được xác định bằng biểu thức

$$B = N - f + 1 \quad (2.1.1)$$

Để nghiệm lại công thức này ta trở lại ví dụ nước ở trên. Thành phần cấu tạo nước là 1 nguyên H_2O : $N = 1$; khi $T > 0$, nước có một pha lỏng: $f = 1$. thay N và f vào (2.1.1) ta có $B = 1$, nên ta có thể thay đổi nhiệt độ nhưng hệ vẫn ở trạng thái cân bằng một pha. Khi giữ hệ ở nhiệt độ $T = 0^{\circ}\text{C}$, số nguyên vẫn là $N = 1$, nhưng khi đó hệ sẽ tồn tại hai pha: $f = 2$, thay các giá trị này vào (2.1.1) ta nhận được $B = 0$. Bậc tự do bằng không có nghĩa là không thể thay đổi được bất cứ một thông số nào.

2.1.2. Thiết lập quy tắc Gibbs

Quy tắc Gibbs (2.1.1) được thành lập như sau:

a- Xác định số biến số: giả thiết rằng trong một hệ cân bằng gồm N nguyên, có thể tạo ra được f pha, trong mỗi pha đều có mặt của tất cả N nguyên. Nếu gọi thành phần của nguyên thứ i trong pha thứ j là x_i^j , trong đó, $x_i^j = \frac{m_i}{M^j}$, m_i - khối lượng của nguyên thứ i, và M^j - tổng khối lượng của nguyên thứ i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), trong pha thứ j ($j = 1, 2, 3, \dots, f$). Khi cho i chạy từ 1 đến N ứng với từng giá trị của j, và lần lượt thực hiện cho tất cả các giá trị của j từ 1 đến f, ta sẽ có Nf biến số. Nếu kể thêm 2 biến số bên ngoài là áp suất p và nhiệt độ T là những thông số tham gia làm thay đổi hệ, thì số biến số của hệ là:

$$Nf + 2 \quad (2.1.2)$$

là: $x_1^2 = \frac{m_1}{M^2}$, v.v..., thì tổng thành phần của nguyên thứ nhất trong f pha sẽ là:

Tương tự, ta có thể thiết lập phương trình (2.1.3) cho tất cả các pha từ pha thứ 2 đến pha thứ f và nhân được hệ gồm f phương trình:

Mặt khác, ta lại biết khi hệ ở trạng thái cân bằng ở nhiệt độ và áp suất xác định thì một nguyên nào đó đều có thể hoá học μ giống nhau ở tất cả các pha. Tức là

Vậy tổng số phương trình từ (2.1.3b) và (2.1.4) là:

Như vậy số biến số độc lập của hệ là bằng hiệu của số biến số và số phương trình:

Thực tế trong điều kiện bình thường thì áp suất ảnh hưởng không đáng kể đối với hệ hợp kim đang xét ($p = \text{const}$) nên bậc tự do của hệ đã cho chỉ còn

44

Phương trình (2.1.5) gọi là quy tắc Gibbs, nó được dùng để xác định số bậc tự do của các hệ hợp kim.

§2.2. Thiết lập phương trình năng lượng tự do cho dung dịch rắn hai nguyên

Để đơn giản ta xét một đơn vị thể tích của dung dịch rắn thay thế gồm N nguyên tử, được cấu tạo bởi hai nguyên A và B. Giả sử nồng độ của nguyên A trong dung dịch là C và nồng độ của nguyên B là (1- C) hay ($C_A + C_B = 100\%$). Từ lý thuyết nhiệt động học, ta đã biết phương trình năng lượng tự do của hệ được biểu diễn bằng phương trình Helmholtz như sau:

$$F^* = E_T - TS \quad (2.2.1)$$

trong đó: E_T - nội năng của hệ nhiệt động ở nhiệt độ T;

S - entropi của hệ.

Nếu coi nội năng của hệ ở 0K là E_0 , nhiệt dung đẳng áp là C_p ; khi nhiệt độ tăng từ 0 đến T thì nội năng của hệ được mô tả bằng phương trình

$$E_T = E_0 + \int_0^T C_p dT \quad (2.2.2)$$

trong đó: $C_p dT = dQ$. Mặt khác khi nhiệt độ tăng, entropi S đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ cũng tăng. Hơn nữa hệ mà ta đang xét là một hỗn hợp gồm 2 nguyên A và B, nên khi nhiệt độ tăng không những làm cho entropi của mỗi nguyên tăng mà còn làm cho entropi của hỗn hợp hai nguyên này cũng tăng. Entropi hỗn hợp của hệ hợp kim hai nguyên được mô tả bằng phương trình

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} - Nk [C \ln C + (1-C) \ln (1-C)] \quad (2.2.3)$$

trong đó, k - hằng số Boltzmann.

Thay (2.2.2) và (2.2.3) vào (2.2.1) ta được:

$$F = E_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + TNk [C \ln C + (1-C) \ln (1-C)] \quad (2.2.4)$$

Ta đặt: $\int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \varphi_{(C,T)}$ là một hàm phụ thuộc nhiệt độ và nồng độ; và

số hạng cuối cùng phụ thuộc tường minh vào nhiệt độ T và nồng độ C, nên ta có thể viết lại (2.2.4)

$$F = E_0 + \varphi_{(C,T)} + TNk[\ln C + (1-C)\ln(1-C)] \quad (2.2.5)$$

Trong đó, các thông số trong số hạng thứ ba ở vế phải đều có thể xác định trực tiếp được. Ta hãy tính nội năng E_0 của hỗn hợp 2 nguyên A và B. Vì nội năng có liên quan đến tương tác giữa các hạt trong hệ, nên ở đây có thể xảy ra 3 khả năng tương tác như sau:

Để đơn giản coi hai nguyên A,B là hai nguyên tử khí nên áp dụng được phương trình này.

Khả năng 1: các nguyên tử cùng loại (A-A hoặc B-B) có lực liên kết lớn hơn các nguyên tử khác loại (A-B hoặc B-A).

Khả năng 2: các nguyên tử cùng loại có lực liên kết bằng các nguyên tử khác loại.

Khả năng 3: các nguyên tử cùng loại có lực liên kết bé hơn các nguyên tử khác loại.

Một cách gần đúng trong dung dịch rắn, có thể coi nội năng chỉ là tổng năng lượng tương tác của các nguyên tử gần nhất (số phối vị) và bỏ qua các tương tác của các nguyên tử ở xa. Vậy khi nhiệt độ ở 0K sự tương tác giữa các nguyên tử ở các vị trí phối vị Z sẽ là:

$$E_0 = E_{AA}N_{AA} + E_{BB}N_{BB} + E_{AB}N_{AB} \quad (2.2.6)$$

trong đó:

- E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} tương ứng với năng lượng tương tác của các nguyên A với nguyên A; nguyên B với nguyên B; và nguyên A với nguyên B hay ngược lại;
- N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} là số cặp hai nguyên tử tương tác cùng loại A-A, B-B, hay khác loại A-B hoặc B-A.

Đối với nguyên A có nồng độ C và số phối vị Z thì số nguyên tử nguyên A có trong dung dịch sẽ là:

$$N_A = NC.ZC = NZC^2 \quad (a)$$

Và số cặp tương tác đồng loại của nguyên A là:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N_A = \frac{NZC^2}{2} \quad (a)'$$

Đối với nguyên B nồng độ là (1-C), số phối vị Z cũng có số cặp tương tác đồng loại là:

$$N_{BB} = \frac{1}{2} N_B = \frac{NZ(1-C)^2}{2} \quad (b)$$

và số cặp tương tác của các nguyên khác loại: A-B và B-A

$$N_{AB} = \frac{N}{2} ZC(1-C) + \frac{1}{2} NZ(1-C)C = NZC(1-C) \quad (c)$$

Thay (a),(b),(c) vào (2.2.6) ta được:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{AA} \cdot \frac{1}{2} NZC^2 + E_{BB} \cdot \frac{1}{2} NZ(1-C)^2 + E_{AB} C(1-C)NZ \\ &= \frac{NZ}{2} [E_{AA}C^2 + E_{BB}(1-C)^2 + 2E_{AB}C(1-C)] \\ &= \frac{NZ}{2} [CE_{AA} + (1-C)E_{BB} + 2C(1-C)(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2})] \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Hai số hạng đầu trong móc vuông (2.2.7) là năng lượng tương tác của các cặp nguyên tử cùng loại, số hạng thứ 3 là năng lượng tương tác của các cặp nguyên tử khác loại, số hạng này có thể dương, âm hoặc bằng không. Thay (2.2.7) vào (2.2.5) ta được:

$$\begin{aligned} F &= \varphi_{(C,T)} + TNk[C \ln C + (1-C) \ln(1-C)] + \\ &+ \frac{ZN}{2} [CE_{AA} + (1-C)E_{BB} + 2C(1-C)(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2})] \end{aligned} \quad (2.2.8a)$$

Nếu thay E_T từ (2.2.2) vào (2.2.1) và gọi nồng độ nguyên A là (1-C) và nguyên B là C, ta được

$$F = E_0 + \int_0^T C_p dT - TS \quad (2.2.8b)$$

trong đó, $[E_0 = (1-C)E_{AA} + CE_{BB} + 2C(1-C)(E_{AB} - \frac{E_{AA} - E_{BB}}{2})] \frac{NZ}{2}$

So sánh (2.2.8b) và (2.2.4) ta nhận được phương trình sau

$$-TS = -T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + TNk[\ln C + (1-C)\ln(1-C)] \quad (2.2.9)$$

Từ (2.2.9) ta thấy khi hệ ở trạng thái ổn định ($T = \text{const}$) thì tích số $-TS$ chỉ còn phụ thuộc nồng độ $\{TNk[\ln C + (1-C)\ln(1-C)]\}$. Do vậy khi lấy đạo hàm bậc nhất (2.2.9) đối với nồng độ C sẽ bằng không ($\frac{\partial F}{\partial C} = 0$) tức là khi $C = (1-C)$ hay $C = 0,5$, và đạo hàm bậc hai ($\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} > 0$) nên đường cong của hàm này có cực tiểu. Như được mô tả trên hình 2.2.1.

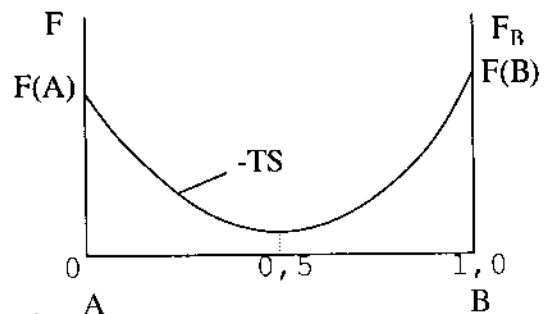
Trục tung bên trái biểu diễn năng lượng tự do F_A của nguyên A, (100%A, 0%B) và bên phải biểu diễn năng lượng tự do F_B của nguyên B (100%B, 0% A).

Các đường cong phụ thuộc nồng độ của các đại lượng $F(C)$, E_0 , và $-TS$ trong phương trình 2.2.8b có thể được mô tả trên hình 2.2.2.

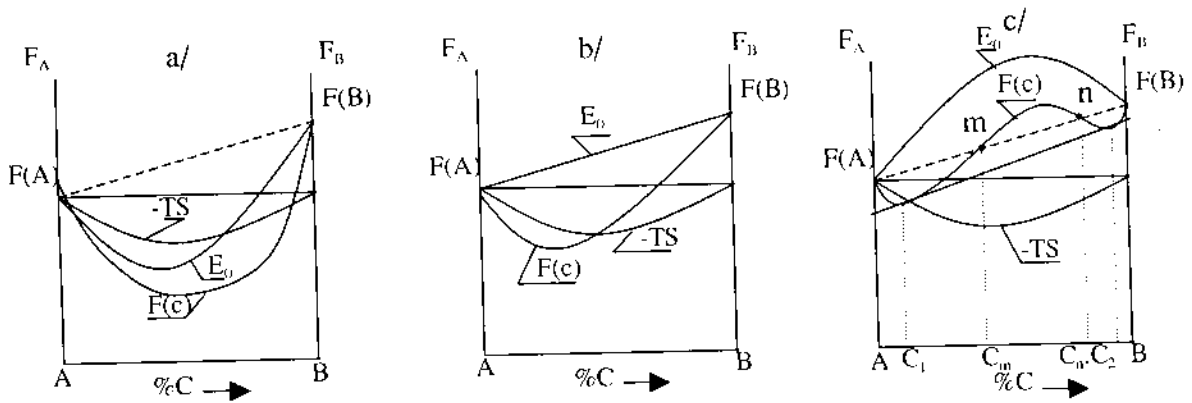
1. Trường hợp năng lượng tương tác của các nguyên khác loại (E_{AB}) bé hơn năng lượng trung bình của các nguyên cùng loại ($\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} > E_{AB}$), nghĩa là sự liên kết giữa các nguyên tử khác loại dễ dàng hơn sự liên kết giữa các nguyên tử cùng loại.

Nói một cách khác là khả năng hoà tan của hai nguyên A và B vào nhau làm cho năng lượng của hệ giảm, so với năng lượng tự do của từng nguyên riêng rẽ, $F(C) < F(A)$ và $F(C) < F(B)$.

Như vậy, trong trường hợp này nguyên nguyên B có thể hoà tan được 100% vào nguyên A hoặc ngược lại, nên trường hợp này tương ứng với khả năng hoà tan vô hạn hình 2.2.2a.



Hình 2.2.1. Mô tả đường cong hàm nhiệt động $-TS$ phụ thuộc nồng độ ở nhiệt độ T xác định.



Hình 2.2.2. Đường cong mô tả các hàm phụ thuộc nồng độ trong các trường hợp đặc biệt. a/- Hoà tan vô hạn; b/- Hỗn hợp cơ học; c/- Hoà tan có hạn.

2. Trường hợp năng lượng tương tác trung bình của các cặp nguyên tử cùng loại bằng năng lượng tương tác của nguyên tử khác loại ($\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} = E_{AB}$), có nghĩa là năng lượng tự do của hỗn hợp tạo thành bởi hai nguyên không làm thay đổi năng lượng của hệ ban đầu E_0 . Trong một dung dịch các nguyên tham gia vẫn có thể tồn tại độc lập, không hoà tan vào nhau, nên được gọi là *hỗn hợp cơ học*. Năng lượng của hỗn hợp cơ học chỉ phụ thuộc tuyến tính vào số lượng nguyên tử tham gia trong dung dịch, đường thẳng E_0 nối $F(A)F(B)$, hình 2.2.2b.

3. Trường hợp năng lượng trung bình của các cặp nguyên tử cùng loại bé hơn năng lượng của hỗn hợp hai nguyên ($\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} < E_{AB}$), hình 2.2.2c. Ở đây ta thấy đường cong $F(C)$ của dung dịch có hai cực tiểu ứng với các nồng độ C_1, C_2 và một cực đại. Dung dịch rắn chỉ tồn tại trong giới hạn nồng độ nào mà năng lượng tự do của hỗn hợp nhỏ hơn năng lượng trung bình của các cặp nguyên cùng loại. Đoạn đường cong $F(C)$ ứng với thành phần $C < C_m$ và $C > C_n$ thấp hơn $F_{AB} = \frac{F(A)F(B)}{2}$, trong khoảng thành phần từ $A-C_m$ và C_n-B nên hệ tồn tại dưới dạng dung dịch, còn trong khoảng thành phần $C_m > C > C_n$ thì $F(C) > F_{AB}$, nên hỗn hợp không thể tồn tại dưới dạng dung dịch mà tồn tại dưới dạng hỗn hợp cơ học của các pha $\alpha(A)$ và $\beta(B)$ như trường hợp thứ hai ở trên. Hợp kim có nồng độ nằm trong khoảng thành phần này tồn tại đồng thời hai pha: dung dịch rắn có thành phần giới hạn hoà tan ứng với giá trị nồng độ C_1 hoặc C_2 . Điều đó chứng tỏ nguyên B chỉ hoà tan được một lượng xác định vào nguyên A ($C_B < C_1$) và tạo ra dung dịch rắn $\alpha(A)$, và nguyên A chỉ hoà tan được vào nguyên B trong giới hạn ($C_B > C_2$) và tạo ra dung dịch rắn $\beta(B)$ nên ở đây tương ứng với khả năng *dung dịch rắn hoà tan có hạn*.

§2.3. Dạng đường cong năng lượng tự do trong các trường hợp đặc biệt

Dưới đây ta sẽ nghiên cứu chi tiết hơn các trường hợp đặc biệt của đường cong năng lượng tự do của hợp kim.

2.3.1. Năng lượng tự do của hỗn hợp pha

Ta xét một hợp kim tồn tại hai pha 1 và 2 (ví dụ dung dịch rắn quá bão hoà) gồm N nguyên tử kim loại A và B có nồng độ c. Nồng độ của hợp kim trong pha 1 là c_1 , có số lượng x. Nồng độ của hợp kim trong pha 2 là c_2 , có số lượng (1-x). Số lượng của các pha trong hợp kim x cũng như (1-x) có thể biểu diễn hàm phụ thuộc c, c_1 và c_2 .

Gọi số nguyên tử A trong hợp kim là Nc ; trong pha 1 là Nc_1x ; trong pha 2 là $Nc_2(1-x)$. Hay là

$$Nc = Nc_1x + Nc_2(1-x) \quad (2.3.1)$$

Từ phương trình (2.3.1) kết hợp với hình 2.3.1a ta rút ra được:

$$x = \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} = \frac{RR_2}{R_1R_2} \quad (2.3.2)$$

và

$$1-x = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{RR_1}{R_1R_2} \quad (2.3.2')$$

Năng lượng tự do F đối với một đơn vị khối lượng của pha hỗn hợp có thể biểu diễn bằng năng lượng tự do đơn vị của các pha 1 và 2 tương ứng là F_1 và F_2 . Năng lượng tự do của hợp kim khi đó cũng phụ thuộc nồng độ c theo phương trình

$$F = F_1x + F_2(1-x) = F_1 + (F_2 - F_1) \frac{RR_1}{R_1R_2} \quad (2.3.3)$$

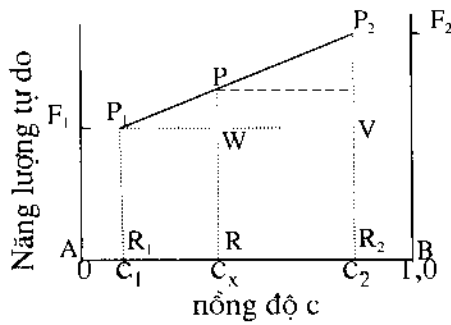
Đối chiếu (2.3.3) với hình (2.3.1a) ta có thể viết

$$F_1 = P_1R_1 = RW = R_2V; \quad F_2 = P_2R_2 \quad \text{Và} \quad F_2 - F_1 = P_2V$$

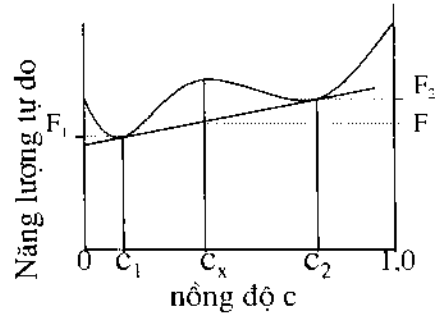
Thay các giá trị này vào (2.3.3) ta nhận được phương trình năng lượng tự do của hỗn hợp

$$F = P_1R_1 + P_2V \frac{RP_1}{R_1R} = RW + WP = RP \quad (2.3.4)$$

Điểm P trên hình 2.3.1a tương ứng với nồng độ c nằm trên đoạn thẳng P_1P_2 .



Hình 2.3.1a. Năng lượng tự do của hỗn hợp hai pha.



Hình 2.3.1b. Năng lượng tự do phụ thuộc nồng độ.

Từ (2.3.4) ta rút ra kết luận là: năng lượng tự do của hỗn hợp hai pha có nồng độ khác nhau được đánh dấu tại một điểm nằm trên đường thẳng nối hai điểm biểu thị năng lượng tự do của hai pha thành phần. Nói một cách khác, bằng trực giác ta thấy đường cong năng lượng tự do của hỗn hợp hai pha trên hình 2.3.1b là một hàm của thành phần của hợp kim. Ta có thể viết dưới dạng tỷ lệ

$$\frac{F_2 - F}{F - F_1} = \frac{c_2 - c_x}{c_x - c_1} \quad \text{hoặc} \quad \frac{F_2 - F}{c_2 - c_x} = \frac{F - F_1}{c_x - c_1} \quad (2.3.5)$$

Phương trình (2.3.5) chứng tỏ tỷ lệ tuyến tính. Có thể nói một cách tổng quát là: năng lượng tự do của hỗn hợp hai pha (rắn cũng như lỏng) phụ thuộc vào nồng độ tính theo trọng lượng tỷ lệ tuyến tính với các đoạn thẳng nằm trên tiếp tuyến chung biểu thị năng lượng tự do của các pha thành phần. Hệ thức (2.3.5) còn được gọi là *quy tắc đòn bẩy*.

2.3.2. Sự cân bằng của nguyên rắn trong dung dịch lỏng

Khi khảo sát sự thay đổi trạng thái của các pha lỏng và rắn ngoài sự phụ thuộc nhiệt độ và nồng độ hệ còn phụ thuộc vào áp suất và thể tích nên thường được dùng phương trình nhiệt động Gibbs-viết tắt là G. Giả sử hệ đang ở trạng thái cân bằng, có một nguyên rắn B tồn tại trong pha lỏng thì ta có thể chứng minh được rằng: *năng lượng tự do của nguyên rắn tính theo phân tử gam G_B^S bao giờ cũng bằng năng lượng tự do tính theo phân tử gam riêng phần của nó trong pha lỏng $\overline{G_B^L}$* , tức là:

$$G_B^S = \overline{G_B^L} \quad (2.3.6)$$

Thật vậy, như trong phần đầu ta đã biết, để pha rắn tồn tại được trong pha lỏng thì năng lượng tự do của nó phải nhỏ hơn năng lượng tự do của pha lỏng, $G_B^S < G_B^L$ hình 2.3.2. Khi hệ đang ở trạng thái cân bằng, ta có thể viết phương trình năng lượng của dung dịch lỏng của nguyên A ứng với thành phần x như sau:

$$G_x^L = x\overline{G_B^L} + (1-x)\overline{G_A^L} \quad (2.3.7)$$

Khi hệ cân bằng tổng biến thiên năng lượng theo thành phần bao giờ cũng bằng không, tức là

$$x \frac{d\overline{G_B^L}}{dx} + (1-x) \frac{d\overline{G_A^L}}{dx} = 0 \quad (2.3.8)$$

Mặt khác khi đạo hàm (2.3.7) theo x và áp dụng (2.3.8) ta được

$$\frac{dG_x^L}{dx} = x \frac{d\overline{G_B^L}}{dx} + \overline{G_B^L} + (1-x) \frac{d\overline{G_A^L}}{dx} - \overline{G_A^L} = \overline{G_B^L} - \overline{G_A^L} \quad (2.3.9)$$

Thay (2.3.9) vào (2.3.7) ta rút ra được

$$\frac{dG_x^L}{dx} = \frac{\overline{G_B^L} - G_x^L}{1-x} \quad (2.3.10)$$

Khi cho $x = x_1$ ta có

$$\left. \frac{dG_x^L}{dx} \right|_{x=x_1} = \frac{\overline{G_B^L} - G_{x_1}^L}{1-x_1} = \operatorname{tg} \alpha \quad (2.3.11)$$

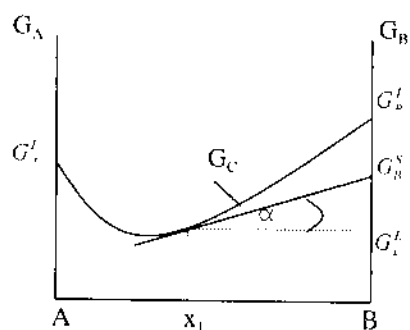
Mặt khác từ hình 2.3.2 ta lại có

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{G_B^S - G_{x_1}^L}{1-x_1} \quad (2.3.12)$$

So sánh (2.3.11) và (2.3.12) ta rút ra được $G_B^S = \overline{G_B^L}$

Vấn đề đã được chứng minh.

Ta có thể ứng dụng kết quả trên đây để xác định thành phần của một pha rắn bất kỳ tồn tại trong pha lỏng, bằng cách từ điểm G_B^S trên trục tung của nguyên B, hình 2.3.2 kẻ tiếp tuyến với đường cong $G(c)$, ta được điểm tiếp xúc $G(c)$. Từ điểm này ta vẽ một



Hình 2.3.2. Đường cong năng lượng tự do pha lỏng có tồn tại nguyên rắn.

đoạn thẳng vuông góc với trục nồng độ, điểm cắt nhau $x = x_1$ của đoạn thẳng với trục nồng độ chính là thành phần cần tìm của pha rắn B có năng lượng tính theo phân tử gam riêng phần trong pha lỏng.

2.3.3. Sự cân bằng của các nguyên trong dung dịch rắn và dung dịch lỏng

Trong quá trình kết tinh khi hệ ở một nhiệt độ xác định nào đó, hợp kim có thể tồn tại đồng thời cả pha lỏng và pha rắn. Người ta đã chứng minh được rằng: Ở trạng thái cân bằng điều kiện để pha rắn tồn tại trong pha lỏng là năng lượng tự do của nguyên A và nguyên B phải bằng năng lượng tự do tính theo nguyên tử gam riêng phần của chúng trong pha lỏng.

Áp dụng phương trình (2.3.6) cho các nguyên A (rắn) và B (rắn) trong pha lỏng ta được:

$$G_A^S = \overline{G}_A^L \quad (\text{a}), \quad \text{và} \quad G_B^S = \overline{G}_B^L \quad (\text{b}) \quad (2.3.13)$$

Áp dụng (2.3.9) cho các nguyên A và B đối với pha lỏng pha rắn ta được

$$\begin{aligned} \frac{dG^L}{dx} &= \overline{G}_B^L - \overline{G}_A^L \quad (\text{a}), \quad \text{và} \\ \frac{dG^S}{dx} &= G_B^S - G_A^S \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

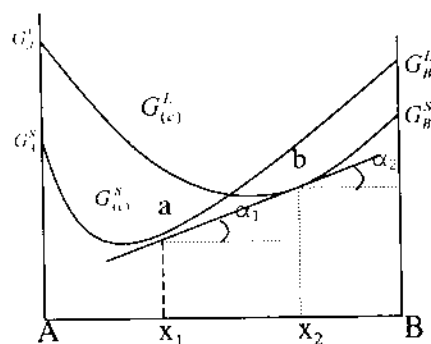
Thay $G_A^S = \overline{G}_A^L$ từ (2.3.13a) vào (2.3.14b) ta được:

$$\frac{dG^L}{dx} = G_B^S - \overline{G}_A^L \Big|_{x=x_1} = \text{tg} \alpha_2 \quad (2.3.15)$$

Thay $\overline{G}_B^L = G_B^S$ từ (2.3.13b) vào (2.3.14a) ta được:

$$\frac{dG^S}{dx} = G_B^S - \overline{G}_A^L \Big|_{x=x_1} = \text{tg} \alpha_1 \quad (2.3.16)$$

So sánh (2.3.15) và (2.3.16) ta có: $\text{tg} \alpha_1 = \text{tg} \alpha_2$ tức là khi hệ ở trạng thái cân bằng hai đường cong năng lượng tự do của pha lỏng và pha rắn có tiếp tuyến chung. Điều đó có nghĩa là các hợp kim có nồng độ $X_1 < X < X_2$ cho phép tồn tại một hỗn hợp cơ học hai pha rắn và lỏng như đã được mô tả trên hình (2.3.3) Khi đó trong khoảng thành phần $x < x_1$, $G^S < G^L$ nên tồn tại pha rắn. Trong khoảng thành phần $x > x_2$, $G^S > G^L$ nên tồn tại pha lỏng. Từ hai đường cong năng lượng ta kẻ một đường tiếp tuyến chung a,b biểu



Hình 2.3.3 Đường cong năng lượng tự do dung dịch lỏng và dung dịch rắn tồn tại đồng thời.

điển năng lượng tự do của hỗn hợp cơ học của hai pha: lỏng và rắn. Ở đây ta thấy đoạn thẳng $\overline{ab}$ nằm thấp hơn các đường cong G_C^S và G_C^L điều đó chứng tỏ hệ tồn tại ở trạng thái hai pha. Rõ ràng thành phần hỗn hợp của dung dịch lỏng và dung dịch rắn ở trạng thái cân bằng phải ở trong khoảng giữa hai điểm tiếp xúc của đường thẳng $\overline{ab}$ với các đường cong năng lượng tại các điểm có thành phần tương ứng x_1, x_2 . Khi đó hợp kim có thành phần Ax_1 sẽ tồn tại pha rắn α vì, $G_A^S < G_A^L$, các hợp kim có thành phần từ x_1 đến x_2 sẽ tồn tại hai pha: rắn và lỏng, khi hợp kim có thành phần $x > x_2$ chỉ tồn tại một pha lỏng, vì $G_B^S > G_B^L$. Dưới đây ta sẽ ứng dụng kết quả vừa rút ra được để xây dựng giản đồ trạng thái hai nguyên.

§2.4. Phương pháp nhiệt động hình học để xây dựng giản đồ trạng thái hai nguyên

Phương pháp nhiệt động hình học là áp dụng phương trình năng lượng tự do (2.2.8a) để xây dựng một giản đồ mô tả hệ thống trạng thái cân bằng của hợp kim khi giảm năng lượng tự do (tương ứng với việc giảm nhiệt độ) trong mọi khoảng thành phần của hợp kim. Dưới đây ta sẽ lần lượt xét các trường hợp điển hình của hợp kim 2 nguyên:

2.4.1. Giản đồ trạng thái (GĐTT) của hợp kim 2 nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn (giản đồ loại I)

Sau đây ta sẽ xét quá trình tạo thành pha rắn khi giảm năng lượng tự do, tức là lần lượt khảo sát sự biến đổi pha khi giảm nhiệt độ $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5, \dots$, hình 2.4.1.

Trước tiên ta khảo sát khi hệ ở nhiệt độ T_1 , hình 2.4.1a, ở mọi thành phần của hợp kim đường cong năng lượng tự do của dung dịch lỏng G_A^L, G_B^L đều thấp hơn đường cong năng lượng tự do của dung dịch rắn G_A^S, G_B^S , nên ở nhiệt độ này hệ hợp kim tồn tại ở trạng thái lỏng, trừ điểm B có 100% nguyên B. Tại đó $G_B^S = G_B^L$ nên nguyên B bắt đầu kết tinh. Điểm hình của trạng thái này được biểu diễn bằng điểm I' trên hình 2.4.1f.

- Ở nhiệt độ $T = T_2 < T_1$, hình 2.4.1b, hai đường cong năng lượng tự do của pha rắn G_C^S và pha lỏng G_C^L cắt nhau, và chúng có tiếp tuyến chung $\overline{CD}$. Ứng dụng kết quả vừa rút ra ở trên ta thấy trong khoảng thành phần từ A đến C năng lượng tự do của pha lỏng thấp hơn năng lượng tự do của pha rắn, nên dung dịch tồn tại ở trạng thái lỏng. Còn khoảng thành phần từ D đến B, năng lượng tự do của pha rắn bé hơn năng lượng của pha lỏng nên dung dịch tồn tại ở trạng thái rắn. Các thành phần nằm trong khoảng C- D năng lượng hỗn hợp hai pha: lỏng và rắn đều nằm dưới các đường cong năng lượng của hai nguyên. Các điểm hình tương ứng của pha rắn D' và pha lỏng C' được mô tả trên hình 2.4.1f.

- Cũng lý luận tương tự khi nhiệt độ $T = T_3 < T_2$, hình 2.4.1c, khoảng thành phần AE tồn tại pha lỏng, vì $G_C^L < G_C^S$.

Khoảng thành phần E-F tồn tại hai pha: pha lỏng có điểm hình E' và pha rắn có điểm hình F', hình 2.4.1f. Khoảng thành phần còn lại $G_C^S < G_C^L$ nên chỉ tồn tại một pha rắn.

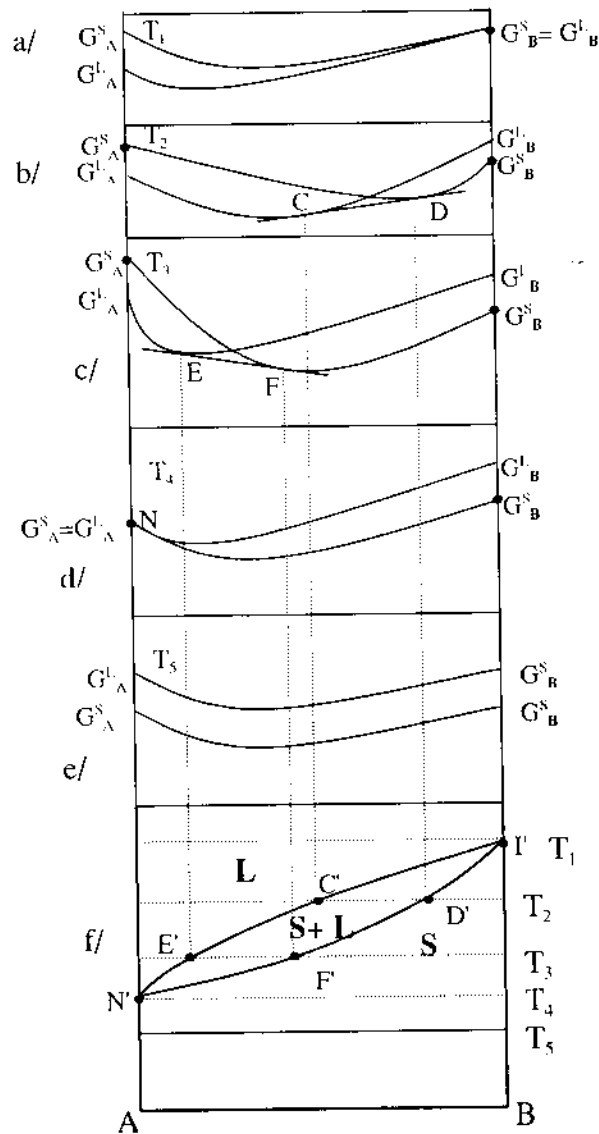
- Ở nhiệt độ $T = T_4 < T_3$, hình 2.4.1d, nguyên A bắt đầu kết tinh, vì khi đó $G_A^S = G_A^L$. Đường cong năng lượng tự do của pha rắn thấp hơn đường cong năng lượng tự do của pha lỏng trong mọi thành phần, nên hệ chỉ tồn tại trong một pha rắn duy nhất, và được mô tả bằng điểm hình N', hình 2.4.1f.

- Ở nhiệt độ $T_5 < T_4$ hợp kim đã được kết tinh hoàn toàn nên chỉ tồn tại một pha rắn duy nhất.

Nối tất cả các điểm hình N', E', C', I' trên hình 2.4.1f ta được một đường cong mô tả trạng thái giới hạn giữa pha lỏng và hỗn hợp hai pha lỏng - rắn, được gọi là *đường lỏng*.

Nối tất cả các điểm kết thúc kết tinh N', F', D', I' ta được đường cong giới hạn giữa hai vùng hỗn hợp hai pha lỏng-rắn và pha rắn, và được gọi là *đường đặc*, đường này đặc trưng cho sự kết thúc kết tinh ứng với mọi thành phần của hợp kim.

GDTT có dạng như hình 2.4.1f vừa xây dựng xong chia làm ba vùng mô tả đầy đủ các trạng thái của hợp kim 2 nguyên hoà tan vô hạn (hoà tan hoàn toàn) vào nhau ở trạng thái lỏng và rắn. Phía trên đường lỏng hợp kim tồn tại ở thể lỏng ký hiệu L, phía dưới đường đặc hợp kim tồn tại ở thể rắn S còn khoảng giữa các đường lỏng và đường đặc hệ tồn tại hỗn hợp cả hai pha S + L.



Hình 2.4.1. Đường cong năng lượng tự do phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần. GDTT 2 nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng và rắn.

2.4.2. *Giản đồ trạng thái hai nguyên A và B hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn tạo thành hỗn hợp cơ học (giản đồ loại II)*

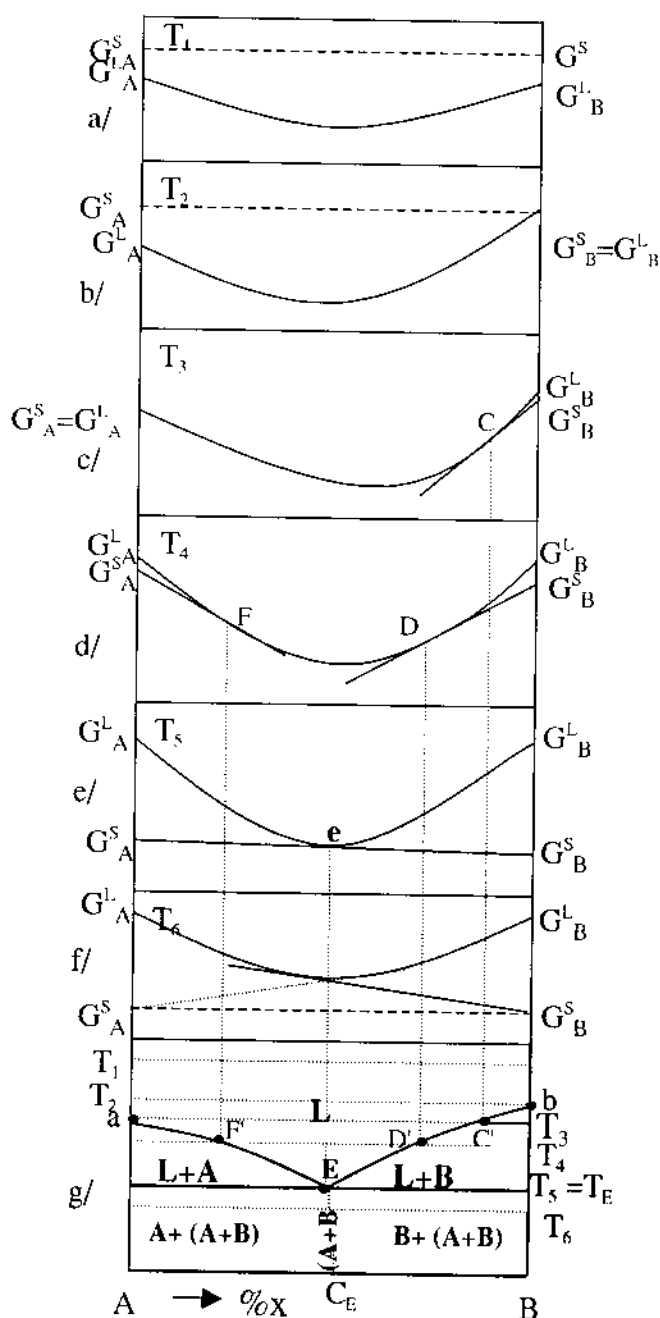
Nếu hai nguyên A và B chỉ hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng và hoà tan có hạn, hoặc không hoà tan vào nhau ở trạng thái rắn thì khi ở trạng thái rắn chúng tạo ra *hỗn hợp cùng tinh (Eutectic)*.

Để xây dựng giản đồ trạng thái (GDTT) cho trường hợp này ta cũng thực hiện các bước như đã làm ở trên, là tiến hành khảo sát diễn biến các đường cong năng lượng tự do khi giảm nhiệt độ từng bậc và duy trì hệ ở những nhiệt độ khác nhau $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$.

- Khi hệ ở nhiệt độ $T = T_1$, toàn bộ hợp kim tồn tại ở trạng thái lỏng vì khi đó $G_A^L < G_A^S$ và $G_B^L < G_B^S$ ở mọi thành phần, đường cong năng lượng tự do $G(c)$ có dạng lõm về phía trục hoành, hình 2.4.2a, chứng tỏ hai nguyên A,B hoà tan hoàn toàn vào nhau, tạo thành một dung dịch lỏng đồng nhất.

- Khi $T = T_2 < T_1$, $G_B^S = G_B^L$ nên ở nhiệt độ này nguyên B bắt đầu kết tinh, và được biểu diễn bằng điểm hình b trên hình 2.4.2g. Còn các thành phần khác năng lượng tự do của pha lỏng đều bé hơn năng lượng tự do của pha rắn nên hệ tồn tại ở pha lỏng, hình 2.4.2b.

- Khi $T = T_3 < T_2$, hình 2.4.2c, pha lỏng có nồng độ C bắt đầu kết tinh ra tinh thể rắn nguyên B. Vì khi đó năng lượng tự do của nguyên rắn này $G_B^S < G_{(C)}^L$. Để tìm điểm



Hình 2.4.2. GDTT cùng tinh 2 nguyên.

ứng với nồng độ C , áp dụng mục 2.3.2 từ G_B^S ta kẻ đường tiếp tuyến với đường cong năng lượng $G_{(C)}$, từ tiếp điểm C ta dóng xuống trục thành phần ta nhận được thành phần của hợp kim này. Đoạn thẳng $\overline{CG_B^S}$ đặc trưng cho năng lượng hỗn hợp cơ học 2 pha: rắn và lỏng nằm thấp hơn $G_{(C)}^L$, hình 2.4.2c, nên dung dịch có thành phần nằm trong C-B đều tồn tại ở thể rắn. Điểm hình của nó được mô tả bằng điểm C' trên hình 2.4.2g. Cũng tại nhiệt độ này, tại điểm A ta thấy $G_A^L = G_A^R$ nên nguyên A cũng bắt đầu kết tinh và được mô tả bằng điểm hình a trên hình 2.4.2g, các thành phần còn lại vẫn tồn tại ở trạng thái lỏng.

- Khi $T = T_4 < T_3$, hình 2.4.2d, các hợp kim có thành phần nằm trong khoảng A-F và D-B có năng lượng tự do tương ứng G_A^S và G_B^S đều nằm phía dưới G_A^L và G_B^L . Kẻ hai tiếp tuyến từ G_A^S và G_B^S với đường cong năng lượng $G(c)$, chúng tiếp xúc với đường cong $G(c)$ tại các điểm F và D. Các đoạn thẳng này đều nằm dưới đường cong năng lượng G_C^L giống như trường hợp vừa xét ở trên, nên các hợp kim có nồng độ nằm trong khoảng thành phần A-F tồn tại 2 pha: nguyên rắn A, và dung dịch lỏng L. Các hợp kim nằm trong khoảng thành phần D-B tồn tại pha rắn B và pha lỏng L. Trên hình 2.4.2g trạng thái đó được mô tả bằng các điểm hình D' và F'.

- Khi $T = T_5 < T_4$. Ở nhiệt độ này đường thẳng nối G_A^S và G_B^S mô tả trạng thái rắn của hỗn hợp cơ học hai nguyên A và B, nó nằm dưới đường cong năng lượng của dung dịch lỏng $G(c)$, và chỉ còn tiếp xúc một điểm duy nhất với đường cong này tại điểm e, trạng thái này được mô tả bằng điểm hình E trên hình 2.4.2g. Tại đây phần kim loại lỏng cuối cùng có nồng độ C_E sẽ kết tinh đồng thời ra 2 nguyên rắn: A và B, nên được gọi là *kết tinh cùng tinh* (Eutectic). Nhiệt độ $T_5 = T_E$ và thành phần của hợp kim $C = C_E$ ứng với trạng thái kết tinh cùng tinh được gọi một cách tương ứng là *nhiệt độ cùng tinh và thành phần cùng tinh*. Quá trình này được mô tả bằng hệ thức sau.



Các hợp kim có thành phần $C < C_E$ và $C > C_E$ tương ứng được gọi là các hợp kim trước cùng tinh và sau cùng tinh.

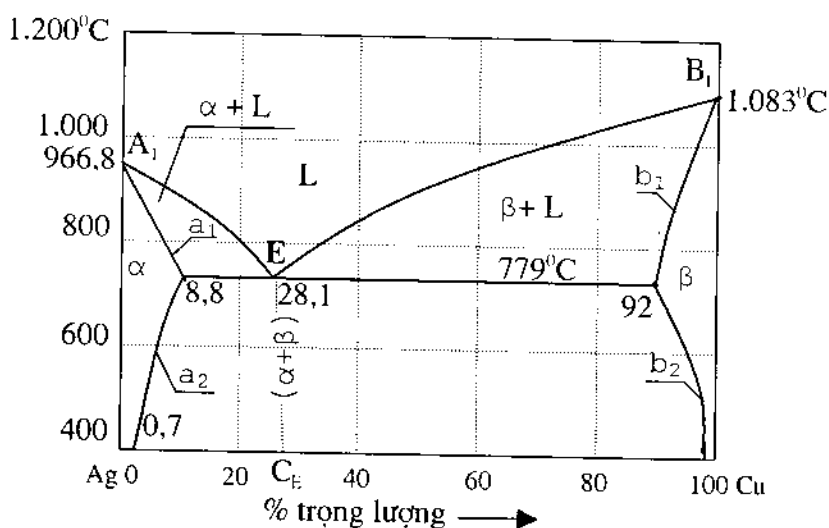
- Ở nhiệt độ $T = T_6 < T_5$ đường thẳng nối G_A^S và G_B^S thấp hơn đường cong $G(c)$ ở mọi thành phần, nên hợp kim tồn tại ở trạng thái hỗn hợp của hai nguyên A và B ở thể rắn. Các nguyên tạo thành hợp kim cùng tinh thường được viết bên trong dấu móc đơn: (A+B). Đường thẳng nằm ngang ứng với nhiệt độ cùng tinh T_E được gọi là *đường cùng tinh*. Nối tất cả các điểm trên hình 2.4.2g ta được GĐTT hai nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn, và tạo ra *hợp kim cùng tinh hai nguyên*. Từ hình 2.4.2g ta thấy giản đồ này khác với GĐTT loại I vừa khảo sát ở trên, ở đây giản đồ được chia ra các vùng: lỏng (L); lỏng và nguyên A - (L+A); lỏng và nguyên B -

(L+B); cùng tinh A và B - (A+B); rắn A và cùng tinh A và B [A+(A+B)]; rắn B và cùng tinh A và B [B+(A+B)].

Một số các cặp nguyên tố dưới đây đều cho ta loại giản đồ kiểu này: Ag-Si, Bi-Cd, Al-Be, Al-Ga, Al-Sn, Au-Si, Be-Si, Bi-Cu, Ga-Sn, Ga-Zn, Ge-Zn, Ga-Rb, Sb-Si, Th-Ti...

2.4.3. GĐTT hai nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn tạo ra dung dịch rắn quá bão hoà (giản đồ loại III)

Cách xây dựng giản đồ cũng được làm tương tự như đối với hai trường hợp trên. Giản đồ trạng thái của hợp kim Ag-Cu được mô tả trên hình 2.4.3 cũng như các hệ hợp kim sau đây: Ag-Cu, Pb-Sb, Cd-Zn, Cd-Pb, Bi-Zn, Ag-Ge, Al-Ge, Au-Co, Au-Ge, Bi-Sn, Cd-Pt, Cd-Zn, Cr-Ni, Pb-Sb, Pb-Sn.... đều thuộc loại giản đồ này



Hình 2.4.3.
GĐTT 2 nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn, tạo ra dung dịch rắn quá bão hoà.

Từ giản đồ, hình 2.4.3, ta thấy có những điểm giống và khác nhau so với GĐTT loại II như sau:

I- Sự giống nhau. Về hình dáng thì dạng giản đồ của loại này giống giản đồ loại II vừa xét ở trên. Cả hai trường hợp đều có đường cùng tinh khi nhiệt độ đạt đến $T = T_E$, nằm song song với trục nồng độ, và nồng độ trong pha lỏng đạt tới $C = C_E$ khi đó trong pha lỏng xảy ra hiện tượng kết tinh đồng thời 2 pha rắn; nhiệt độ kết thúc kết tinh không đổi trong mọi thành phần (đường cùng tinh); nhiệt độ cùng tinh T_E luôn luôn thấp hơn nhiệt độ kết tinh của từng nguyên: nhiệt độ T_A của nguyên A và T_B của nguyên B. Do nhiệt độ cùng tinh bao giờ cũng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tạo ra hợp kim nên hợp kim này thường được ứng dụng để làm các vật liệu hàn như que hàn, thiếc hàn. Tuy nhiên hai loại này cũng có những điểm khác nhau cơ bản sau đây:

a- Các hợp kim có thành phần gần các trục nhiệt độ khi làm nguội từ pha lỏng thì kết tinh ra **pha rắn α** và **pha rắn β** chứ không kết tinh trực tiếp ra **nguyên A** và **nguyên**

B như trong giản đồ loại II. Do đó người ta gọi pha rắn α là dung dịch rắn nguyên B hoà tan trong nguyên A, và pha rắn β là dung dịch rắn nguyên A hoà tan trong nguyên B; về cấu trúc mạng tinh thể của pha rắn α cơ bản giống cấu trúc mạng tinh thể của nguyên A, còn cấu trúc mạng tinh thể của pha rắn β cơ bản giống cấu trúc mạng tinh thể của nguyên B.

b- Trong trường hợp hai nguyên hoà tan có hạn vào nhau ở trạng thái rắn (h. 2.4.3) ta thấy trên giản đồ có thêm hai đường đặc a_1 và b_1 (kết thúc kết tinh) tương ứng với các pha rắn α và rắn β , và hai đường a_2 , b_2 đặc trưng cho giới hạn nồng độ có thể hoà tan trong các pha α và β tương ứng, nên được gọi là đường giới hạn hoà tan hay đường bão hoà. Từ các đường này cho ta thấy khi nhiệt độ càng cao khả năng hoà tan của dung dịch rắn càng lớn, vì vậy khi giảm nhiệt độ nồng độ hoà tan trong dung dịch rắn được kết tinh ở nhiệt độ cao trở nên quá bão hoà các nguyên tố hoà tan, dẫn tới hệ bị mất cân bằng nên hệ bắt buộc phải chuyển sang trạng thái khác để ổn định hơn. Khi đó trong dung dịch rắn α hoặc dung dịch rắn β phải tiết ra một số nguyên tử dư thừa làm cho hệ được ổn định hơn. Các nguyên tử dư thừa này sẽ tạo thành các pha rắn mới, có thể là một dung dịch rắn hoặc một hợp chất hoá học nào đó tồn tại song song với pha mẹ trong dung dịch rắn ban đầu. Vì vậy hợp kim ở nhiệt độ càng thấp nồng độ chất hoà tan trong dung dịch rắn càng giảm, sẽ tạo ra pha mới càng nhiều. Ví dụ dung dịch rắn α quá bão hoà đối với nguyên B thì dung dịch sẽ tiết ra pha rắn β' để giảm bớt nguyên B trong dung dịch này, còn nếu dung dịch rắn β quá bão hoà đối với nguyên A thì dung dịch sẽ tiết ra pha rắn α' để giảm bớt nguyên A trong dung dịch. Về cấu trúc mạng tinh thể các pha mới α' và β' giống cấu trúc mạng của các pha mẹ α và β nhưng thành phần thì khác với các pha ban đầu α , β (các pha rắn α , β ban đầu vẫn giữ nguyên cấu trúc cũ, nên được gọi là những pha cơ sở hay "pha mẹ", vấn đề này ta sẽ xét đến ở chương 3).

2.4.4. GĐTT hai nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn tạo ra hợp chất hoá học ổn định (giản đồ loại IV)

Trong một số trường hợp đặc biệt một hợp kim ứng với một thành phần xác định nào đó, khi hệ giảm nhiệt độ các nguyên A và B không tạo ra dung dịch rắn mà tạo thành một hợp chất hoá học có công thức A_mB_n , có năng lượng tự do tương ứng là G_{AB} . Hợp chất này tồn tại độc lập trong dung dịch rắn, và rất ổn định ở nhiệt độ cao, thậm chí cao hơn cả nhiệt độ nóng chảy của các nguyên thành phần A và B. Điều đó cũng có nghĩa là năng lượng tự do của hỗn hợp hoá học ở trạng thái rắn của hỗn hợp hoá học luôn nhỏ hơn năng lượng tự do của các nguyên A, B tồn tại ở trạng thái rắn $G_A^S > G_{AB}^S, G_B^S > G_{AB}^S$. Dưới đây ta sẽ khảo sát giản đồ trạng thái của hợp kim này.

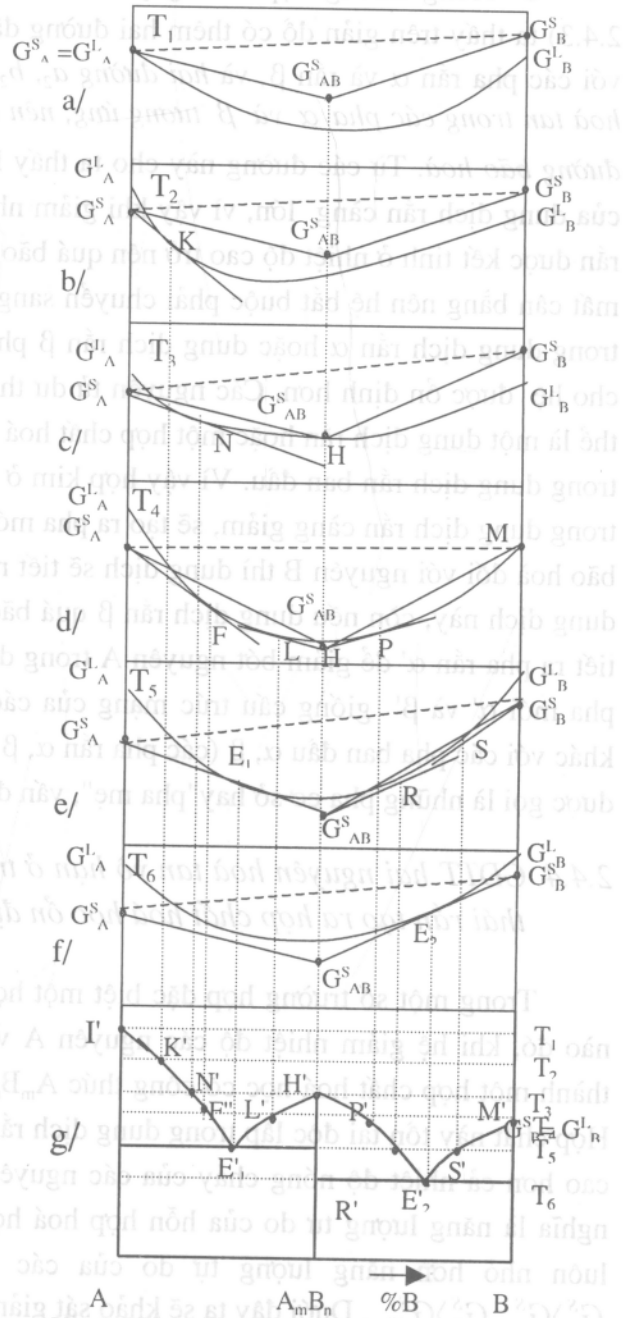
Một hợp chất hoá học ổn định tồn tại trong một dung dịch rắn hoặc lỏng cũng giống như một hỗn hợp cơ học hai nguyên A,B mà ta đã nghiên cứu trước đây (giản đồ loại II), hình 2.4.2, ta thấy rằng: năng lượng tự do của hỗn hợp hai nguyên A và B với thành phần bất kỳ, đường nét đứt G_A^S, G_B^S , hình 2.4.4, cũng đều có giá trị lớn hơn giá trị năng lượng tự do của dung dịch lỏng A và B, và lớn hơn năng lượng của hợp chất hoá học G_{AB}^S , chúng được đặc trưng bằng các đoạn thẳng $G_A^S G_{AB}^S$ hoặc $G_B^S G_{AB}^S$, hình 2.4.4a.

Trong trường hợp này khi giảm nhiệt độ trong hệ không tạo ra dung dịch rắn với hai nguyên A và nguyên B nguyên chất mà lại tạo thành hỗn hợp cơ học gồm: một hợp chất hoá học có công thức $A_m B_n$ và các pha rắn khác là các nguyên nguyên chất A và B.

Dưới đây ta khảo sát sự thay đổi trạng thái khi giảm năng lượng tự do (giảm nhiệt độ từ $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$) của hợp kim này ứng với mọi thành phần, hình 2.4.4.

- Tại nhiệt độ $T = T_1$, các đoạn thẳng $G_A^S G_{AB}^S$ và $G_B^S G_{AB}^S$ biểu thị năng lượng tự do tương ứng của các nguyên A và B với hợp chất hoá học $A_m B_n$, hình 2.4.4a, đều cao hơn đường năng lượng tự do của pha lỏng $G(c)$ nên hệ tồn tại ở trạng thái lỏng ở mọi thành phần, trừ điểm A (100%A, 0%B) có $G_A^S = G_A^L$ nên nguyên A bắt đầu kết tinh. Trạng thái này được mô tả bằng điểm hình I' trên hình 2.4.4g.

- Khi $T = T_2 < T_1$, hình 2.4.4b, điểm $G_A^S = G_A^L$ nằm dưới G_A^L , từ điểm G_A^S kẻ một đường tiếp tuyến với đường cong năng lượng $G(c)$ ta được tiếp điểm K. Trong khoảng thành phần từ A đến K pha lỏng bắt đầu



Hình 2.4.4. GĐTT 2 nguyên có tạo hợp chất hoá học ở trạng thái rắn.

kết tinh ra nguyên rắn A, nên hợp kim tồn tại 2 pha: rắn A và lỏng L. Trong khoảng thành phần còn lại, hợp kim ở trạng thái lỏng. Điểm hình đặc trưng cho trạng thái đó được mô tả bằng điểm K' trên hình 2.4.4g.

- Ở nhiệt độ $T = T_3 < T_2$, hình 2.4.4c, năng lượng tự do của hợp chất hoá học G_{AB}^S bằng năng lượng tự do của dung dịch lỏng $G(c)$, ứng với điểm H. Khi đó dung dịch lỏng bắt đầu kết tinh ra hợp chất hoá học có công thức hoá học A_mB_n , và được mô tả bằng điểm H' trên hình 2.4.4g. Cũng tại nhiệt độ này nếu từ điểm G_A^S ta kẻ tiếp tuyến với đường cong năng lượng $G(c)$, ta được tiếp điểm N. Đoạn thẳng $\overline{G_A^S N}$ đặc trưng năng lượng tự do của 2 pha: pha rắn A, và dung dịch lỏng, vì nó nằm thấp hơn $G(c)$, nên khi đó các hợp kim có các thành phần A-N đều tồn tại hai pha. Trạng thái này được mô tả bằng điểm hình N' trên hình 2.4.4g. Các hợp kim từ N đến H và từ H đến B tồn tại ở trạng thái lỏng.

- Ở nhiệt độ $T = T_4 < T_3$, hình 2.4.4d, điểm G_{AB}^S nằm dưới đường cong $G(c)$. Tại điểm M năng lượng tự do $G_B^S = G_B^L$ nên nguyên B bắt đầu kết tinh, tương ứng với điểm hình M' trên hình 2.4.4g. Từ các điểm G_A^S và G_{AB}^S ta kẻ các đường tiếp tuyến với đường cong $G(c)$, ta được 3 tiếp điểm: F, L và P. Các đoạn thẳng này đều nằm dưới $G(c)$, nên các hợp kim có thành phần từ F đến L và từ P đến M đều ở trạng thái lỏng. Các hợp kim có thành phần A-F tồn tại 2 pha: pha rắn A, và lỏng; các hợp kim có thành phần L-H và H-P tồn tại 2 pha: hợp chất hoá học A_mB_n , và lỏng; các hợp kim có thành phần P-B tồn tại pha lỏng. Các điểm hình của chúng được mô tả tương ứng bằng các điểm F', L' và P' trên hình 2.4.4g.

- Khi $T = T_5 < T_4$, hình 2.4.4e, ở nhánh trái, khi nối G_A^S với G_{AB}^S ta thấy đoạn thẳng này chỉ tiếp xúc với đường cong $G(c)$ tại điểm E_1 , khi đó pha lỏng sẽ xảy ra hiện tượng kết tinh cùng tinh (kết tinh đồng thời hai pha: nguyên A và hợp chất hoá học A_mB_n), tương ứng với điểm hình E_1 trên hình 2.4.4g; bên nhánh phải ta cũng kẻ các tiếp tuyến từ G_{AB}^S và từ G_B^S với đường cong $G(c)$ ta được 2 tiếp điểm R và S. Các đoạn thẳng này đều nằm dưới đường cong $G(c)$. Ở nhiệt độ này tại điểm có thành phần S pha lỏng kết tinh ra nguyên B, nên khi đó hệ tồn tại 2 pha: rắn B và lỏng; các hợp kim có thành phần A_mB_n và R cũng tồn tại 2 pha: hợp chất hoá học A_mB_n và lỏng. Các điểm hình E_1' , R' và S' trên hình 2.4.4g mô tả trạng thái ta vừa nói. Tuy nhiên các hợp kim từ R đến S vẫn còn là pha lỏng.

- Ở nhiệt độ $T = T_6 < T_5$, hình 2.4.4e, thì nhánh bên phải của đường cong $G(c)$ cũng chỉ còn tiếp xúc với đoạn thẳng $\overline{G_{AB}^S G_B^S}$ tại điểm E_2 . Khi đó pha lỏng xảy ra phản ứng cùng tinh, tương tự trường hợp E_1 ở nhánh trái, chỉ khác là ở đây hệ tồn tại 3 pha: lỏng L, nguyên rắn B và hợp chất hoá học A_mB_n , vì pha lỏng có nồng độ cùng tinh trùng

với điểm E_2 nên xảy ra phản ứng cùng tinh ($B + A_mB_n$) và được mô tả bằng điểm E'_2 trên hình 2.4.4g.

Nối tất cả các điểm I' , K' , F' , E'_1 , L' , H' , P' , R' , E'_2 , S' và M' ta được những đường lỏng ứng với mọi thành phần của hợp kim; các đường nằm ngang đi qua E_1 và E_2 được gọi là những đường cùng tinh hay đường đặc. Đó chính là *GDTT hai nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hoà tan có hạn ở trạng thái rắn, tạo ra hợp chất hoá học ổn định*. Từ giản đồ này ta thấy hợp chất hoá học A_mB_n ổn định ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ cùng tinh T_{E1} và T_{E2} . Trong một số trường hợp thậm chí nó còn ổn định ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tạo ra nó.

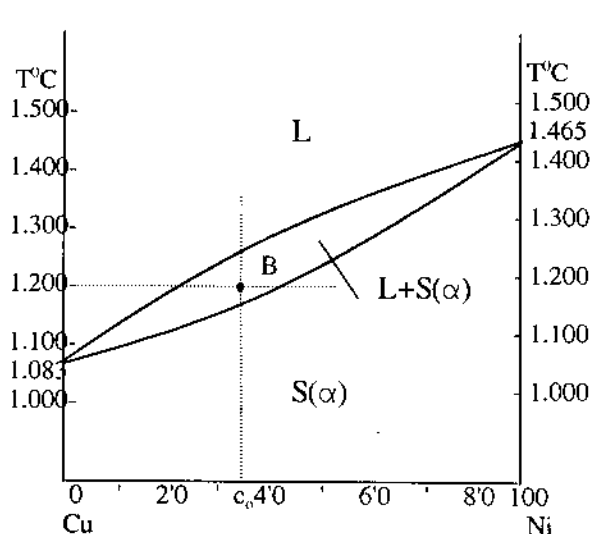
Trên đây ta đã ứng dụng phương pháp nhiệt động hình học để xây dựng GDTT cho một số trường hợp điển hình. Tất nhiên còn nhiều phương pháp khác cũng có thể xây dựng được GDTT dựa trên cơ sở thay đổi thể tích, cơ tính, lý tính (điện, từ,...) của kim loại và hợp kim hoặc bằng thực nghiệm.

§2.5. Khảo sát sự thay đổi tổ chức pha phụ thuộc thành phần và nhiệt độ

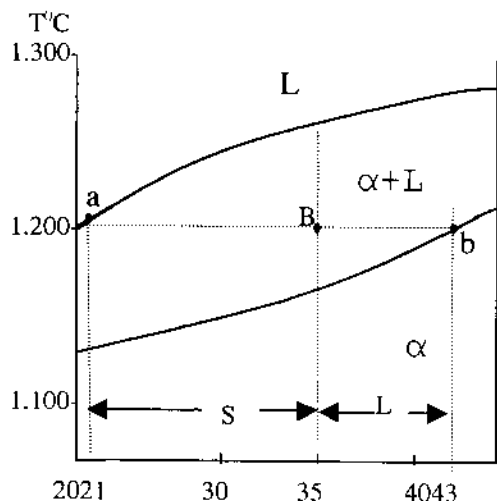
2.5.1. Tổ chức pha của hợp kim hai nguyên hoàn tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn

Dưới đây ta sẽ khảo sát một trường hợp cụ thể quá trình hình thành các pha khi làm nguội liên tục của hợp kim 2 nguyên: đồng (Cu) và niken (Ni). Giản đồ trạng thái của hợp kim này được mô tả trên hình 2.5.1.

Như ta đã nghiên cứu trong phần xây dựng GDTT 2 nguyên. Các đường lỏng và đường đặc là những đường cong liên tục đều được bắt đầu và kết thúc ở các điểm nhiệt độ nóng chảy của các nguyên nguyên chất mà ở đây là đồng (Cu) ($T_{0(Cu)} = 1.083^{\circ}C$) và Ni ($T_{0(Ni)} = 1.465^{\circ}C$). Giản đồ này có dạng giản đồ loại I, hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn. Các đường lỏng (biểu diễn các điểm bắt đầu kết tinh) và đường đặc (biểu diễn các điểm kết thúc kết tinh) là những đường cong liên tục, phụ thuộc nhiệt độ và nồng độ, có xu hướng tăng theo chiều tăng của nồng độ chất hoà tan của nguyên có nhiệt độ nóng chảy cao (ở đây $T_{0(Ni)} > T_{0(Cu)}$) nên đường cong cao dần khi chuyển dịch về phía phải từ 0%Ni đến 100%Ni. Bây giờ ta khảo sát một hợp kim có thành phần $C = 35\%Ni$ ở nhiệt độ $T = 1.200^{\circ}C$, tương ứng với điểm hình B, hình 2.5.1. Từ điểm B ta kẻ đoạn thẳng song song trục nồng độ, đoạn thẳng này cắt đường lỏng tại a, đường đặc tại b hình 2.5.2. Ta đặt $\overline{Ba} = S$ và $\overline{Bb} = L$. Ở nhiệt độ này hợp kim tồn tại 2 pha: dung dịch rắn niken hoà tan vào đồng - $S(\alpha)$, và pha lỏng L. Từ giản đồ trạng thái, hình 2.5.1, ta có thể xác định được số phần trăm của pha lỏng và pha rắn tại nhiệt độ xác định nào đó.



Hình 2.5.1. GDTT 2 nguyên của Cu và Ni.



Hình 2.5.2. Xác định % khối lượng lỏng và rắn trong hỗn hợp kim loại đang kết tinh.

Ví dụ, tại nhiệt độ 1.200°C, nếu gọi thành phần của hợp kim là C_0 , tỉ lệ khối lượng của pha lỏng trong dung dịch là $W_L\%$ và tỉ lệ khối lượng pha rắn là $W_\alpha\%$. Từ các điểm a và b ta dóng xuống trục nồng độ ta sẽ xác định được nồng độ tương ứng của pha rắn $C_\alpha = 43\%Ni$ và $57\%Cu$, nồng độ của pha lỏng là $C_L = 21\% Ni$ và $79\% Cu$. Tỉ lệ khối lượng của mỗi pha trong hợp kim ở nhiệt độ này được xác định bằng quy tắc đòn bẩy như sau:

Pha lỏng:

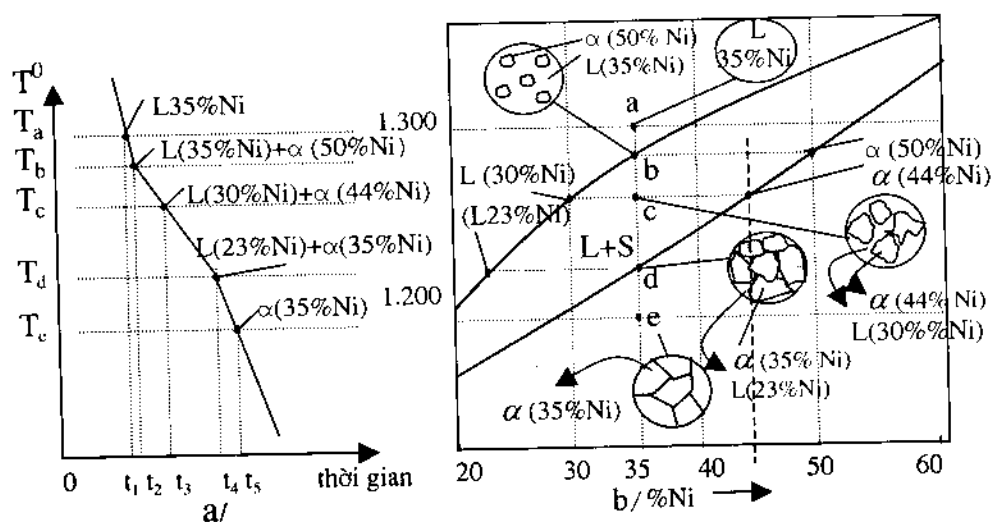
$$W_L = \frac{L}{S + L} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{43 - 35}{43 - 21} 100 = 36,37\%$$

Tương tự, pha rắn:

$$W_\alpha = \frac{S}{S + L} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 21}{43 - 21} 100 = 63,63\%$$

Hoặc ta cũng có thể xác định được tỷ lệ thể tích của mỗi pha, bằng cách lấy các kết quả của mỗi pha vừa tính được chia cho khối lượng riêng của mỗi nguyên, ta sẽ nhận được tỷ lệ thể tích tương ứng của pha lỏng và pha rắn.

Tiếp theo ta sẽ khảo sát quá trình hình thành pha rắn α của hợp kim này khi làm nguội liên tục từ pha lỏng- nhiệt độ T từ 1300°C xuống dưới 1100°C đến nhiệt độ phòng. Từ điểm B(35%Ni, 65%Cu) trên giản đồ ta kẻ một đường thẳng song song với trục nhiệt độ, và đánh dấu các điểm đặc trưng nằm trong các vùng khác nhau: a,b,c,d,e., hình 2.5.3. Ta thấy:



Hình 2.5.3. Tổ chức pha của hợp kim 35%Ni ở các nhiệt độ khác nhau:
a/ diễn biến pha khi làm nguội liên tục từ nhiệt độ pha lỏng đến nhiệt độ phòng;
b/ Tổ chức pha ứng với các điểm nằm trong các vùng L, L+S và S.

- Điểm a nằm trong vùng lỏng, hình 2.5.3b, $T = T_a$. Nhiệt độ này cao hơn đường lỏng nên dung dịch lỏng chưa kết tinh, nồng độ của pha lỏng L là nồng độ của dung dịch hợp kim L(35%Ni, 65%Cu). Trên giản đồ nguội nhiệt độ-thời gian $f(T, t)$, hình 2.5.3a, ta đánh dấu một cặp điểm T_a, t_1 .

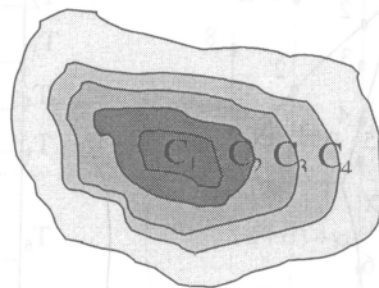
- Tại ($T = T_b$) điểm b nằm trên đường lỏng, khi đó pha lỏng (35%Ni, 65%Cu) bắt đầu kết tinh ra pha rắn α có hàm lượng Ni ứng với đường nhiệt độ kéo dài, cắt đường đặc tại điểm ứng với nồng độ (50%Ni, 50%Cu). Trên giản đồ $f(T, t)$ ta đánh dấu cặp điểm T_b, t_2 .

- Tại $T = T_c$, điểm c nằm trong vùng 2 pha (L+S), thấp hơn nhiệt độ đường lỏng nhưng còn cao hơn nhiệt độ đường đặc. Khi đó nồng độ tương ứng của các pha: rắn α (44%Ni, 56%Cu) và lỏng L(30%Ni, 70%Cu), với cặp điểm T_c, t_3 , hình 2.5.3a. Ở đây ta thấy hàm lượng Ni chứa trong pha rắn α thấp hơn so với pha rắn α đã được kết tinh ở nhiệt độ T_a , vì một số nguyên tử Ni đã kết tinh trước đó nên trong dung dịch lỏng ở nhiệt độ này nghèo Ni hơn. Trên giản đồ ta thấy khi nhiệt độ kết tinh càng giảm thì thành phần Ni trong dung dịch lỏng ngày càng chuyển xa điểm gốc, từ 50% Ni giảm xuống 44% Ni, (theo đường đặc), và từ 35% Ni giảm xuống 30% Ni (theo đường lỏng).

- Khi $T = T_d$, điểm d nằm trên đường đặc. Ở nhiệt độ này quá trình kết tinh kết thúc, thành phần Ni trong pha rắn α kết tinh cuối cùng giảm còn (35%Ni, 65%Cu) đúng bằng thành phần của hợp kim ở trạng thái lỏng ban đầu, nồng độ Ni trong pha lỏng bây giờ chỉ còn (23%Ni, 77%Cu), tương ứng cặp điểm T_d, t_4 hình 2.5.3a.

- Tại $T = T_c$ điểm e nằm hoàn toàn trong vùng rắn $S(\alpha)$, ở nhiệt độ này hệ chỉ tồn tại duy nhất pha rắn $S(\alpha)$. Trên giản đồ $f(T, t)$ hình 2.5.3a ta nối tất cả các điểm vừa đánh dấu của quá trình làm nguội liên tục khi đi qua các vùng đặc trưng của giản đồ trạng thái, ta được một đường gãy khúc tại các điểm cắt nhau của đường nguội với các đường lỏng và đường đặc, hình 2.5.3a.

Từ việc khảo sát quá trình làm nguội một hợp kim, ta thấy pha rắn α kết tinh ở nhiệt độ càng cao thì hàm lượng Ni trong dung dịch rắn α càng lớn và kết tinh ở nhiệt độ càng thấp thì hàm lượng Ni càng thấp. Từ đó dẫn tới một hiện tượng phân bố nồng độ trong pha rắn không đồng đều giữa phần kết tinh trước và phần kết tinh sau. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng *thiên tích* (xem 1.5.3). Nếu cắt một mẫu kim loại sau khi kết tinh trên tiết diện ngang ta thấy có sự "phân lớp" nồng độ N_i giảm dần từ lõi ra biên. Nồng độ $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5, \dots$, cao nhất là ở lõi và giảm dần ra đến lớp vỏ ngoài cùng như đã được mô tả trên hình 2.5.4.



Hình 2.5.4. Hiện tượng thiên tích nồng độ giảm dần từ lõi ra biên.

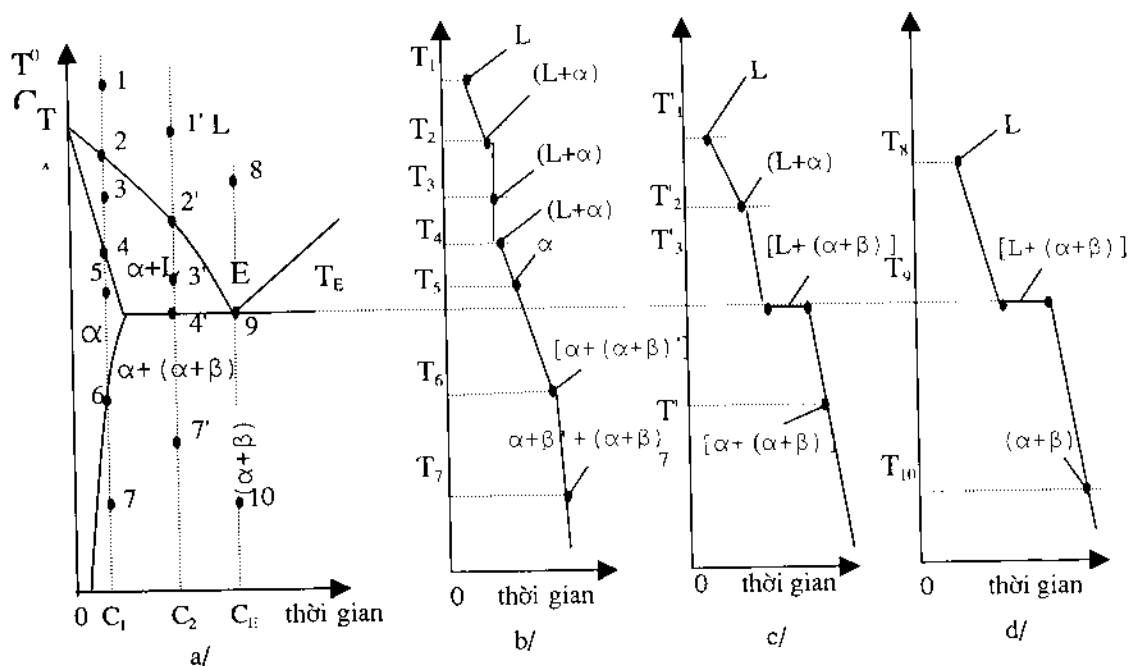
2.5.2. Tổ chức pha của hợp kim hai nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, không hoà tan hoặc hoà tan có hạn ở trạng thái rắn

Như trên ta đã thấy các điểm giống và khác nhau trong các trường hợp giản đồ loại II và loại III, việc hình thành tổ chức pha ở hai trường hợp này cũng giống nhau khi nhiệt độ đạt tới các điểm chuyển tiếp từ vùng lỏng (L) sang vùng hai pha (L+S), nhưng có sự khác nhau giữa chúng là khi tạo thành pha rắn ở giản đồ loại II là tạo ra nguyên nguyên chất A hoặc B, còn giản đồ loại III thì tạo ra dung dịch rắn α và β . Dưới đây ta xét sự hình thành các pha khi làm nguội liên tục cho cả hai trường hợp này.

1/ Trước hết ta xét 3 hợp kim điển hình ứng với các thành phần: C_1 , C_2 , và C_E của hợp kim 2 nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn tạo ra dung dịch rắn quá bão hoà. Giản đồ loại III, hình 2.5.5a.

* Hợp kim $C = C_1$, hình 2.5.5b. Khi giảm nhiệt độ từ T_1 xuống T_2 thì đường nguội $f(T, t)$ là một đoạn thẳng T_{12} . Tại điểm 2 nằm trên đường lỏng, nhiệt độ $T = T_2$ pha lỏng bắt đầu kết tinh pha rắn α , nên tại đây hệ tồn tại 2 pha: L và $S(\alpha)$, pha lỏng có thành phần C_1 , còn thành phần của pha rắn α được xác định bởi điểm cắt nhau giữa đường đặc với đường T_2 kéo dài sang bên trái song song với trục nồng độ, (dóng xuống trục nồng độ). Tại đây hệ có bậc tự do bằng 1, ($N = 2$, $f = 2$, $B = 1$ xem biểu thức 2.1.5), do đó hàm $f(T, t)$ bị gián đoạn, tạo thành điểm gãy khúc. Tiếp tục giảm nhiệt độ xuống $T = T_3$ và $T = T_4$ thì hàm $f(T, t)$ vẫn là một đoạn thẳng $T_{2-3,4}$ vì trong khoảng nhiệt độ này hệ luôn tồn tại 2 pha: L và $S(\alpha)$; bậc tự do bằng 1, có nghĩa là ta có thể thay đổi một thông số tuy

ý: hoặc thành phần, hoặc nhiệt độ mà hệ vẫn giữ ở trạng thái cân bằng 2 pha. Trong khoảng này thành phần của chúng biến đổi theo nhiệt độ như đã phân tích ở hình 2.5.3.



Hình 2.5.5. Sự biến đổi pha khi làm nguội liên tục:
 a/- giản đồ pha; b/- hợp kim C_1 ; c/- hợp kim C_2 ;
 d/- hợp kim cùng tính C_E

- Tại nhiệt độ $T = T_4$ điểm 4 nằm trên đường đặc nên quá trình kết tinh của hợp kim này kết thúc, hệ chỉ còn duy nhất một pha rắn $S(\alpha)$.

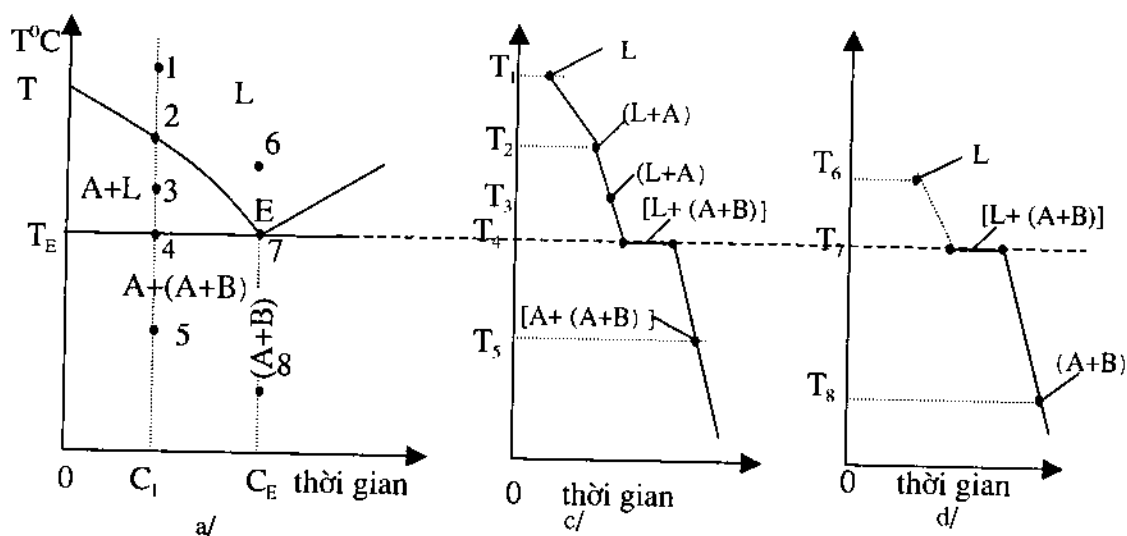
- Tiếp tục giảm nhiệt độ từ T_4 qua T_5 xuống T_6 hệ cũng chỉ tồn tại 1 pha rắn α , nên hàm $f(T,t)$ cũng là một đoạn thẳng nhưng bị đổi hướng, do hệ biến đổi từ 2 pha sang 1 pha nên hàm $f(T,t)$ không liên tục, ($B = 2$, vì $N = 2$, $f = 1$). Trong khoảng nhiệt độ này ta có thể thay đổi cả hai thông số (nồng độ và nhiệt độ) mà hệ vẫn tồn tại cân bằng ở trạng thái một pha rắn $S(\alpha)$.

- Tại $T = T_6$, điểm 6 nằm trên đường giới hạn hoà tan, nên ở đây pha rắn α đã trở nên quá bão hoà đối với nguyên B, làm cho hệ mất cân bằng. Do đó α tiết ra pha rắn β' để hệ giảm năng lượng tự do. Như vậy tại điểm 6, trong hệ tồn tại 2 pha: α và pha quá bão hoà β' .

* Hợp kim $C = C_2$: Ở nhiệt độ $T = T_1$, hình 2.5.5c, giống như ở T_1 hệ tồn tại chỉ có 1 pha lỏng. Khi giảm nhiệt độ xuống $T = T_2$ thì pha lỏng cũng bắt đầu kết tinh ra pha rắn $S(\alpha)$ giống như ở T_2 . Cũng tương tự, đối với trường hợp của $T = T_3$. Tuy nhiên khi nhiệt độ giảm xuống $T = T_4 = T_E$ thì thành phần của nguyên B trong pha lỏng tăng từ C_2 đến C_E . Khi đó, như đã nói ở mục 2.4.3, nhiệt độ $T = T_E$, và thành phần $C = C_E$ nên trong pha lỏng xuất hiện kết tinh cùng tính (xem mục 2.4.3) gồm dung dịch rắn α và dung

dịch rắn β . Tại nhiệt độ T_E và thành phần cùng tinh C_E hệ tồn tại 3 pha: pha lỏng L, pha rắn α và pha rắn β , nên suy ra bậc tự do $B = 0$, có nghĩa là ở đây muốn giữ cho hệ vẫn tồn tại ở trạng thái cân bằng 3 pha thì ta không thể thay đổi bất kỳ một thông số nào. Trên giản đồ nguội hình 2.5.5c nó được biểu diễn hàm $T = f(t) = T_E = \text{const}$ là một đoạn thẳng nằm ngang, song song với trục nóng độ. Tại $T = T_5$ quá trình kết tinh kết thúc và hệ chỉ còn 2 pha rắn: α và cùng tinh $(\alpha+\beta)$, (Chú ý! hợp kim cùng tinh được để trong dấu ngoặc đơn). Tiếp tục giảm nhiệt độ từ T_5 qua T_7 xuống nhiệt độ phòng hệ vẫn duy trì 2 pha rắn α và cùng tinh $(\alpha+\beta)$, nên hàm $f(T,t)$ là một đoạn thẳng. Hợp kim này được gọi là hợp kim trước cùng tinh.

- Tại $T = T_8$ nồng độ $C = C_H$, hình 2.5.5d, hợp kim ở trạng thái lỏng, giống trường hợp $C = C_1$ ở nhiệt độ $T = T_1$. Khi giảm nhiệt độ xuống $T = T_9 = T_E$ sự việc xảy ra hoàn toàn giống trường hợp ứng với $T = T_5$ của hợp kim C_2 , là tại đây có phản ứng cùng tinh từ pha lỏng kết tinh trực tiếp hai pha rắn đồng thời $(\alpha+\beta)$. Như vậy ở thành phần cùng tinh C_E , khi làm nguội hợp kim đã bỏ qua giai đoạn kết tinh ra pha rắn α trước, sau đó mới kết tinh cùng tinh như hợp kim C_2 . Khi tiếp tục giảm nhiệt độ về nhiệt độ phòng thì hợp kim này chỉ tồn tại duy nhất thành phần cùng tinh $(\alpha+\beta)$, không có dung dịch rắn α như hợp kim trước cùng tinh, hình 2.5.5d.



Hình 2.5.6. Quá trình biến đổi pha của hợp kim 2 nguyên.
a/- GDTT 2 nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn; c/- ứng với nồng độ C_1 ; d/- ứng với nồng độ C_E .

2/ Phân tích quá trình biến đổi pha trong hợp kim 2 nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái rắn, không hoà tan vào nhau ở trạng thái lỏng, (giản đồ loại II), hình 2.5.6. Ở đây về hình dạng của giản đồ ta thấy tương tự như trường hợp giản đồ loại III vừa xét ở trên. Tuy nhiên khi kết tinh từ pha lỏng hợp kim không tạo ra các dung dịch rắn α và β mà là tạo ra các nguyên nguyên chất A và B. Do đó, trong trường hợp này ta có thể ứng dụng kết quả của mục (a/) trên đây, bằng cách thay tất cả các ký tự α bằng ký tự A, và ký tự β bằng ký tự B, ta sẽ có được các kết quả cho trường hợp đang xét, như đã

trình bày trên các hình 2.5.6a,c,d. Ở đây không thấy có trường hợp tương ứng với hợp kim C_1 như hình 2.5.5a,b, vì là hợp kim mà các nguyên không hoà tan vào nhau ở trạng thái rắn. Do đó trong quá trình làm nguội pha lỏng không tạo ra dung dịch rắn α hoặc β như trường đã xét ứng với nồng độ C_1 tại điểm a/ của mục này.

Hai điểm vừa xét trên đây ta mới chỉ khảo sát các nồng độ điển hình ở nhánh từ nồng độ cùng tinh C_E về phía trái của giản đồ $C < C_E$ thường gọi là *hợp kim trước cùng tinh*. Các nồng độ phía bên phải, $C > C_E$ gọi là các *hợp kim sau cùng tinh*, cũng có kết quả hoàn toàn tương tự, chỉ khác là khi giảm nhiệt độ đến đường lỏng thay vì kết tinh nguyên A hay dung dịch rắn α lại kết tinh ra nguyên B hoặc dung dịch rắn β .

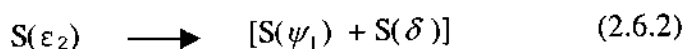
§2.6. GĐTT 2 nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn có kèm theo các phản ứng cùng tích, bao tinh và bao tích

Ở trên ta đã nghiên cứu về hiện tượng cùng tinh, tiếp theo ta sẽ khảo sát một số hiện tượng khác xảy ra trong quá trình kết tinh của hợp kim 2 nguyên, mà điển hình là hợp kim Al-Cu như GĐTT được mô tả trên hình 2.6.1.

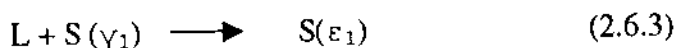
Trên giản đồ này có các ký tự bằng chữ Hy Lạp: $\zeta, \theta, \eta, \psi, \delta, \gamma, \beta, \alpha, \dots$ là những ký hiệu của các loại dung dịch rắn được tạo thành ở các nồng độ và nhiệt độ khác nhau. Ngoài các điểm cùng tinh mà ta đã biết như các điểm E_1, E_2 các đoạn thẳng nối nhau có dạng giống chữ V gạch chân, là những phản ứng từ *một pha lỏng tạo ra đồng thời hai pha rắn*, và được gọi là *phản ứng cùng tích*. Các phản ứng này có thể mô tả bằng phương trình,

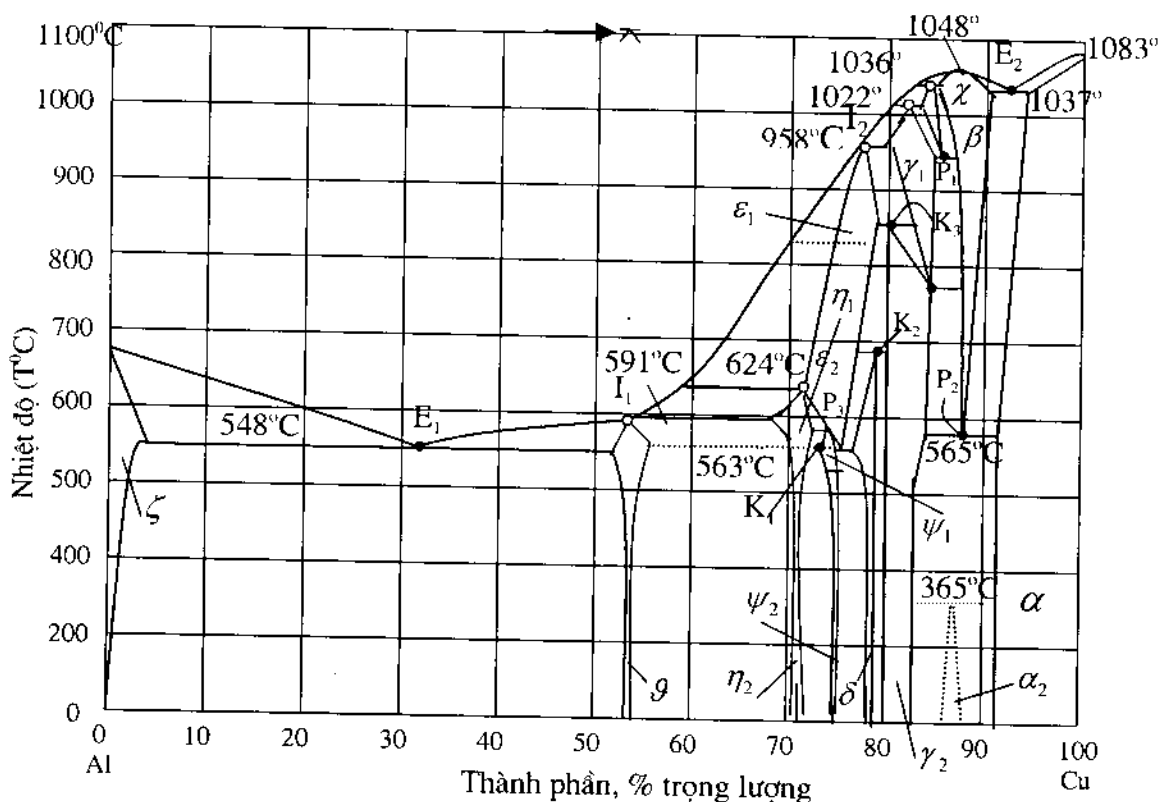


Ở đây ta còn thấy: tại các điểm thấy P_1, P_2, P_3 là những pha rắn cũng có dạng chữ V gạch chân nhưng ở đây là phản ứng của *một pha rắn tạo ra đồng thời hai pha rắn mới*. Như vậy khi pha rắn có thành phần và nhiệt độ này sẽ xảy ra phản ứng từ một pha rắn tạo ra đồng thời hai pha rắn mới, và phản ứng này được gọi là *phản ứng cùng tích* (tương tự phản ứng cùng tinh, nhưng nằm trong hai dấu móc vuông). Ví dụ một phản ứng loại này được mô tả bằng phương trình sau



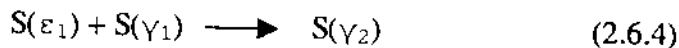
- Tại các điểm hình $I_1, I_2, I_3, \dots$ có dạng chữ π nằm sấp, một bên (trái) các điểm này là pha lỏng còn phía đối diện (bên phải) là các dung dịch rắn. Như vậy các điểm I này mô tả hiện tượng *một pha lỏng bao bọc một pha rắn để tạo ra một pha rắn mới*, nên được gọi là *phản ứng bao tinh*. Ví dụ một phản ứng loại này được mô tả bằng phương trình





Hình 2.6.1. GĐTT của hợp kim Al-Cu có tạo ra các pha trung gian.

- Tại các điểm hình $K_1, K_2, K_3, \dots$ cũng có dạng chữ K nằm sắp nhưng cả hai bên trái và phải chúng đều là pha rắn. Điều đó mô tả một hiện tượng là hai pha rắn kết hợp với nhau tạo ra một pha rắn mới, nên chúng được gọi là phản ứng bao tích, một trong các phản ứng này được mô tả bằng phương trình sau:

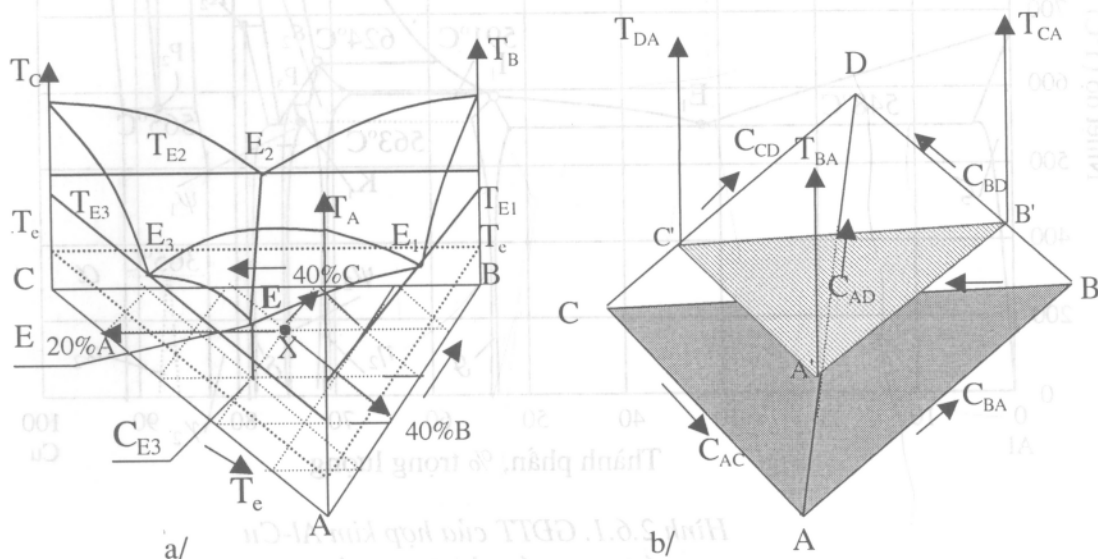


Trên đây ta đã phân tích một số giản đồ đơn giản nhưng rất cơ bản và rất điển hình của các hợp kim 2 nguyên, trong thực tế còn có nhiều loại giản đồ phức tạp hơn như các hợp kim 3 hay 4 nguyên. Tuy nhiên khi đã nắm chắc phương pháp phân tích đã được đề cập ở trên ta có thể phân tích được bất kỳ loại giản đồ phức tạp khác.

§ 2.7. Dạng giản đồ trạng thái ba và bốn nguyên

Để khảo sát các hợp kim ba nguyên người ta thường phải dùng giản đồ không gian ba chiều, trong đó mặt đáy là một tam giác cân, các cạnh biểu diễn nồng độ của từng cặp nguyên tố tăng theo chiều ngược chiều kim đồng hồ. Các trục tung theo phương z, biểu diễn nhiệt độ của các nguyên như mô tả trên hình 2.7.1a. Ví dụ để xác định hợp kim

có thành phần X. Từ X ta kẻ các đường song song với các cạnh thành phần như mô tả bằng các đường mũi tên, tại đó ta đọc giá trị như đã ghi trên trục thành phần của hợp kim X là: $(20\%A + 40\%B + 40\%C = 100\%)$. Trên giản đồ này ta thấy có hai loại cùng tinh: loại cùng tinh hai nguyên (E_1, E_2, E_3) nằm trên các cạnh tương ứng với mỗi cặp nguyên. Ví dụ, trên cạnh A-C có điểm cùng tinh E_1 , trên cạnh B-C có điểm cùng tinh E_2 , trên cạnh C-A có điểm cùng tinh E_3 ; loại cùng tinh 3 nguyên nằm tại điểm có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của các điểm cùng tinh hai nguyên, và nằm tại điểm E hình 2.7.1a



Hình 2.7.1 GĐTT hợp kim ba nguyên A,B,C:

a- GĐTT cùng tinh ba nguyên;

b- GĐTT bốn nguyên.

GĐTT bốn nguyên thì thành phần các nguyên được biểu diễn trên các mặt của một tứ diện, mỗi mặt là một tam giác đều biểu diễn thành phần của từng ba nguyên một như giản đồ ba nguyên, còn mỗi cạnh biểu diễn thành phần của từng cặp hai nguyên hình 2.7.1. Để biểu diễn nhiệt độ người ta cắt tứ diện theo các mặt song song với các mặt đáy, ví dụ, đáy của hợp kim ba nguyên $B'C'D'$ và gắn các trục nhiệt độ (trục tung) vào các đỉnh của các tam giác đều của ba nguyên tương ứng hình 2.7.1b.

Chương 3

BẢN CHẤT PHA TRONG HỢP KIM

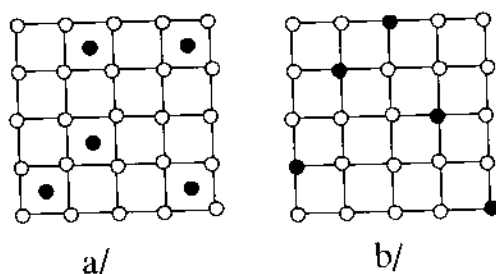
Khi trộn lẫn hai hoặc nhiều nguyên tố với nhau, tùy thuộc vào thành phần tham gia và các điều kiện bên ngoài mà chúng có thể tạo các pha khác nhau. Khả năng tồn tại của các pha có thể phát hiện được bằng cách nghiên cứu giản đồ trạng thái như đã trình bày ở chương 2. Mục đích của chương này là nghiên cứu bản chất của các pha được tạo thành trong hợp kim.

Để nghiên cứu bản chất các pha người ta thường phân loại chúng thành từng nhóm có cùng tính chất. Vì trong thực tế không thể xét từng pha một bởi số lượng các pha được tạo thành với đặc điểm cấu trúc cơ, lý tính khác nhau có thể đến hàng vạn hoặc hơn thế nữa. Do đó, người ta chia các pha trong hợp kim thành hai loại chủ yếu: *Dung dịch rắn* và *pha trung gian*. Trong mỗi loại tùy thuộc vào đặc điểm cụ thể mà người ta chia thành những nhóm khác nhau. Ví dụ, đối với dung dịch rắn: tùy thuộc vào cách sắp xếp của nguyên tử trong mạng tinh thể mà người ta phân thành *dung dịch rắn xen kẽ*, *dung dịch thay thế* hay *dung dịch rắn có trật tự*. Trong các pha trung gian: thì tùy thuộc vào đặc điểm liên kết, cấu trúc mạng tinh thể mà người ta chia thành hợp chất hoá học hoá trị, hay các pha có tên riêng như: pha điện tử, pha xen kẽ, pha Laves.... Trên giản đồ trạng thái hai nguyên thì dung dịch rắn có thành phần nằm ở sát vùng cực trái hoặc cực phải, còn pha trung gian thì nằm ở khoảng giữa. Tất nhiên nếu hai nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau ở mọi thành phần thì không tồn tại các pha trung gian.

§3.1. Dung dịch rắn

Để dễ hình dung về dung dịch rắn ta có thể hiểu như dung dịch lỏng. Nếu lấy muối ăn (NaCl) hoà tan trong nước ta nhận được dung dịch lỏng nước-muối. Trong đó các phân tử NaCl nằm xen kẽ với các phân tử nước (H_2O). Sự phân bố của hai loại phân tử này không tuân theo một quy luật nhất định nào, nhưng nó tạo nên một dung dịch đồng nhất trong toàn bộ thể tích. Đối với dung dịch rắn ta cũng có một hình ảnh tương tự. Hai hoặc nhiều kim loại cũng có thể hoà tan vào nhau ở trạng thái rắn để tạo thành một dung dịch rắn. Tất nhiên không phải kim loại nào cũng có thể tạo thành dung dịch rắn mà chúng phải tuân theo một số điều kiện nhất định, ta sẽ xét sau.

Cũng như dung dịch lỏng, trong dung dịch rắn nguyên tố nào có lượng chứa nhiều hơn được gọi là dung môi, còn nguyên tố còn lại gọi là chất hoà tan. Tuy nhiên đây cũng chỉ là một khái niệm tương đối, vì có khi số lượng của hai chất có tỷ lệ 1:1. Để cho tiện, trong hệ hai nguyên tố ký hiệu nguyên tố dung môi là A, còn chất hoà tan là B. Đặc điểm chủ yếu của dung dịch rắn là có mạng tinh thể giống với kiểu mạng của dung môi. Từ đó cũng có thể thấy rằng dung dịch rắn được tạo thành bằng cách các nguyên tử của nguyên tố B chen vào mạng tinh thể nằm ở vị trí lỗ trống giữa các nút mạng, nên nó không làm thay đổi kiểu mạng của dung môi A, hình 3.1.1a. Kiểu sắp xếp này thường được gọi là dung dịch rắn xen kẽ. Một kiểu sắp xếp khác là các nguyên tử hoà tan B thay thế vị trí của các nguyên tử ở nút mạng dung môi A hình 3.1.1b, được gọi là dung dịch rắn thay thế. Nói chung sự sắp xếp của chất hoà tan B vào dung môi A không tuân theo một quy luật nào. Tuy nhiên trong một số điều kiện nhất định sự sắp xếp này trở nên có quy luật và được gọi là dung dịch rắn có trật tự.



Hình 3.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể:
a/ Dung dịch rắn xen kẽ;
b/ Dung dịch rắn thay thế.

Thành phần theo số lượng các nguyên A và B tham gia vào dung dịch được biểu thị bằng phần trăm X_A và X_B , tính theo nguyên tử hoặc trọng lượng của dung dịch rắn theo biểu thức.

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \times 100\%, \text{ và } X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100\% \text{ hay } X_A + X_B = 100\%$$

Khi biết phần trăm tính theo trọng lượng P_K có thể tính được phần trăm tính theo nguyên tử g_K nhờ các công thức sau:

$$g_K = \frac{\frac{P_K}{A_K}}{\sum_{i=1}^N \frac{P_i}{A_i}} \cdot 100\%, \quad P_K = \frac{g_K A_K}{\sum_{i=1}^N g_i A_i} \cdot 100\%$$

trong đó, N nguyên tử của dung dịch rắn gồm tất cả các nguyên tham gia trong hệ; g_K và P_K tương ứng là số phần trăm tính theo nguyên tử, và phần trăm tính theo trọng lượng của nguyên thứ k trong hệ. Giả sử trong hệ hai nguyên: nguyên A có trọng lượng nguyên tử là A_A , và nguyên B có trọng lượng nguyên tử B_B thì công thức trên trở thành

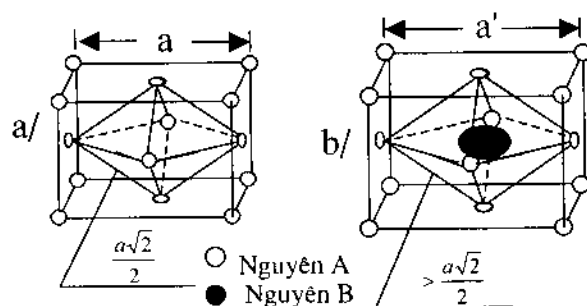
$$g_A = \frac{\frac{P_A}{A_A}}{\frac{P_A}{A_A} + \frac{P_B}{A_B}} 100\%, \quad P_A = \frac{g_A A_A}{g_A A_A + g_B B_B} 100\%$$

Nếu nguyên B có thể hoà tan trong dung môi A với lượng bất kỳ, tức là X_B thay đổi từ 0% đến 100% (hoặc ngược lại) thì ta gọi đó là *dung dịch rắn hoà tan vô hạn*. Nếu B chỉ có thể hoà tan dưới một giới hạn nhất định thì gọi đó là *dung dịch rắn hoà tan có hạn*. Sau đây ta xét cụ thể từng dung dịch đã nói trên.

3.1.1. Dung dịch rắn xen kẽ

Để cho những nguyên tử của nguyên tố hoà tan có thể chen vào khoảng trống giữa các nguyên tử của dung môi A tạo thành dung dịch rắn xen kẽ, thì đường kính nguyên tử B phải nhỏ hơn hoặc bằng kích thước của lỗ trống 4 mặt, hoặc lỗ trống 8 mặt của ô mạng dung môi. Như vậy khi tạo thành dung dịch rắn xen kẽ kiểu mạng của dung môi không thay đổi, mà chỉ thay đổi số nguyên tử trong một ô cơ bản hoặc trong mạng.

Hình 3.1.2. Nguyên tử của nguyên tố hoà tan chen vào lỗ trống 8 mặt trong mạng tinh thể của dung môi.



* *Tương quan về kích thước nguyên tử.* Trong hình 3.1.2 mô tả cách bố trí nguyên tử theo mặt tinh thể (100) của mạng lập phương tâm mặt trước và sau khi tạo thành dung dịch rắn. Nếu đường kính của nguyên A là d , thì cạnh của lỗ trống 8 mặt là $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

Nếu đường kính nguyên tử nguyên B lớn hơn kích thước của lỗ trống khối 8 mặt thì khi chen vào đó nó làm cho các nguyên tử xung quanh dãn ra một ít, tạo ra trường xê dịch đàn hồi, và cạnh của lỗ trống 8 mặt bây giờ là $b' > b$. Tuy nhiên tỉ lệ của đường kính của các nguyên tử dung môi và đường kính nguyên tử hoà tan không phải là một trị số bất kỳ, mà chỉ nằm trong một giới hạn nhất định. Trong mạng lập phương tâm mặt thì giới hạn đó là:

$$\frac{d_B}{d_A} = \frac{d_{\text{lỗ trống 8 mặt}}}{d_{\text{nguyên tử dung môi}}} = 0,41 \quad (3.1.1)$$

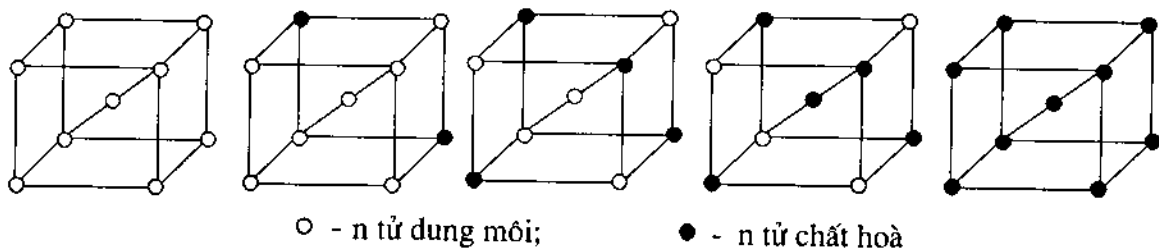
Thực tế cho thấy dung dịch rắn xen kẽ có thể tạo ra khi tỉ số đó đạt đến 0,59.

Tương quan kích thước mới là điều kiện cần, chưa phải là điều kiện đủ, khả năng tạo ra dung dịch rắn xen kẽ còn phụ thuộc vào hàng loạt các yếu tố khác mà cho đến nay vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Vì nếu chỉ tính đến quan hệ kích thước thì chúng phải được tạo ra trong nhiều hệ hợp kim, nhưng thực tế chúng chỉ có thể tạo được trong một số ít trường hợp giữa các á kim H, N, C, B với các kim loại thuộc nhóm chuyển tiếp. Số lượng lỗ trống trong mạng tinh thể là có hạn, do đó nồng độ hoà tan của dung dịch rắn xen kẽ cũng không thể vượt quá giá trị xác định. Ví dụ trong mạng lập phương tâm mặt, nếu nguyên tử hoà tan chiếm tất cả các lỗ hổng của khối tám mặt thì cũng chỉ đạt được 50% nguyên tử. Thực tế giới hạn hoà tan thấp hơn giá trị này.

3.1.2. Dung dịch rắn thay thế

Khi hoà tan nguyên B vào dung môi của nguyên A các nguyên tử của nguyên B không sắp xếp vào các lỗ trống như đã nói ở trên, mà chúng chỉ thế thay thế một số vị trí nút trong mạng tinh thể của dung môi A, như đã thấy trong hình 3.1.1b nên được gọi là dung dịch rắn thay thế. Nếu nguyên B có thể hoà tan vào dung môi A với số lượng bất kỳ, chúng ta có dung dịch rắn hoà tan vô hạn (hoặc cũng có thể nói là hai nguyên tố A và B tạo thành dãy dung dịch rắn liên tục). Nếu lượng hoà tan của các nguyên B vào dung dịch rắn A không vượt qua trị số nhất định nào đó thì ta gọi là dung dịch rắn hoà tan có hạn. Sự tạo thành dung dịch rắn thay thế hoà tan vô hạn hoặc có hạn phụ thuộc vào những yếu tố sau:

* *Tương quan về kiểu mạng.* Từ nguyên lý thay thế ta thấy rằng nếu hai nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau thì chúng phải có kiểu mạng giống nhau. Sơ đồ về sự thay thế các nút mạng của dung môi để tạo thành dãy dung dịch rắn liên tục trong mạng lập phương tâm khối được biểu diễn trên hình 3.1.3.



Hình 3.1.3. Sơ đồ mô tả dãy dung dịch rắn liên tục trong dung dịch rắn thay thế có kiểu mạng lập phương tâm khối.

Nồng độ của nguyên B thay đổi từ 0% đến 100%, khi đó các nguyên tử B đã thay thế hoàn toàn nút mạng của nguyên A. Như vậy không thể có trường hợp hoà tan vô hạn mà kiểu mạng của nguyên A lại khác kiểu mạng của nguyên B. Nếu kiểu mạng khác nhau thì chúng chỉ có thể tạo thành dung dịch rắn hoà tan có hạn. Tuy nhiên để các

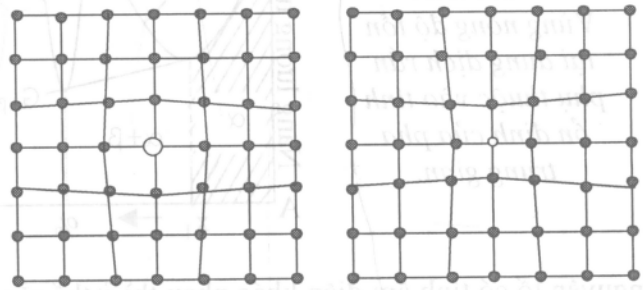
nguyên A và B có thể hoà tan hoàn toàn vào nhau thì yếu tố tương quan về kiểu mạng mới chỉ là điều kiện cần, mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác, vì cũng có những nguyên tố giống nhau về kiểu mạng nhưng lại không hoà tan hoàn toàn vào nhau. Thông thường các nguyên tố trong cùng một nhóm của bảng tuần hoàn Mendêlêep có cùng một kiểu mạng, vì thế chúng có thể tạo thành dung dịch rắn liên tục.

* *Tương quan về đường kính nguyên tử.* Trong trường hợp chung, đường kính nguyên tử của các nguyên tố A và B không giống nhau nên khi hoà tan vào nhau chúng tạo ra kiểu sai lệch điểm, hình 3.1.4, và xung quanh mỗi nguyên tử hoà tan xuất hiện trường sai lệch đàn hồi. Độ xê dịch được tính bằng biểu thức dưới đây

$$\frac{\Delta d}{d_A} = \frac{d_A - d_B}{d_A} \cdot 100\%$$

Hình 3.1.4. Sai lệch điểm do kích thước nguyên tử chất hoà tan B khác kích thước nguyên tử dung môi A:

- nguyên tử chất hoà tan;
- nguyên tử dung môi.



Sự sai khác đường kính nguyên tử giữa các nguyên A và nguyên B càng lớn, nồng độ hoà tan càng cao thì mức độ sai lệch càng nhiều, đến một mức độ nào đó mạng trở nên không ổn định. Khảo sát các trường hợp tạo thành dung dịch rắn thay thế cho thấy rằng, muốn tạo thành dung dịch rắn hoà tan vô hạn thì sự sai khác về đường kính nguyên tử phải nhỏ hơn hoặc bằng 14-15%, nếu vượt quá trị số đó thì chúng chỉ hoà tan có hạn. Điều này cũng giải thích tại sao đại đa số các dung dịch rắn thay thế được tạo thành giữa các kim loại với nhau, chỉ có một số ít trường hợp là giữa kim loại và á kim.

* *Trị số nồng độ điện tử.* Trong kim loại và hợp kim các điện tử ở lớp ngoài cùng có thể tách ra khỏi nguyên tử để trở thành điện tử tự do. Những điện tử đó gọi là điện tử hoá trị, và số lượng của chúng gọi là số hoá trị. Khả năng tạo thành dung dịch rắn thay thế phụ thuộc vào một thông số gọi là *trị số nồng độ điện tử* đó chính là số hoá trị tính trung bình trên một nguyên tử. Đối với một hợp kim hai nguyên A và B thì trị số nồng độ điện tử được tính như sau:

$$C_{dt} = V_A \cdot X_A + V_B \cdot X_B = V_A(1 - X_B) + V_B \cdot X_B \quad (3.1.2)$$

trong đó: C_{dt} - trị số nồng độ điện tử;

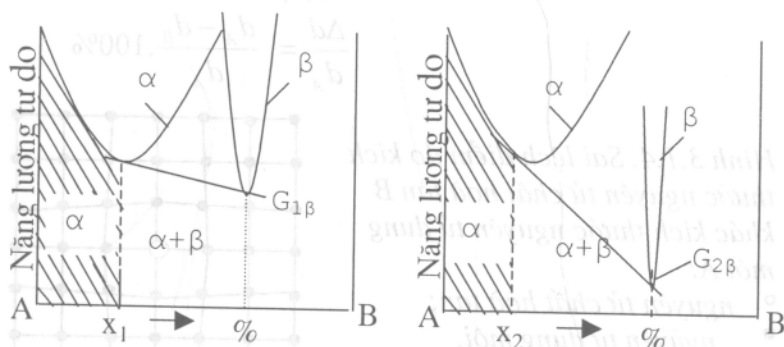
V_A, X_A - hoá trị và thành phần nguyên tử của nguyên A;

V_B, X_B - hoá trị và thành phần nguyên tử của nguyên B.

Thực nghiệm và lý thuyết cho thấy rằng khi tạo thành dung dịch rắn thay thế thì số nồng độ điện tử thường nhỏ hơn một giá trị giới hạn nhất định. Giá trị này phụ thuộc vào kiểu mạng và bản chất của nguyên tử dung môi. Nếu nguyên tử kim loại dung môi có hoá trị 1, và kiểu mạng lập phương tâm mặt thì trị số nồng độ $C_{dt} = 1,36$; nếu là kiểu mạng lập phương tâm khối thì $C_{dt} = 1,48$. Thông thường muốn hoà tan vô hạn thì hoá trị của chất hoà tan B phải bằng hoặc bé hơn hoá trị của dung môi A.

* *Tương quan về tính âm điện.* Trong hoá học tính âm điện thường được dùng để nói lên khả năng tương tác hoá học tạo thành các phân tử. Nếu hai nguyên tử có tính âm điện khác nhau thì chúng dễ tạo thành hợp chất hoá học. Đối với hợp kim, nếu hai

Hình 3.1.5.
Vùng nồng độ tồn tại dung dịch rắn phụ thuộc vào tính ổn định của pha trung gian.



nguyên tố có tính âm điện khác nhau thì ở thể rắn chúng cũng dễ dàng tạo thành các hợp chất hoá học hoặc các pha trung gian hơn, và hạn chế khả năng hoà tan vào nhau để trở thành dung dịch rắn. Hợp chất hoá học và các pha trung gian được tạo thành có tính ổn định càng cao thì giới hạn hoà tan càng thấp. Điều này thấy rõ trên sơ đồ các đường cong năng lượng hình $G_1\beta < G_2\beta$, giới hạn hoà tan $x_2 < x_1$, hình 3.1.5. Bảng 3.1.1 dưới đây liệt kê một số hợp kim có các nguyên tố hoà tan vô hạn và có hạn để làm ví dụ

Bảng 3.1.1

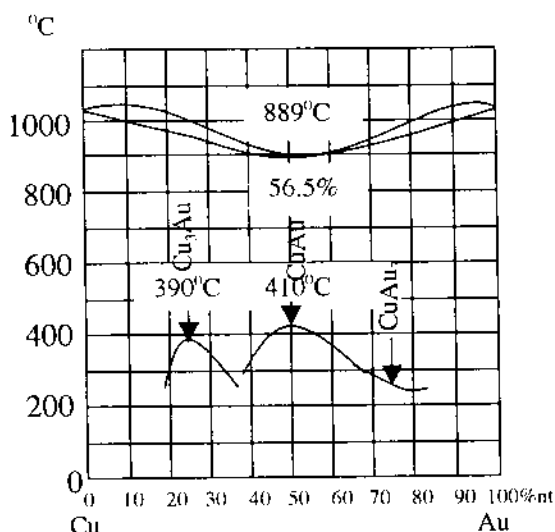
Giới hạn hoà tan	Hệ hợp kim	Nguyên A (dung môi)			Nguyên B (chất hoà tan)			$\frac{\Delta d}{d} \%$
		ký hiệu	kiểu mạng	hoá trị	ký hiệu	kiểu mạng	hoá trị	
vô hạn	Ag-Pd	Ag	A ₁	1	Pd	A ₁	0	4,5
	Au-Ag	Au	A ₁	1	Ag	A ₁	1	0,1
	Au-Cu	Au	A ₁	1	Cu	A ₁	1	12,5
	Au-Ni	Au	A ₁	1	Ni	A ₁	0	13,2
	Bi-Sb	Bi	M.thoi	5	Sb	M.thoi	5	7,5
có hạn	Cu-Zn	Cu	A ₂	1	Zn	LGXC	2	7,2
	Ag-Zn	Ag	A ₁	1	Zn	LGXC	2	7,7
	Au-Sn	Au	LGXC	1	Sn	chính phương	4	9,1
	Cu-Sb	Cu	A ₁	1	Sb	M.thoi	5	21,0

Trong bốn yếu tố trên thì yếu tố nồng độ điện tử và độ sai khác về đường kính là hai yếu tố có ảnh hưởng nhiều nhất đến khả năng tạo thành dung dịch rắn thay thế.

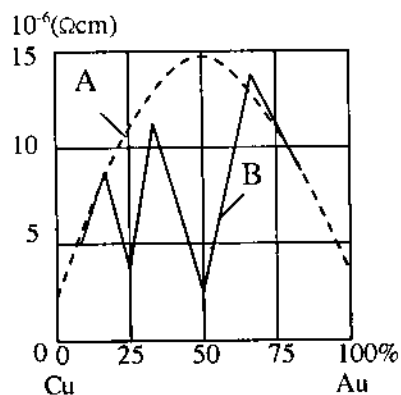
3.1.3. Dung dịch rắn có trật tự

Khi tạo thành dung dịch rắn xen kẽ hoặc thay thế, vị trí các nguyên tử của nguyên tố hoà tan B là bất kỳ. Tuy nhiên trong một số trường hợp nếu làm nguội chậm hoặc nung trở lại và giữ ở một nhiệt độ xác định nào đó thì vị trí của các nguyên tử B sẽ sắp xếp lại một cách có quy luật, và khi đó dung dịch rắn được gọi là dung dịch rắn có trật tự hoặc dung dịch rắn siêu cấu trúc. Hiện tượng trật tự hoá lần đầu tiên được phát hiện trong hệ Cu-Au. Trên hình 3.1.6 mô tả giản đồ trạng thái của dung dịch rắn có trật tự Cu-Au sau khi ủ.

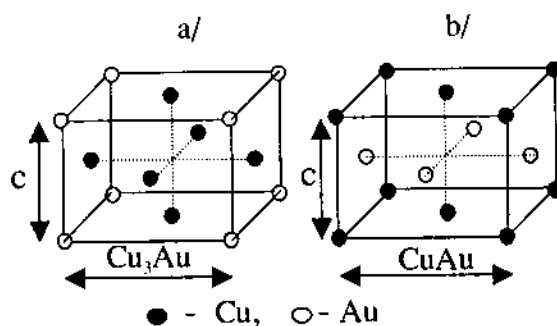
Đường cong A trên hình 3.1.7 biểu diễn sự thay đổi điện trở của các hợp kim Au-Cu. Ở trạng thái sau khi tôi cho thấy sự thay đổi đường cong theo quy tắc Curnacôp (đường A liên tục nét đứt), và sau khi ủ (nung và làm nguội với tốc độ chậm) thì điện trở lại thay đổi theo đường B.



Hình 3.1.6. GĐTT hệ Cu-Au theo Hansen.



Hình 3.1.7. Điện trở của các hợp kim Cu-Au:
A- sau khi tôi; B- sau khi ủ.

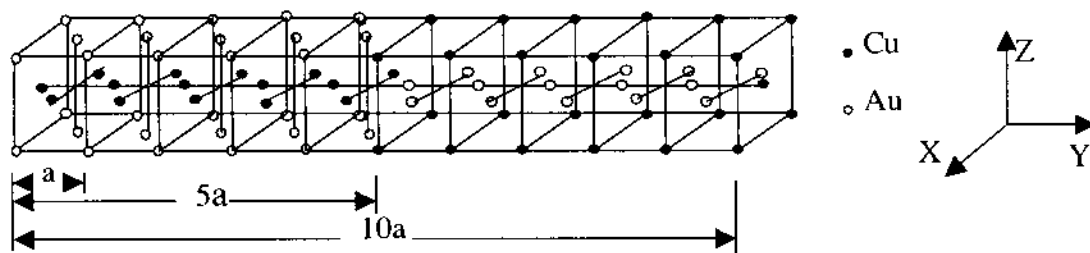


Hình 3.1.8. Mạng tinh thể của dung dịch rắn có trật tự tương ứng:
a- Cu_3Au ; b- CuAu .

Từ đó ta thấy hợp kim có thành phần xung quanh 25% và 50% Au khi ủ có xảy ra thay đổi về cấu trúc. Những kết quả phân tích cấu trúc bằng tia X cho thấy rằng khi ủ các hợp kim nói trên không có sự hình thành các pha hoàn toàn mới mà chỉ xảy ra quá trình trật tự hoá nhờ có sự sắp xếp lại của các nguyên tử Cu và Au một cách trật tự hơn phù hợp với công thức Cu_3Au và CuAu .

Hình 3.1.8 trình bày các kiểu mạng tinh thể của dung dịch rắn có trật tự theo công thức Cu_3Au , hình 3.1.8a và CuAu , hình 3.1.8b. Hai kiểu mạng này đều được tạo ra trên cơ sở của mạng lập phương tâm mặt của dung dịch rắn thay thế. Bình thường hợp kim Cu-Au có công thức CuAu , nhưng sau khi sắp xếp lại các nguyên tử Au và Cu trong mạng hình 3.1.8a các nguyên tử Cu chiếm tất cả vị trí tâm của các mặt, tương ứng với công thức Cu_3Au (75%Au). Còn trong mạng CuAu , hình 3.1.8.b các nguyên tử Au chỉ chiếm vị trí tâm của 4 mặt, tương ứng với công thức CuAu (50%Au). Vì kích thước của nguyên tử Au lớn hơn kích thước của nguyên tử Cu nên mạng tinh thể của dung dịch rắn có trật tự CuAu là chính phương tâm mặt với tỉ số $\frac{c}{a} = 0,92$. Do sự sắp xếp có trật tự, nên trên ảnh nhiễu xạ tia X, ngoài những vạch của mạng lập phương tâm mặt $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ còn xuất hiện thêm các vạch phụ. Ví dụ, đối với hợp kim Cu_3Au có thêm các vạch $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, vì thế dung dịch rắn có trật tự còn gọi là siêu cấu trúc (Superlattice). Theo lý thuyết nhiễu xạ tia X, sự xuất hiện các vạch phụ trên ảnh nhiễu xạ tia X hoàn toàn phù hợp với sự sắp xếp trật tự của các nguyên tử, nhưng không làm thay đổi kiểu mạng. Đối với mạng lập phương tâm mặt khi chưa có trật tự hoá thì mặt (100) không cho vạch nhiễu xạ trên phim, vì chính giữa các mặt phẳng song song (100) cách nhau với khoảng cách bằng thông số mạng a , chứa những mặt phẳng có sắp xếp nguyên tử tương tự. Sau khi trật tự hoá thành phần siêu cấu trúc Cu_3Au trên mặt (100) của hình lập phương số lượng nguyên tử Cu và Au giống nhau, trong lúc đó mặt phẳng nằm giữa chỉ chứa những nguyên tử Cu, do đó mặt (100) có thêm vạch nhiễu xạ.

Đối với hợp kim Cu-Au với thành phần 50% Au còn nhận được một loại siêu cấu trúc nữa với ô cơ bản trên hình 3.1.9. Nó được ký hiệu là siêu cấu trúc CuAu(II) để phân biệt với siêu cấu trúc CuAu(I) , hình 3.1.8b. Ô cơ bản của CuAu(II) thuộc hệ trục giao với các thông số mạng: a (theo trục x), $10a$ (theo trục y), c (theo trục z). Từ hình vẽ ta thấy rằng ô cơ bản này được tạo thành từ 10 ô cơ bản của CuAu(I) xếp liền theo trục y . Trong đó có 5 ô nửa sau đã bị xô dịch một đoạn $\frac{1}{2}(\bar{a} + \bar{c})$ trên mặt phẳng (x, z) . Siêu cấu trúc CuAu(II) là một dạng thù hình của CuAu(I) được tạo thành khi ủ trong khoảng nhiệt độ từ 380°C đến 410°C , trong lúc đó CuAu(I) được tạo thành khi ủ ở nhiệt độ dưới 380°C .



Hình 3.1.9. Sơ đồ siêu cấu trúc II.

Ngoài hệ Cu-Au, sự trật tự hoá còn xảy ra trong một số hệ hợp kim khác. Ví dụ hệ Fe-Al (siêu cấu trúc Fe_3Al), hệ Mg-Cd (siêu cấu trúc MgCd_3 , MgCd , Mg_3Cd ...).

Điều kiện đưa đến trật tự hoá là khả năng tương tác giữa các nguyên tử khác loại phải lớn hơn khả năng tương tác giữa các nguyên tử cùng loại, tức là năng lượng tương tác giữa các nguyên tử khác loại phải nhỏ hơn:

$$E_{AB} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (3.1.3)$$

Sự trật tự hoá làm giảm năng lượng tự do của hệ. Nếu trong hợp kim có tỉ lệ thành phần A/B xác định nào đó, và điều kiện (3.1.3) được thoả mãn thì ở vùng nhiệt độ thấp (khi dao động nhiệt của các nguyên tử còn nhỏ) các nguyên tử A và B sẽ chiếm các vị trí hoàn toàn xác định trong mạng tinh thể.

Nhiệt độ chuyển pha từ trạng thái trật tự sang trạng thái không trật tự được gọi là nhiệt độ tối hạn T_c . Khi $T < T_c$ năng lượng dao động lớn hơn năng lượng liên kết và sự bố trí các nguyên tử trở nên không ổn định. Về mặt lý thuyết tính toán nhiệt độ T_c có nhiều điểm giống nhiệt độ tối hạn Curie trong chuyển pha từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ.

§3.2. Hợp chất hoá học hoá trị thường và pha trung gian

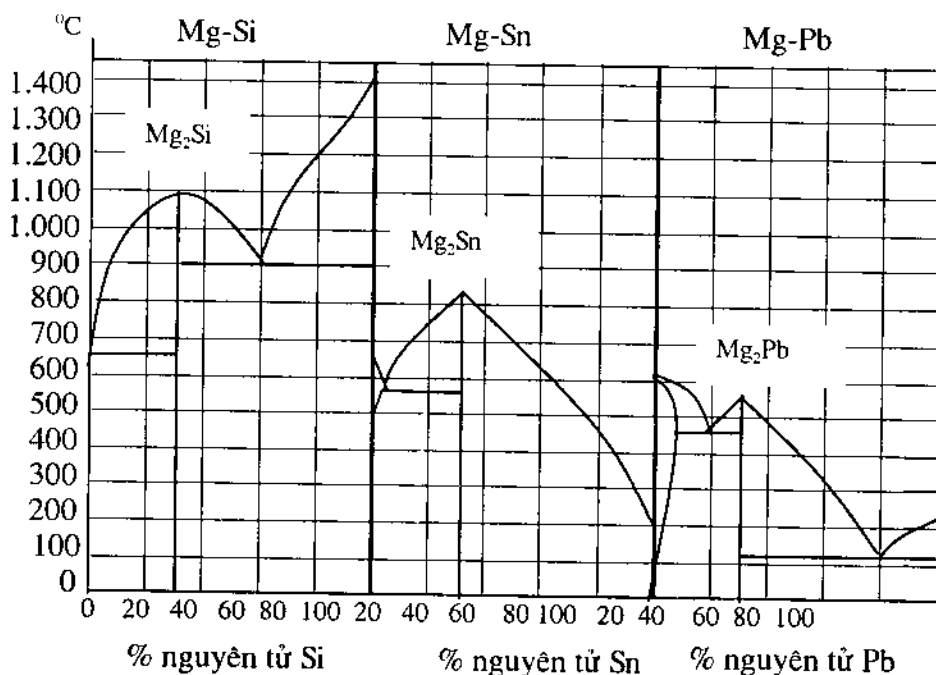
Trong hệ hai nguyên, nếu hai nguyên tố hoà tan có hạn vào nhau ở vùng nhiệt độ và thành phần thích hợp chúng sẽ tạo thành dung dịch rắn, và khoảng thành phần ở giữa lại tạo thành những pha khác nhau dưới dạng một hợp chất hoá học hoá trị thường hoặc là pha trung gian. Thường các pha này được gọi chung là *pha trung gian*.

Pha trung gian có cấu tạo mạng tinh thể khác với mạng tinh thể của các nguyên tạo thành nó, và do đó tính chất liên kết giữa các nguyên tử trong mạng cũng khác. Điều đó dẫn tới sự thay đổi các tính chất cơ, lý, hoá của các pha mới được tạo thành. Các nguyên tử khác loại có thể liên kết với nhau theo các quy luật hoá trị thông thường tạo thành hợp chất ion hoặc đồng hoá trị. Những hợp chất này thường có tính dẫn điện kém, có độ cứng cao và nhiệt độ nóng chảy cao, chúng được gọi là *hợp chất hoá trị thường*.

Trong các pha trung gian khác, sự liên kết giữa các nguyên tử chịu ảnh hưởng của những yếu tố khác nhau (yếu tố nồng độ điện tử, yếu tố kích thước) và được chia thành những nhóm có đặc điểm giống nhau: pha điện tử, pha xen kẽ, pha δ , pha Laves... Dưới đây ta sẽ nghiên cứu đặc điểm của một vài loại pha trung gian điển hình.

3.2.1. Hợp chất hoá học hoá trị thường

Hợp chất hoá học hoá trị thường là hợp chất đơn giản nhất. Ví dụ, các hợp chất của Mg với các nguyên tố của nhóm IV, V, VI trong bảng tuần hoàn như: Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3P_2 , Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 , MgS , $MgSe$, $MgTe$... Các công thức của các hợp chất này tương ứng với những hoá trị của các nguyên tố tạo thành các hợp chất đó. Trên phim rơnghen các hợp kim được tạo thành bởi các hợp chất hoá học ta thấy xuất hiện những vạch mới mà trên các phim rơnghen của các nguyên tố riêng biệt không thấy có. Từ đó suy ra rằng hợp chất hoá học có mạng tinh thể riêng, khác với mạng tinh thể của các nguyên tố tham gia tạo thành nó. Ngoài việc khác nhau về mạng tinh thể, hợp chất hoá học còn có những tính chất lý hoá riêng biệt. Ví dụ như hợp chất hoá học giữa các kim loại có độ cứng và nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiều so với các nguyên tố hợp kim tham gia tạo ra nó. Khác với dung dịch rắn, mỗi hợp chất hoá học chỉ thích ứng với một tỉ lệ nguyên tử nhất định của các nguyên tố tham gia. Có nghĩa là ở trạng thái rắn các nguyên tố tạo thành không hoà tan thêm vào chúng được nữa. Theo quy tắc hoá trị thì đó là dấu hiệu của liên kết ion.



Hình 3.2.1. GDTT của hợp chất hoá học hoá trị thường.

Trên hình 3.2.1 trình bày giản đồ trạng thái của Mg-Si, Mg-Sn, và Mg-Pb. Trong các hệ này đều có tạo thành hợp chất hoá học A_2B (Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb) tuân theo quy luật hoá trị. Nhiệt độ nóng chảy của chúng giảm khi tăng số thứ tự nguyên tử của nguyên tố thứ hai. Mạng tinh thể của các hợp chất này đều như nhau và giống mạng tinh thể CaF_2 (huỳnh thạch).

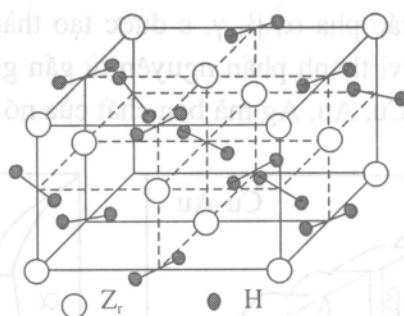
3.2.2. Pha trung gian

Căn cứ vào giản đồ trạng thái ta thấy rằng các hợp kim tạo thành ở gần các cực là dung dịch rắn còn phần giữa giản đồ ta nhận được các pha trung gian. Sau đây ta sẽ khảo sát các loại pha trung gian điển hình.

1/ Pha xen kẽ: Các nguyên tố á kim có đường kính nguyên tử nhỏ như: H, B, C, N có thể tạo thành dung dịch rắn xen kẽ với các kim loại như đã khảo sát ở (mục 3.1), nhưng cũng có thể tạo thành các pha trung gian với mạng tinh thể riêng của mình. Từ các công trình nghiên cứu cho thấy rằng nếu tỉ lệ đường kính giữa các nguyên tử á kim và kim loại bé hơn 0,59 thì pha trung gian được tạo thành có kiểu mạng tinh thể của các nguyên tử kim loại. Các nguyên tử á kim nằm ở các lỗ trống giữa các nguyên tử kim loại. Các pha trung gian thuộc nhóm này được gọi là các pha xen kẽ, đó là trường hợp tạo thành các hydrit, cacbit, nitrit có thành phần gần với công thức hoá học MX , M_2X , M_4X , MX_2 . Ở đây: M- nguyên tố kim loại; X- nguyên tố á kim. Qua nhiều nghiên cứu cho thấy rằng các pha xen kẽ phổ biến nhất có công thức MX và M_2X . Chúng ta hãy khảo sát kỹ hơn về sự tạo thành pha xen kẽ kiểu MX , qua đó tìm hiểu thêm về bản chất của loại pha trung gian này.

Đại đa số các hydrit, cacbit, nitrit kiểu MX các nguyên tử kim loại xếp thành kiểu mạng lập phương tâm mặt, còn các nguyên tử á kim chiếm vị trí của lỗ hổng khối tám mặt hoặc bốn mặt.

Trường hợp các cacbit và các nitrit các nguyên tử á kim chiếm vị trí khối tám mặt. Như ta đã biết, lỗ trống khối tám mặt trong mạng lập phương tâm mặt có kích thước bằng $0,41d_{nt}$, mỗi ô mạng có 4 lỗ trống. Nếu như á kim có kích thước gần bằng kích thước lỗ trống và chiếm tất cả các lỗ trống này thì chúng ta sẽ nhận được pha xen kẽ có kiểu mạng $NaCl$; trong mỗi ô mạng có bốn nguyên tử á kim tương ứng với thành phần công thức hoá học MX .



Hình 3.2.2. Ô mạng xen kẽ của zirconium - hydrit (ZrH_2).

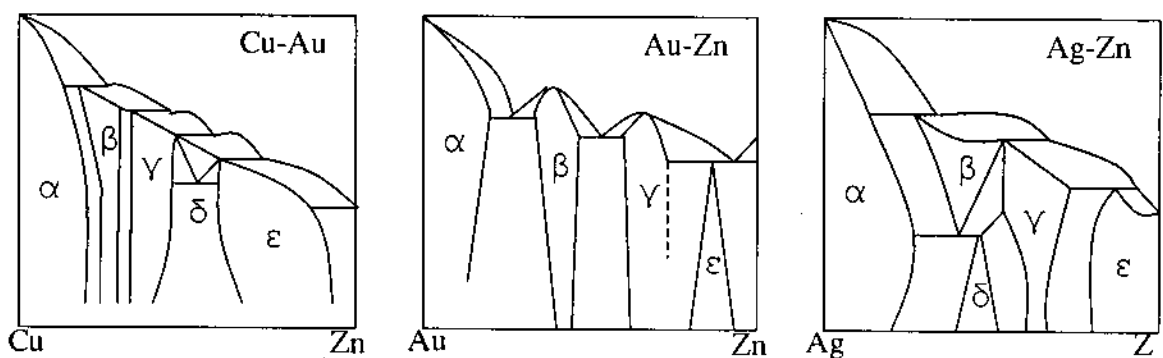
Trong thực tế đường kính á kim có thể lớn hơn đường kính của lỗ trống nhưng không được vượt quá giá trị $0,59d$ nguyên tử kim loại. Nếu nguyên tử á kim có đường

kính bé hơn kích thước của lỗ trống khối tám mặt thì chúng sẽ chuyển sang vị trí lỗ trống khối bốn mặt để tổ chức được ổn định hơn. Đó là nguyên nhân vì sao hydro trong các pha xen kẽ với Zr, Nb, Ti, Ni chiếm vị trí của lỗ trống bốn mặt. Nếu đường kính của nguyên tử á kim quá bé thì hai nguyên tử á kim sẽ chiếm cùng một vị trí lỗ trống khối tám mặt như trong pha ZrH_2 , hình 3.2.2 với tám nguyên tử H và bốn nguyên tử Zr trong một ô cơ bản.

Từ nguyên lý xen kẽ ta suy ra rằng có thể tồn tại trong một phạm vi thành phần chứ không nhất thiết phải tương ứng với công thức hoá học. Đó là điểm khác nhau quan trọng giữa hợp chất hoá học và pha trung gian

Một đặc điểm quan trọng khác để phân biệt với dung dịch rắn xen kẽ là hầu hết các pha xen kẽ có kiểu mạng khác với kiểu mạng kim loại. Ví dụ các kim loại Zr, Nb, Ti, W, V, Mo ... có mạng lập phương tâm khối nhưng các pha xen kẽ của chúng lại có mạng lập phương tâm mặt hoặc lục giác xếp chặt. Cũng có trường hợp kiểu mạng không thay đổi nhưng thông số mạng thì lớn hơn nhiều, như với Hydrit Paladkha Mặc dầu thành phần á kim trong các pha xen kẽ tương đối lớn nhưng chúng đều mang tính chất của kim loại, như có ánh kim, dẫn điện tốt, thậm chí (TiN, ZrN) nitrit titan và Zirconi có độ dẫn điện cao hơn các kim loại này. Dựa vào từ tính và khả năng chuyển sang trạng thái siêu dẫn cũng thấy rằng liên kết trong pha xen kẽ có đặc điểm của liên kết kim loại. Tuy nhiên, pha xen kẽ lại có nhiệt độ nóng chảy và độ cứng rất cao, giống như những pha có liên kết hoá trị (hoặc trao đổi ion)

b/ Pha điện tử (Pha Hume-Rothery) Nghiên cứu các hệ kim loại hai nguyên Cu, Ag, Au với một kim loại khác cho thấy rằng khi tăng thành phần số lượng của nguyên tử thứ hai, các pha lần lượt được tạo thành có kiểu mạng theo một quy luật nhất định. Trên hình 3.2.3 trình bày giản đồ trạng thái của các hệ Cu-Zn, Au-Zn, Ag-Zn, theo đó ta thấy rằng các pha α , β , γ , ϵ được tạo thành trong các hệ theo trình tự giống nhau và trong phạm vi thành phần nguyên tử gần giống nhau. Pha α là dung dịch rắn thay thế của Zn trong Cu, Au, Ag mà bản chất của nó đã được nghiên cứu kỹ ở mục trước.



Hình 3.2.3. GDTT của các hệ Cu-Zn; Au-Zn và Ag-Zn.

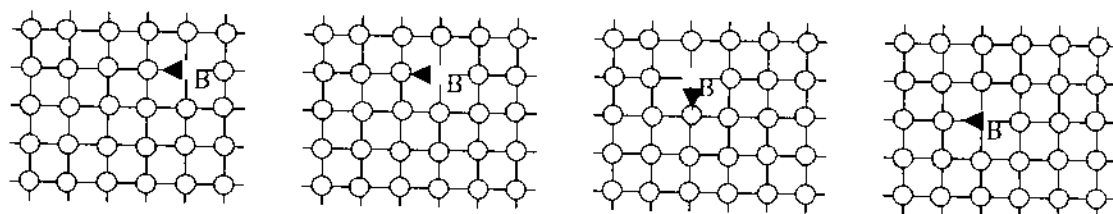
Các pha còn lại được Hume-Rothery ký hiệu bằng các công thức hoá học. Ví dụ trong hệ Cu-Zn, pha β tồn tại trong khoảng thành phần 50% nguyên tử Zn nên được ký hiệu bằng công thức CuZn, pha γ tồn tại trong khoảng 61% nguyên tử nên được ký hiệu bằng công thức Cu_5Zn_8 , và pha ϵ tồn tại trong khoảng thành phần gần 75% nguyên tử nên được ký hiệu bằng công thức CuZn_3 . Nếu cho rằng Zn có hoá trị 2, Cu có hoá trị 1 thì nồng độ điện tử của pha β (CuZn) là $\frac{3}{2} = 1,5$, của pha γ (Cu_5Zn_8) là $\frac{21}{13} = 1,62$, của pha ϵ (CuZn_3) là $\frac{7}{4} = 1,75$. Nghiên cứu các pha được tạo thành trong hàng loạt các hệ khác nhau cho thấy rằng, chúng cũng tồn tại với các trị số nồng độ điện tử $\frac{3}{2}, \frac{21}{13}, \frac{7}{4}$ và đều có kiểu mạng của β , γ , và ϵ như trong hệ Cu-Zn. Đó là những cơ sở thực nghiệm đầu tiên để Hume-Rothery đưa ra giả thiết cho rằng nguyên nhân tồn tại của những pha đó liên quan đến trị số nồng độ điện tử (số điện tử hoá trị tính cho một nguyên tử), từ đó chúng được gọi là hợp chất điện tử hoặc pha điện tử. Danh từ hợp chất điện tử không có nghĩa là hợp chất hoá học. Việc dùng chữ "hợp chất" vì nó cũng được biểu diễn dưới dạng công thức hoá học A_mB_n , nhưng nó tồn tại trong phạm vi thành phần rộng. Để khỏi nhầm với hợp chất hoá học, người ta gọi nó là pha điện tử, còn những công thức hoá học ở đây chỉ có tính chất tiêu biểu mà thôi. Thực tế cho thấy rằng pha điện tử không những được tạo thành trong các hệ Cu-Zn, Au-Zn và Ag-Zn mà chúng còn được tạo thành trong các hệ có chứa kim loại chuyển tiếp. Ví dụ, ở các kim loại chuyển tiếp của nhóm VII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd...) phù hợp với các pha điện tử tương ứng nếu ta cho rằng chúng có hoá trị bằng 0.

§3.3. Ứng dụng hiện tượng khuếch tán để nghiên cứu chuyển pha trong dung dịch rắn

3.3.1. Các cơ chế khuếch tán

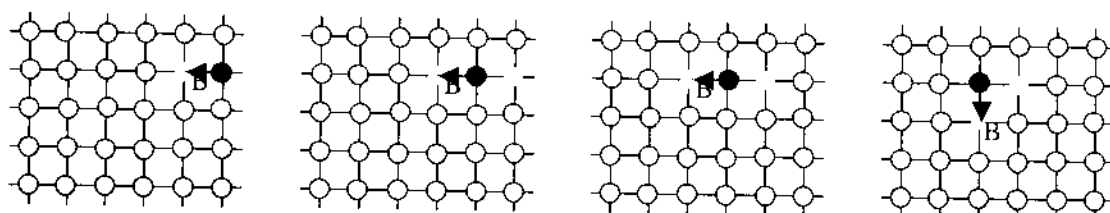
Cơ chế thường gặp nhất là *cơ chế nút trống*, đó là sự trao đổi các nguyên tử tạp với nút trống của mạng tinh thể. Cơ chế này thường xảy ra trong dung dịch rắn có lập phương tâm mặt. Một cơ chế khác cũng xảy ra trong dung dịch rắn là *cơ chế xen kẽ*, nguyên tử tạp nhảy từ vị trí giữa nút mạng này đến vị trí giữa nút mạng khác. Ngoài ra còn tồn tại các cơ chế khác như *cơ chế trao đổi trực tiếp*, *cơ chế vòng* v.v... Sau đây ta sẽ lần lượt khảo sát các cơ chế đã nói trên.

1) Cơ chế nút trống. Trong tinh thể thường có một số nút mạng không chứa nguyên tử gọi là nút trống (vacancy) nên một trong những nguyên tử bên cạnh có thể nhảy sang chiếm nút trống này. Sự dịch chuyển như vậy được gọi là khuếch tán theo cơ chế nút trống. Hình 3.3.1 mô tả cơ chế tự khuếch tán hóa học theo cơ chế nút trống.



Hình 3.3.1. Cơ chế nút trống tự khuếch tán.

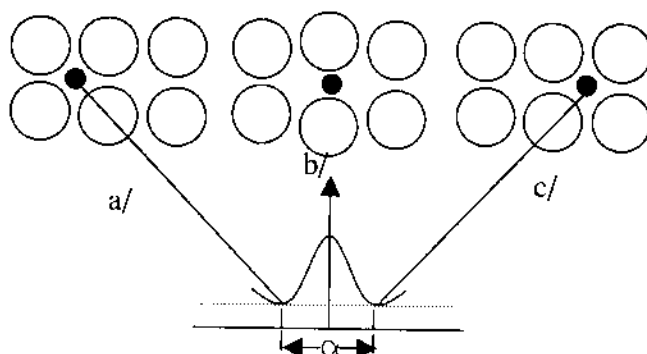
Các nguyên tử B cũng có thể là các nguyên tử tạp chất, khi dịch chuyển nguyên tử tạp chất B có thể đổi chỗ với các nút trống, hoặc đã có sẵn, hoặc mới được tạo thành trong quá trình đổi chỗ với các nguyên tử nền, để cuối cùng nguyên tử tạp chất dịch chuyển đi được một quãng đường đủ dài. Hình 3.3.2 mô tả quá trình dịch chuyển của một nguyên tử tạp chất B đi từ nút trống này đến nút trống khác theo cơ chế đổi chỗ nên được gọi là cơ chế tự khuếch tán hoá học.



Hình 3.3.2. Cơ chế nguyên tử tạp thay thế nút trống tự khuếch tán hoá học.

Như trên ta đã biết, năng lượng cần thiết để nguyên tử dịch chuyển được theo cơ chế này là không lớn lắm, chỉ cần năng lượng để tạo thành lỗ trống và năng lượng để điều chỉnh nguyên tử từ vị trí này đến vị trí khác, mà không cần năng lượng để làm biến dạng mạng tinh thể.

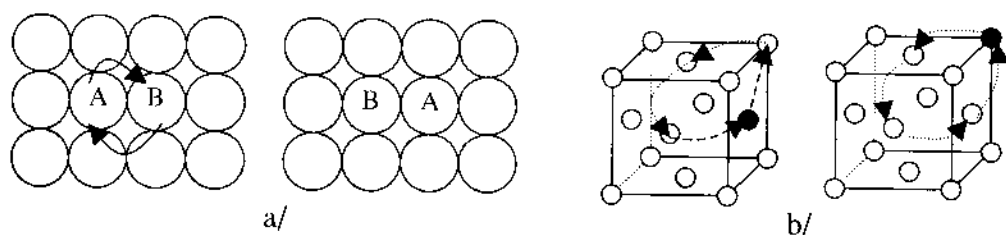
2/ Cơ chế giữa các nút mạng. Hình 3.3.3 minh họa sự dịch chuyển nguyên tử tạp chất theo cơ chế giữa các nút mạng.



Hình 3.3.3. Quá trình dịch chuyển nguyên tử tạp chất. a/- vị trí đầu; b/- vị trí trùng hợp; c/- vị trí cuối.

Cơ chế này thường thấy trong các dung dịch rắn xen kẽ, vì ở đây đường kính nguyên tử tạp nhỏ hơn đường kính của nguyên tử nền, do đó sự dịch chuyển của các nguyên tử tạp từ vị trí này sang vị trí khác không làm biến dạng mạng tinh thể của nền một cách đáng kể. Nhưng muốn nguyên tử tạp dịch chuyển được cần đòi hỏi sự dao động trùng hợp. Có nghĩa là hai nguyên tử bên cạnh phải có dao động đồng thời nhưng ngược pha và cùng lúc đó nguyên tử tạp dịch chuyển qua giữa hai nguyên tử đang dao động trùng hợp này. Ví dụ như sự khuếch tán của nguyên tử cac-bon trong sắt γ (mạng lập phương tâm mặt), hoặc trong sắt α (mạng lập phương tâm khối).

3/ *Cơ chế trao đổi trực tiếp và cơ chế vòng.* Cơ chế này đòi hỏi phải chuyển động đồng thời hai hoặc nhiều nguyên tử theo cùng chiều. Việc trao đổi trực tiếp giữa hai nguyên tử là loại đơn giản nhất thuộc loại này. Sơ đồ của cơ chế đó được mô tả trên hình 3.3.4.



Hình 3.3.4. Nguyên tử trao đổi chỗ theo cơ chế vòng:
a/ trao đổi giữa hai nguyên tử; b/ trao đổi giữa bốn nguyên tử.

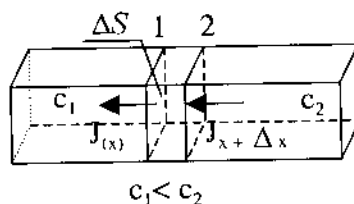
Hai nguyên tử đứng cạnh nhau đổi chỗ cho nhau. Cách trao đổi này làm cho mạng tinh thể bị biến dạng mạnh. Năng lượng cần thiết để thực hiện việc trao đổi đòi hỏi lớn hơn nhiều so với cơ chế nút trống, nên thực tế khó có thể có cơ chế này. Tuy nhiên, năm 1950 Zemer đã chứng tỏ rằng việc đổi chỗ giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể vẫn có thể thực hiện được mà mạng tinh thể còn lại không bị biến dạng nhiều, nếu có một số nguyên tử đồng thời đổi chỗ cho nhau như đã chỉ ra trên hình 3-3-4b đó gọi là cơ chế vòng. Năng lượng cung cấp để thực hiện việc đổi chỗ chính là giao động nhiệt.

Như vậy các nguyên tử tạp thâm nhập được vào các mạng tinh thể được thực hiện nhờ các cơ chế khuếch tán như đã mô tả ở trên. Dưới đây ta sẽ nghiên cứu các định luật cơ bản về hiện tượng khuếch tán.

3.3.2. Hai định luật cơ bản khuếch tán của Fick

1/ *Định luật thứ nhất:* Giả sử trong một tấm hợp kim mà nồng độ nguyên tử của chất hoà tan phân bố không đều dọc theo chiều dài của tấm $c_1 < c_2$, tạo ra một gradien nồng độ ΔC nào đó. Khi nung nóng trong tấm xuất hiện một dòng nguyên tử của chất hoà tan chuyển động định hướng từ chỗ có nồng độ cao đến chỗ có nồng độ thấp, hình 3.3.5.

Hình 3.3.5. Sự dịch chuyển định hướng của dòng nguyên tử.



Nếu gọi mật độ dòng vật chất J chuyển qua một đơn vị diện tích ΔS đặt vuông góc với phương của gradient nồng độ trong một đơn vị thời gian, thì rõ ràng nó tỷ lệ với gradient nồng độ ΔC , và định luật thứ nhất Fick có thể biểu diễn bằng biểu thức

$$J = -D \cdot \Delta C = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.3.1)$$

Dấu trừ chứng tỏ là sự khuếch tán xảy ra ngược chiều với gradient nồng độ, tức là chuyển từ chỗ có nồng độ cao đến chỗ có nồng độ thấp. D gọi là hệ số khuếch tán, (D có thứ nguyên L^2T^{-1}), thường dùng đơn vị m^2/s , hoặc cm^2/s . Hệ số khuếch tán nói chung phụ thuộc vào nồng độ, vào thời gian, vào nhiệt độ và vào phương của tinh thể. Một cách tổng quát định luật thứ nhất của Fick đối với hệ gồm n nguyên tử tạp chất, trong không gian 3 chiều có thể được viết dưới dạng

$$\sum_{i=1}^n J_i = - \sum_{i,j=1}^{n,3} D_{i,j} \frac{\partial c_i}{\partial x_j}, \quad (i = 1 \rightarrow n; j = 1 \rightarrow 3) \quad (3.3.2)$$

trong đó, i chỉ loại nguyên tử khuếch tán; J chỉ phương khuếch tán; hệ số khuếch tán $D_{i,j}$ là một tenxơ hạng hai.

Định luật Fick thứ nhất chỉ đúng cho trường hợp trạng thái dừng, nghĩa là gradient nồng độ $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ không phụ thuộc thời gian. Để giải bài toán mà gradient nồng độ thay đổi theo thời gian người ta phải dùng định luật Fick thứ hai dưới đây.

2/ Định luật Fick thứ hai. Giả sử ta xét hai tiết diện của một thanh hình trụ có diện tích mặt cắt như nhau, cách nhau một đoạn x và $x+dx$ có dòng khuếch tán chảy qua chúng tương ứng $\vec{J}_{(x)}$ và $\vec{J}_{(x+dx)}$. Theo định luật bảo toàn vật chất thì lượng vật chất dM được giữ lại trong đoạn dx bằng hiệu số của lượng vật chất vào và ra hình 3.3.5. Tức là

$$dM = [J_{(x)} - J_{(x+dx)}] dS \cdot dx \cdot dt \quad (3.3.3)$$

$$\text{vì} \quad J_{(x)} - J_{(x+dx)} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.3.4)$$

và

$$dC = \frac{dM}{dV} = \frac{dM}{dS \cdot dx} \quad (3.3.5)$$

trong đó dV- thể tích của mẫu hợp kim có chiều dày dx.

Thay (3.3.4) và (3.3.5) vào (3.3.3) và thay J từ (3.3.1) ta được

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.3.6)$$

Phương trình (3.3.6) là phương trình tổng quát biểu diễn định luật Fick II.

Trường hợp $D=\text{const}$ thì

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \Delta^2 c \quad (3.3.7)$$

Trong trạng thái dừng tức là nồng độ tại những điểm xác định không bị thay đổi theo thời gian, khi đó $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, từ phương trình (3.3.7) ta có

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = J = \text{const} \quad (3.3.8)$$

hoặc

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{l} \quad (3.3.9)$$

Từ (3.3.9) nếu biết J, C_1 , C_2 và l ta có thể xác định được hệ số khuếch tán D.

3.3.3. Nghiệm của phương trình định luật thứ hai của Fick

Dạng của nghiệm phương trình (3.3.6) phụ thuộc vào các điều kiện ban đầu và điều kiện biên của bài toán cụ thể. Dưới đây ta sẽ xét các bài toán trong một số trường hợp đặc biệt.

1/ Bài toán trong hệ nửa vô cùng. Bài toán này rất thường gặp trong công nghệ khuếch tán các tạp chất vào bề mặt của chất rắn. Mô hình của hệ nửa vô cùng, hình 3.3.6 có thể được xác định bởi những điều kiện sau đây:

Theo phương x thì $0 < x < +\infty$;

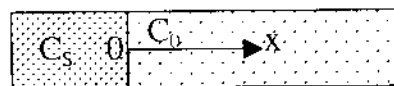
Các phương trục giao với x $-\infty < y < +\infty$ và $-\infty < z < +\infty$

Mô hình này thường gặp trong công nghệ tạo lớp tiếp xúc p-n, n-p hoặc p-n-p hay trong công nghệ nhiệt luyện của ngành luyện kim. Ví dụ, để làm tăng độ cứng bề mặt chi tiết máy người ta tiến hành ủ một chi tiết có nồng độ cacbon ban đầu là C_0 trong môi

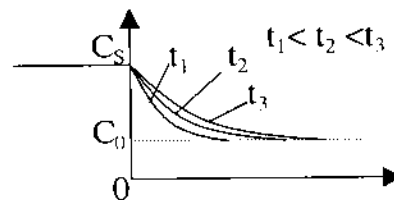
trường có chứa cac-bon với nồng độ $C_S > C_0$, ở nhiệt độ 950°C để các nguyên tử cacbon khuếch tán vào bề mặt chi tiết tạo độ cứng cho bề mặt nhưng bên trong lõi của chi tiết này vẫn giữ được độ dẻo cần thiết.

$$\text{khi } t = 0 \quad 0 < x < \infty \rightarrow C = C_0$$

$$\text{khi } 0 < t < \infty \quad x = 0 \rightarrow C = C_S$$



Nhờ hiện tượng khuếch tán mà sau thời gian t_1 nồng độ cacbon ở lớp bề mặt mẫu đã tăng lên, nếu giữ thời gian lâu hơn $t_2 > t_1$ sự thay đổi nồng độ sẽ tăng dần ở lớp sâu hơn, và điều kiện giới hạn của quá trình ấy là chiều sâu của lớp thép được thấm thấu sẽ thay đổi phụ thuộc vào thời gian $t_1 < t_2 < t_3$, với điều kiện ban đầu $C_S = \text{const}$, và $T = \text{const}$.



Hình 3.3.6.
Mô tả hệ nửa vô cùng.

Bằng đồ thị ta có thể biểu diễn sự thay đổi nồng độ phụ thuộc thời gian theo chiều sâu cách bề mặt như mô tả trên hình 3.3.6. Nếu hệ số khuếch tán D không phụ thuộc vào vị trí hoặc không phụ thuộc nồng độ thì nghiệm của phương trình (3.3.6) có dạng

$$C(x,t) = C_0 + (C_S - C_0) \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3.3.10)$$

Khi đặt $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ thì hàm $\text{erf}(y)$ gọi là hàm sai, và $[1 - \text{erf}(y)] = \text{erfc}(y)$ gọi là hàm đối sai. Hàm $\text{erf}(y)$ được xác định bằng phương trình sau

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (3.3.11)$$

trong đó, và λ là những đại lượng không thứ nguyên; t - thời gian ủ.

Hàm $\text{erf}(y)$ có những tính chất sau:

$$\text{Tại } x = 0 \text{ thì hàm } \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0$$

$$\text{Khi } x \text{ tăng thì hàm } \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{ tăng nhanh tới giá trị } 1$$

và khi $x \rightarrow \infty$ thì hàm $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1$

Trị số của các hàm này cho trong bảng 3.3.1.

Bảng 3.3.1

y	erf(y)	y	erf(y)	y	erf(y)	y	erf(y)
0,000	0,000	0,40	0,4284	0,85	0,7707	1,60	0,9763
0,025	0,0282	0,45	0,4755	0,90	0,7970	1,70	0,9838
0,050	0,0564	0,50	0,5205	0,95	0,8209	1,80	0,9891
0,100	0,1125	0,55	0,5633	1,00	0,8427	1,90	0,9928
0,150	0,1680	0,60	0,6039	1,10	0,8802	2,00	0,9953
0,200	0,2227	0,65	0,6420	1,20	0,9103	2,20	0,9981
0,250	0,2763	0,70	0,6778	1,30	0,9340	2,40	0,9993
0,300	0,3286	0,75	0,7112	1,40	0,9523	2,60	0,9998
0,350	0,3794	0,80	0,7421	1,50	0,9661	2,80	0,9999

Để kiểm tra kết quả các tính chất này ta thử lại phương trình (3.3.10)

khi $x = 0$ với t bất kỳ, ta có $C(0,t) = C_s$

khi $x = \infty$ $\text{erf}(y) = 1$, ta có $C(x,t) = C_0$.

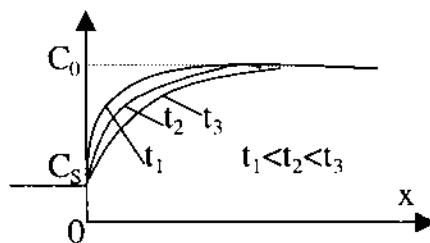
Như vậy nghiệm của phương trình (3.3.10) phù hợp điều kiện ban đầu nên nó chính là nghiệm của định luật Fick II.

Định luật Fick II cũng còn được dùng khi nghiên cứu hiện tượng thoát cacbon từ một mẫu thép. Ví dụ, trong mẫu thép ban đầu có nồng độ cacbon C_0 , sau khi nung trong môi trường có nồng độ $C_s < C_0$. Cacbon ở lớp bề mặt bị thoát ra ngoài. Tùy thuộc vào thời gian lâu hay chóng mà lớp cac-bon này còn lại sâu hay cạn.

Muốn tìm hàm phân bố cacbon trong mẫu ta cũng giải phương trình định luật Fick II với điều kiện ban đầu như sau:

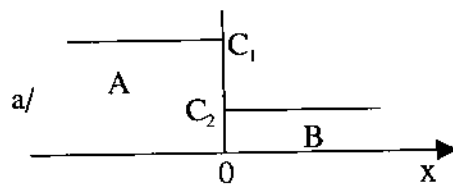
khi $x = 0$, $t > 0 \rightarrow C = C_s = \text{const}$

khi $x > 0$, $t = 0 \rightarrow C = C_0$

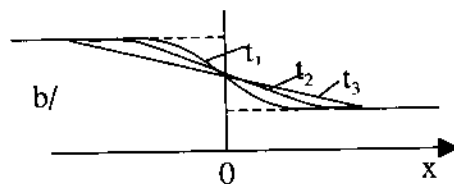


Hình 3.3.7. Phân bố nồng độ cacbon trong mẫu thép thoát cacbon.

3/ *Hệ hai nửa vô cùng.* Ví dụ muốn tạo một lớp tiếp xúc p-n ta ghép trực tiếp hai tấm kim loại A và B có nồng độ tạp khác nhau tương ứng C_1 và C_2 . Giả sử $C_1 > C_2$. Tại thời điểm $t = 0$ nồng độ tạp phân bố trong các mẫu kim loại như mô tả trên hình 3.3.9a. Do hiện tượng khuếch tán mà nồng độ tạp được phân bố lại sau các khoảng thời gian ủ mẫu khác nhau $t_3 > t_2 > t_1$ như mô tả hình 3.3.9b.



Hình 3.3.9. Phân bố nồng độ tạp
a/-trước khi ủ; b/- sau khi ủ.



Điều kiện ban đầu của phương trình trong trường hợp này là

$$x < 0, t = 0, \rightarrow C = C_1$$

$$x > 0, t = 0, \rightarrow C = C_2$$

Nghiệm của phương trình (3.3.6) có dạng

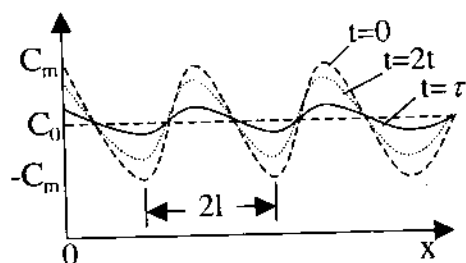
$$C(x,t) = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_1 - C_2}{2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.3.15)$$

Với những thời gian ủ khác nhau sự phân bố nồng độ sẽ có dạng như hình (3.3.9b) ứng với các khoảng thời gian $t_1 < t_2 < t_3$.

4/ *Quá trình đồng đều hoá.* Trong khi chế tạo hợp kim người ta muốn nồng độ tạp phân bố thật đồng đều trong toàn bộ mẫu. Như trong các loại vật liệu điện tử siêu sạch. Tuy nhiên sau khi nuôi kéo đơn tinh trong tinh thể vật liệu vẫn còn hiện tượng không đồng nhất. Ta giả thiết rằng nồng độ tạp ban đầu phân bố dọc theo trục x , và ở các thời điểm $t_1 < t_2 < t_3$ được mô tả dưới dạng tuần hoàn có dạng hình sin, được mô phỏng theo biểu thức dưới đây

$$C(x,t) = C_0 + C_m \cos \frac{\pi x}{l} \quad (3.3.16)$$

Ở đây l là khoảng cách giữa hai điểm có nồng độ tập cao nhất và thấp nhất. Nhờ hiện tượng khuếch tán mà sau thời gian ủ gradient nồng độ sẽ bị san bằng, đỉnh hình sin hạ thấp xuống và đáy thì nâng dần lên. Nếu coi hệ số khuếch tán D là không đổi thì nghiệm của định luật Fick II cũng có dạng hàm phân bố nồng độ phụ thuộc thời gian như phương trình dưới đây, và được mô tả trên hình 3.3.10.



Hình 3.3.10. Mô phỏng phân bố nồng độ tập trước và sau khi ủ.

$$C(x,t) = C_0 + C_m \sin \frac{\pi x}{l} \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2} \right) \quad (3.3.17)$$

Từ (3.3.17) ta thấy số mũ $\frac{\pi^2 D t}{l^2}$ là một đại lượng không thứ nguyên, do đó thừa số nghịch đảo $\frac{l^2}{\pi^2 D}$ có thứ nguyên là [T] và được ký hiệu:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} \quad (3.3.18)$$

τ được gọi là *thời gian hồi phục*. Thời gian hồi phục càng nhỏ thì tốc độ đồng đều hoá càng nhanh.

Từ (3.3.18) cho thấy muốn cho sự đồng đều hoá xảy ra nhanh thì khoảng cách l phải nhỏ, hoặc hệ số khuếch tán D phải lớn. Muốn D lớn ta cần ủ ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên không thể giữ ở nhiệt độ cao tùy ý, vì bị khống chế bởi nhiệt độ nóng chảy của vật liệu đang được đồng đều hoá. Để giảm khoảng cách l trong nhiều trường hợp người ta dùng phương pháp cơ học như gia công biến dạng dẻo. Trong thực tế để giảm thời gian hồi phục nhanh người ta thường phối hợp cả hai phương pháp trên.

Trên đây để đơn giản cho bài toán ta đã giả thiết là hệ số khuếch tán $D = \text{const}$, có nghĩa là không phụ thuộc nhiệt độ và phương khuếch tán, tuy nhiên trong thực tế thì hệ số khuếch tán có phụ thuộc vào hai thông số trên. Do vậy việc giải bài toán để tìm nghiệm của định luật Fick II sẽ phức tạp hơn nhiều. Để giải được các bài toán như vậy bạn đọc cần đọc trong các giáo trình khuếch tán.

§3.4. Các đặc trưng cơ bản của chuyển pha

3.4.1. Khái niệm và định nghĩa về chuyển pha ở trạng thái rắn

Mỗi một pha trong dung dịch rắn ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cho trước có cấu trúc mạng, thành phần hoá học nhất định và tồn tại trong một khoảng nồng độ nhất định.

Khi thay đổi các điều kiện này thì pha trở nên không ổn định và biến đổi sang một pha mới có năng lượng tự do bé hơn và ổn định hơn. Các sản phẩm hình thành sau chuyển pha có thể khác với pha ban đầu (pha mẹ) chỉ về cấu trúc mạng, hoặc khác nhau cả cấu trúc mạng lẫn thành phần hoá học. Sản phẩm của các pha mới tạo thành sẽ có thể là:

a/ Một pha mới tạo thành β khác với pha mẹ α về cấu trúc mạng và giống nhau về thành phần hoá học, ký hiệu ($\alpha \rightarrow \beta$). Ví dụ chuyển pha thù hình trong các kim loại sạch, hay chuyển pha martenxit

b/ Một pha mới β khác với pha mẹ α cả cấu trúc mạng lẫn thành phần hoá học và giữ lại pha mẹ cân bằng nhưng đã thay đổi thành phần hoá học, ký hiệu ($\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$),

c/ Hai pha mới β, γ khác nhau hoàn toàn với pha mẹ α cả cấu trúc mạng và thành phần hoá học, ký hiệu ($\alpha \rightarrow \beta + \gamma$). Ví dụ trong chuyển pha cùng tích.

Ở tất cả các giai đoạn trong quá trình chuyển từ pha này sang pha khác luôn luôn hình thành một ranh giới giữa pha mẹ với một hoặc nhiều pha sản phẩm gọi là bề mặt phân chia, hay ranh giới giữa các pha. Ranh giới giữa các pha có thể liên kết chặt chẽ hoặc không liên kết với pha mẹ, nó đóng một vai trò cơ bản trong việc hình thành các mầm pha mới và trong quá trình chuyển pha các mầm này tiếp tục phát triển. Người ta thường dùng hàm nhiệt động Gibbs $G = H - TS$ để mô tả nhiệt động học của chuyển pha (mà không dùng hàm Helmholtz $F = U - TS$). Biến thiên năng lượng tự do ΔG được biểu diễn bằng hàm Gibbs gọi là động lực chuyển pha. Trong quá trình chuyển pha người ta chia ra hai giai đoạn chính là sự sinh mầm và phát triển. Quá trình chuyển pha được bắt đầu từ khi trong pha mẹ xuất hiện sự tụ tập một số ít nguyên tử (khoảng vài trăm nguyên tử) thành từng nhóm, những nguyên tử này sẽ trở thành mầm của pha mới nếu như nó đạt được kích thước tới hạn, tức là đạt được năng lượng tới hạn (xem mục 1.3.2 chương I). Năng lượng của nhóm phải bé hơn năng lượng của tổng các nguyên tử tạo ra nhóm. Nhóm nguyên tử nào có kích thước bé hơn kích thước tới hạn gọi là *phôi thai*. Loại này khó có thể tồn tại được lâu, mà có xu hướng hoà tan trở lại vào pha mẹ. Nhóm nguyên tử nào có kích thước bằng hoặc lớn hơn kích thước tới hạn thì gọi là *mầm*. Mầm phải vượt qua hàng rào năng lượng gọi là *năng lượng hoạt*, cũng còn gọi là năng lượng kích hoạt, nhờ đó mà mầm được lớn lên và trở thành pha mới. Trong các chuyển pha ở trạng thái rắn, năng lượng hoạt gồm ba thành phần: Năng lượng tự do, năng lượng đàn hồi và năng lượng biến dạng do việc không phù hợp cấu trúc mạng giữa pha mới và pha mẹ.

Trong lý thuyết chuyển pha, người ta phân ra thành *mầm đồng thể* và *không đồng thể*; việc sinh mầm đồng thể trong pha mẹ có thể được hình thành nhờ sự thăng giáng năng lượng. Trong trường hợp sinh mầm không đồng thể thì các mầm được hình thành tại các khuyết tật của mạng, trên biên giới hạt, ở những chỗ sai hỏng sắp xếp, các đường

lệch.v.v..., các loại khuyết tật này là nguồn cung cấp năng lượng cho quá trình sinh mầm hoặc làm giảm năng lượng tới hạn của năng lượng hoạt.

Trong các chuyển pha theo cách sinh mầm không đồng thể, ví dụ như chuyển pha martenxit và chuyển pha hoá già trong các hợp kim của nhôm, việc sinh mầm thường được gọi là sinh mầm đoạn nhiệt, để phân biệt với sinh mầm nhiệt hoạt không đồng thể. Việc sinh mầm đoạn nhiệt có thể giải thích bằng sự tạo thành các mầm không ổn định (phôi thai) có kích thước bé hơn kích thước tới hạn tại những chỗ mạng có khuyết tật của pha mẹ. Khi thay đổi nhiệt độ đột ngột (độ quá nguội lớn) các mầm này tự trở thành mầm có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn. Người ta cũng thường gọi những quá trình xảy ra với tốc độ nguội rất nhanh là chuyển pha đoạn nhiệt.

Cơ cấu phát triển trong chuyển pha dựa trên cơ sở chuyển động nhiệt của các nguyên tử, pha mới lớn lên nhờ các nguyên tử từ phía pha mẹ nhảy qua mặt biên giới giữa các pha. Người ta mô tả vận tốc dài của các nguyên tử chuyển động qua biên giới bằng những phương trình phát triển. Nếu các pha đang phát triển mà khác với pha mẹ về thành phần hoá học, thì các nguyên tử phải dịch chuyển trong một khoảng dài. Cơ chế phát triển đó được gọi là *cơ chế khuếch tán* hay còn gọi là sự phát triển được khống chế bởi quá trình khuếch tán. Vì sự khuếch tán trong khoảng dài nên quá trình diễn ra trong chuyển pha loại này là chậm nhất nên cơ chế khuếch tán được dùng để xác định tốc độ chuyển pha.

Trong một số chuyển pha khác, mà sản phẩm của chúng có thành phần hoá học giống thành phần của pha mẹ, chỉ khác nhau cấu trúc mạng, các mầm lớn lên nhờ các nguyên tử chỉ cần nhảy qua biên giới phân chia giữa pha mẹ và pha sản phẩm và ngay lập tức hình thành pha mới nằm trong lòng pha mẹ. Rõ ràng sự dịch chuyển của các nguyên tử này chỉ xảy ra ngay trên bề mặt phân chia biên giới mà không phải chuyển dời qua một khoảng dài như cơ chế khuếch tán. Cơ chế phát triển này gọi là *cơ chế bề mặt*. Ở đây sự phát triển bị khống chế bởi quá trình xảy ra ngay trên bề mặt phân chia. Sự phát triển của pha mới xảy ra không cần có sự tham gia của quá trình khuếch tán (di cư các nguyên tử qua biên giới pha) mà là bằng sự biến dạng mạng do dịch chuyển một cách đồng thời của hàng loạt các mặt phẳng nguyên tử, tạo nên sự thay đổi cấu trúc cũng như kích thước mạng của pha mới, vì vậy mà thành phần của pha sản phẩm vẫn giống như thành phần của pha mẹ. Những chuyển pha loại này còn được gọi là *chuyển pha Martenxit*. Trong thực tế người ta gọi chuyển pha Martenxit là *chuyển pha không khuếch tán*. Còn loại chuyển pha có sự tham gia của quá trình khuếch tán thì được gọi là *chuyển pha khuếch tán*.

Dưới đây ta sẽ thiết lập phương trình động học của tốc độ chuyển pha, tức là thiết lập mối quan hệ giữa quá trình tăng thể tích của sản phẩm mới tạo thành đồng thời với sự giảm thể tích của pha mẹ theo thời gian.

3.4.2. Thiết lập các phương trình động học sinh mầm và phát triển mầm

Trong quá trình chuyển pha bằng cách tạo mầm đồng thể thường xảy ra trong điều kiện hầu như đẳng nhiệt. Người ta giả thiết rằng trong tất cả các phần thể tích pha mẹ còn chưa chuyển pha, tại một thời điểm cho trước, những tâm mầm sẽ hình thành một cách đồng thời. Nếu gọi thể tích chưa chuyển pha trong pha mẹ α là V_0 , còn thể tích của các sản phẩm pha β sau thời gian t là V_β thì thể tích của pha sản phẩm β hình thành trong thời gian dt được tính theo biểu thức:

$$\frac{dV_\beta}{dt} = k(V_0 - V_\beta) \quad (3.4.1)$$

Phương trình (3.4.1) mô tả tốc độ thay đổi thể tích của pha β giảm theo thời gian nên được gọi là phương trình động học. Trong đó k là hệ số tốc độ. Nếu gọi lượng phần trăm của pha sản phẩm đã được tạo thành là $X = \frac{V_\beta}{V_0}$, thì khi lấy tích phân phương trình (3.4.1) ta được:

$$X = 1 - \exp(-kt) \quad (3.4.2)$$

Trong khi đó kích thước dài p của phần tử đang phát triển sẽ tăng theo thời gian. Sự phát triển chiều dài p của pha sản phẩm được tính từ sau khoảng thời gian chuẩn bị τ , đó là khoảng thời gian cần thiết để mầm hình thành tới hạn. Theo tính toán lý thuyết người ta thấy rằng: nếu sự phát triển bị khống chế bởi các phản ứng trên bề mặt giữa các pha thì p tỉ lệ với $(t-\tau)$, còn nếu sự phát triển bị khống chế bởi quá trình khuếch tán thì p tỉ lệ với $(t-\tau)^{1/2}$. Nếu gọi I_v là tốc độ sinh mầm (trên một đơn vị thể tích phần chưa chuyển pha của pha mẹ α), thì số lượng mầm của pha sản phẩm β được hình thành trong khoảng thời gian từ $t = \tau$ đến $t = \tau + dt$ là $I_v dt$. Vì vận tốc phát triển chiều dài là $Y = dp/dt$ nói chung là không đẳng hướng, nên thể tích của vùng β được tạo thành trong khoảng thời gian $t-\tau$ có thể được mô tả bằng tích vận tốc dài theo ba phương vuông góc Y_1, Y_2, Y_3 là:

$$\eta Y_1 Y_2 Y_3 (t-\tau)^3$$

Ở đây η là hệ số phụ thuộc vào hình dáng của mầm.

Trong giai đoạn đầu việc phát triển các mầm pha β là không đáng kể nên phần thể tích chưa chuyển pha V_α gần bằng V_0 , sau thời gian dt thể tích của pha sản phẩm β là V_β , trong khoảng thời gian $d\tau$ sẽ là:

$$dV_\beta = I_v(\tau) V_0 \eta Y_1 Y_2 Y_3 (t-\tau)^3 d\tau \quad (3.4.3)$$

Thay tỉ số $X = \frac{V_{\beta}}{V_0}$ vào (3.4.3) và lấy tích phân trong khoảng từ 0 đến t, ta được tỉ phân thể tích pha mới sẽ là

$$X = \eta Y_1 Y_2 Y_3 \int_0^t I_V(\tau)(t-\tau)^3 d\tau \quad (3.4.4)$$

Để đơn giản ta thừa nhận tốc độ sinh mầm I_V không phụ thuộc vào thời gian tức là $I_V = \text{const}$ (thực tế có phụ thuộc nhưng không đáng kể) thì phương trình (3.4.4) có thể lấy tích phân một cách dễ dàng hơn

$$X = \eta Y_1 Y_2 Y_3 \frac{I_V (t-\tau)^4}{4} \quad (3.4.5)$$

Tương tự như các hạt nước ngưng tụ từ hơi nước trên mặt một tấm kính lạnh, chúng lớn dần và nhập lại với nhau thành những hạt lớn hơn. Trong dung dịch rắn cũng giống như vậy, các mầm đồng thời phát triển một cách liên tục, nên đến một lúc nào đó chúng có thể tiếp xúc với nhau và liên kết lại thành hạt lớn hơn tạo thành biên giới chung. Từ những nhận xét đó Johnson và Mehl (1939) sau đó Avrami (1940) đã đưa ra một khái niệm mới "*thể tích bị tương V_{β_c}* " và được mô tả bằng phương trình sau:

$$V_{\beta_c} = V_0 \eta Y_1 Y_2 Y_3 \int_0^t I_V (t-\tau)^3 d\tau \quad (3.4.6)$$

Thể tích bị tương của Avrami khác với thể tích thực V_{β} ở chỗ là thừa nhận các mầm có thể tích V_{β_c} hình thành trong vùng β , khi đó vùng thể tích này còn một phần pha mẹ chưa chuyển pha hết, nên trong vùng sản phẩm β đã hình thành vẫn còn một ít pha mẹ chưa kịp chuyển pha và nó vẫn có thể phát triển tiếp tục một cách độc lập. Có thể gọi phần thể tích tỉ đối chưa chuyển pha của pha mẹ α sau thời gian t là $(1 - \frac{V_{\beta}}{V_0})$, và sau thời gian dt sự phát triển của thể tích thực dV_{β} và thể tích bị căng dV_{β_c} có thể được mô tả bằng phương trình:

$$dV_{\beta} = (1 - \frac{V_{\beta}}{V_0}) dV_{\beta_c} \quad (3.4.7)$$

Sau khi tách biến số và lấy tích phân ta được:

$$V_{\beta_c} = - V_0 \ln (1 - \frac{V_{\beta}}{V_0}) \quad (3.4.8)$$

Sau khi so sánh (3.4.6) và (3.4.8) ta rút ra:

$$\ln \left(1 - \frac{V_\beta}{V_0}\right) = - \eta Y_1 Y_2 Y_3 \int_0^t I_\tau (t - \tau)^3 d\tau \quad (3.4.9)$$

hay:
$$\ln(1-X) = - \eta Y_1 Y_2 Y_3 \int_0^t I_\tau (t - \tau)^3 d\tau \quad (3.4.9)'$$

Nếu $I_v = \text{const}$ thì có thể lấy tích phân (3.4.9)' và rút ra:

$$X = 1 - \exp \left(- \eta Y_1 Y_2 Y_3 \frac{I_v t^4}{4} \right) \quad (3.4.10)$$

Theo Avrami thì biểu thức này ta thấy thời gian t có lũy thừa bậc 4, vì nó được thành lập theo hai giả thiết: tốc độ sinh mầm không đổi ($I_v = \text{const}$) và hình dáng mầm ($Y_1 Y_2 Y_3$) không đổi. Trong thực tế tốc độ sinh mầm có thể giảm hoặc tăng ($I_v \neq \text{const}$), và các thông số Y_1, Y_2, Y_3 cũng có thể thay đổi theo thời gian nên một cách tổng quát có thể viết lại công thức (3.4.10) như sau

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3.4.11)$$

trong đó $k = \eta Y_1 Y_2 Y_3 \frac{I_v}{4}$ là hằng số tốc độ; số mũ n nằm trong khoảng $3 \leq n \leq 4$. Giá trị của n trong phương trình (3.4.11) nói chung cho trong bảng 3.4.1.

Bảng 3.4.1

Các điều kiện	n
* Sự phát triển bị khống chế bởi bề mặt phân chia	
Tốc độ sinh mầm I_v	
- Tăng	> 4
- Hằng số	4
- Giảm	3÷4
Vị trí sinh mầm - Trên biên giới hạt	1
- Trên các bề mặt của hạt	2
* Sự khống chế bởi quá trình khuếch tán	
Tốc độ sinh mầm	
- Tăng	>2,5
- Hằng số	2,5
- Giảm	1,5÷2,50
- Sự phát triển của các hạt có thể tích ban đầu đáng kể.	1÷1,5
- Sự phát triển tạo ra các tinh thể có dạng hình kim hoặc dạng tấm có chiều dài nhỏ so với khoảng cách giữa chúng.	1
- Sự tiết ra các hạt tại các lệch mạng.	0,6

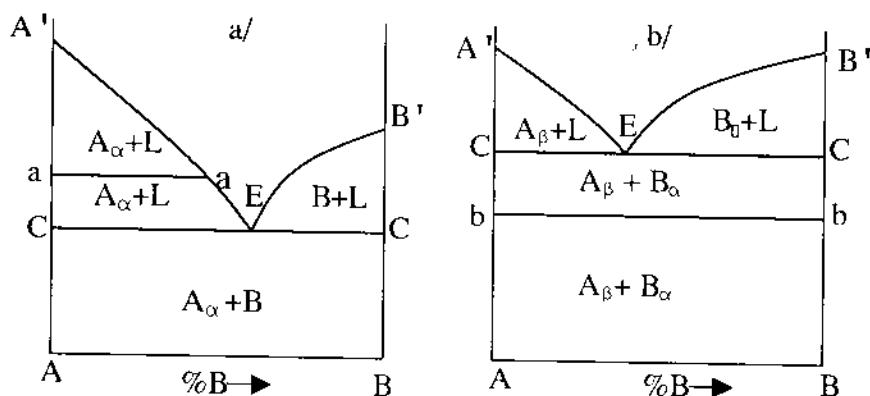
Phương trình tổng quát (3.4.11) được thiết lập dựa trên đa số các số liệu thực nghiệm của động học chuyển pha, cả trong hai trường hợp khống chế bởi quá trình bề mặt và quá trình khuếch tán. Để nghiên cứu động học chuyển pha trong dung dịch rắn, người ta xây dựng giản đồ pha bằng phương pháp thực nghiệm giản đồ động học chuyển pha khi làm nguội liên tục theo thời gian (sẽ trình bày ở mục 3.5.4). Giản đồ này cho phép đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ chuyển pha và biết được phần trăm số lượng pha mới đã được tạo thành. Trong các chuyển pha khi dùng phương trình (3.4.11) giá trị của n không nhất thiết phải giảm theo nhiệt độ. Ngược lại hằng số tốc độ k lại thay đổi rất mạnh khi thay đổi nhiệt độ, vì $I_v = I_v(\Delta T)$, ở đây ΔT là độ quá nguội.

§3.5. Những chuyển pha kèm theo và không kèm theo biến đổi thành phần

Đó là những chuyển pha mà khi thay đổi nhiệt độ chỉ làm thay đổi kiểu cấu trúc mạng tinh thể, còn thành phần của pha mẹ không bị thay đổi. Các nguyên tử trong hệ chỉ dịch chuyển trong phạm vi hẹp, qua mặt phân chia biên giới pha. Trong phần này thường được chia làm hai loại: chuyển pha thù hình và chuyển pha martenxit.

3.5.1. Chuyển pha thù hình

Trong chuyển pha loại này có bao gồm cả chuyển pha đa hình. Trong một điều kiện nào đó thì hai từ ngữ này có khi khác nhau, chuyển pha thù hình là sự thay đổi cấu trúc khi thay đổi nhiệt độ của kim loại nguyên chất. Ví dụ Fe_γ (có cấu trúc mạng lập phương tâm mặt) chuyển thành Fe_α (có cấu trúc mạng lập phương tâm khối), còn từ ngữ chuyển pha đa hình là sự thay đổi cấu trúc trong hợp kim, hợp chất hoá học v.v... Giản đồ trạng thái hai nguyên có chuyển pha thù hình cho trên hình 3.5.1. Trên giản đồ ta thấy ngoài những đường biểu thị sự kết tinh từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn, theo



Hình 3.5.1.

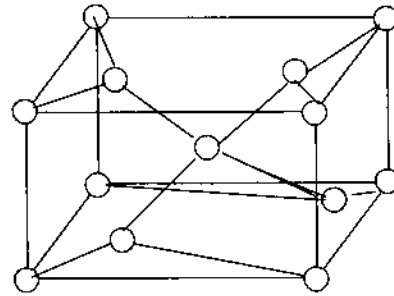
GDTT 2 nguyên có chuyển pha thù hình:

a/ chỉ có nguyên A có chuyển pha thù hình;

b/- cả 2 nguyên A và B đều có chuyển pha thù hình.

đường A'E, B'E, CC còn có những đường biểu diễn chuyển biến thù hình a-a, hình 3.5.1a và b-b, hình 3.5.1b. Nếu nhiệt độ chuyển pha thù hình cao hơn nhiệt độ kết tinh cùng tinh thì giản đồ trạng thái có dạng như hình 3.5.1a. Trong đó ký hiệu $A_\alpha + L$ chỉ rõ nguyên A có chuyển pha thù hình còn nguyên B không chuyển pha thù hình trong mọi khoảng nhiệt độ. Tương tự ký hiệu $A_\alpha + B_\alpha$ cho cả hai nguyên A và B đều có chuyển pha thù hình ở nhiệt độ b-b, hình 3.5.1b.

Trong số các nguyên tố kim loại thì có 20 kim loại có biến đổi thù hình trong những khoảng nhiệt độ xác định, trừ thiếc (Sn) chỉ có một dạng là thiếc kim loại màu trắng Sn_β có mạng tinh thể, hình 3.5.2. Ngược lại khi ở nhiệt độ thấp nó trở thành thiếc xám Sn_α và không còn là kim loại nữa. Sn_β vốn là liên kết kim loại thì được chuyển thành Sn_α liên kết nguyên tử. Các chuyển pha thù hình của kim loại sạch xảy ra trong trạng thái đẳng nhiệt, nhờ việc sinh mầm và phát triển mầm ở nhiệt độ gần nhiệt độ cân bằng.



Hình 3.5.2. Mạng tinh thể của thiếc Sn_β .

Quá trình phát triển những pha thù hình nhờ năng lượng nhiệt kích hoạt. Các nguyên tử được kích hoạt nhảy qua mặt phân chia giữa các pha với khoảng cách không vượt quá khoảng cách giữa các nguyên tử, do đó sự phát triển này bị khống chế bởi các quá trình trên bề mặt phân chia pha. Với điều kiện độ quá nguội không lớn lắm, tốc độ chuyển pha thù hình bé hơn tốc độ chuyển pha từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn, nhưng lớn hơn tốc độ chuyển pha trong trạng thái rắn nên các chuyển pha loại này có kèm theo sự thay đổi thành phần, và sự phát triển của chúng bị khống chế bởi các quá trình khuếch tán. Dưới đây ta sẽ nghiên cứu quá trình chuyển pha martenxit là loại pha điển hình nhất và cũng khá phổ biến.

3.5.2. Chuyển pha martenxit*

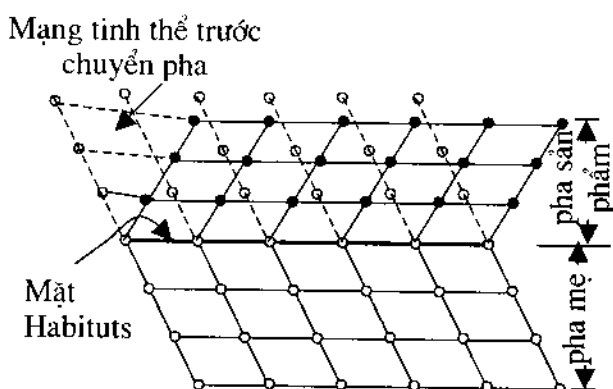
Chuyển pha martenxit khác với những loại chuyển pha khác ở chỗ: là chuyển pha không kèm theo hiện tượng khuếch tán và xảy ra trong quá trình đoạn nhiệt (artermic). Không khuếch tán là vì khi chuyển pha xảy ra ở nhiệt độ thấp với tốc độ nguội rất lớn nên các nguyên tử đơn lẻ không thể di chuyển được ra khỏi ô mạng mà nó đang tồn tại, nên đã gây ra sự biến dạng rất lớn ô mạng này; còn đoạn nhiệt là sự sinh mầm không đòi hỏi năng lượng nhiệt kích hoạt. Người ta nhận thấy sự phát triển các tinh thể martenxit xảy ra rất nhanh chỉ khi bắt đầu giảm nhiệt độ một cách đột ngột. Đặc điểm nổi bật đầu

* Mang tên nhà khoa học có tên Macten, người đầu tiên phát hiện ra pha này

tiên của loại chuyển pha này là trong các loại thép sau khi tôi (quá trình làm nguội rất nhanh) là có độ cứng rất cao; và tổ chức kim tương có dạng hình kim nên tổ chức đó được gọi là tổ chức martenxit. Vì vậy những chuyển pha cho ra loại sản phẩm như thế đều được gọi là chuyển pha martenxit. Thành phần hoá học trong tổ chức này giống hệt thành phần hoá học của pha mẹ otenit, nhưng về hình dạng cấu trúc mạng và thể tích của ô mạng thì khác hoàn toàn pha mẹ.

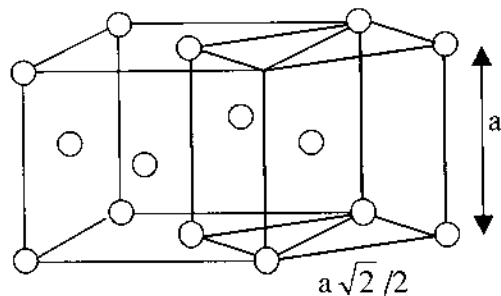
Những nghiên cứu về sau chỉ ra rằng chuyển pha martenxit xảy ra trong các hợp kim của đồng như Cu-Al, Cu-Be, Cu-Ga, Cu-Mn, Cu-Zn và trong những hợp kim khác như Au-Ga, In-Tl, cũng như trong các hợp kim Ti. Sau đó người ta đã xác định được quá trình chuyển pha martenxit trong một số kim loại sạch có kiểu mạng A_1 ở nhiệt độ cao và kiểu mạng A_2 ở nhiệt độ thấp trong coban (cũng như trong các hợp kim Co-Ni).

Hình 3.5.3.
Sự trượt các mặt tinh thể
trong quá trình chuyển
pha martenxit



Về cơ chế tạo thành và phát triển các tinh thể martenxit người ta cho rằng quá trình được bắt đầu bằng sự chuyển động tập thể của hàng loạt các lớp nguyên tử của pha mẹ trượt lên nhau trong những khoảng cách nhỏ hơn khoảng cách mạng, như được mô tả trên hình 3.5.3. Nên trong tinh thể pha sản phẩm mỗi một nguyên tử vẫn ở cạnh những nguyên tử đã có trước khi chuyển pha trong pha mẹ. Vì vậy mà thành phần hoá học của pha sản phẩm và pha mẹ giống hệt nhau. Nếu pha mẹ là trật tự thì sự trật tự đó vẫn được bảo toàn trong pha sản phẩm. Mỗi một ô mạng tinh thể của pha sản phẩm cũng có số nguyên tử bằng số nguyên tử trong mỗi ô mạng tinh thể của pha mẹ, nhưng lại khác nhau về hình dạng kiểu mạng và thể tích. Nếu bề mặt tinh thể pha mẹ trước khi chuyển pha được mài nhẵn thì sau chuyển pha người ta thấy chính trên bề mặt ấy nổi lên nhiều gờ song song và cùng một độ nghiêng nào đó. Mặt biên giới giữa pha sản phẩm và pha mẹ liên kết chặt với nhau, và gọi là mặt Habituts. Các tấm martenxit tạo thành trong tinh thể mẹ nằm song song với mặt phẳng Habituts. Thông thường đó là mặt phẳng tinh thể có chỉ số cao.

Hình 3.5.4. Biến đổi từ ô mạng A_1 sang ô mạng chính.



Mặt phẳng Habitats thay đổi theo thành phần và nhiệt độ. Nhờ chuyển động liên hợp của các nguyên tử trong quá trình chuyển biến mà mặt phẳng Habitats luôn luôn biểu thị quan hệ định hướng giữa pha sản phẩm và pha mẹ. Hình 3.5.4 mô tả sự biến dạng ô mạng A_1 (pha mẹ-lập phương tâm mặt) thành ô mạng chính phương tâm khối, (pha martenxit) có độ chính phương $c/a = \sqrt{2}$. Nên cấu trúc ô mạng của pha martenxit đã bị giãn theo trục thẳng đứng 17% và bị nén theo trục nằm ngang khoảng 12%.

3.5.3. Các chuyển pha kèm theo thay đổi thành phần

Một loại chuyển pha khác cũng thường gặp là cùng với sự thay đổi cấu trúc mạng có kèm theo thay đổi thành phần hoá học. Sự phát triển các mầm trong loại chuyển pha này bị khống chế bởi quá trình khuếch tán, biên giới của pha mới thường nằm sâu trong pha mẹ, nhờ có kích hoạt nhiệt mà các nguyên tử nhảy qua được bề mặt phân chia. Các nguyên tử từ hai bên biên giới có thể chuyển đến và đi khỏi bề mặt phân chia trên những quãng đường lớn hơn khoảng cách giữa các nguyên tử, nên làm cho thành phần hoá học bị thay đổi. Những loại chuyển pha sau đây được liệt vào loại chuyển pha có kèm theo thay đổi thành phần: Sự bài tiết ra các nguyên tử hoà tan từ một dung dịch rắn quá bão hoà ở nhiệt độ cao, như đã được đề cập ở chương 2 trong chuyển pha cùng tích (Eutectoit); hay quá trình hoá già các nguyên tử hoà tan trong dung dịch rắn quá bão hoà bị bài tiết ở nhiệt độ môi trường.

Các phản ứng tiết ra các nguyên tử chất hoà tan từ các dung dịch rắn ở trạng thái quá bão hoà tương tự như sự kết tủa trong dung dịch lỏng. Loại này thường gặp trong khi nhiệt luyện các hợp kim. Khi làm nguội hợp kim có tổ chức dung dịch rắn từ nhiệt độ cao sẽ tạo ra dung dịch rắn quá bão hoà không ổn định ở nhiệt độ thấp. Muốn đạt được trạng thái cân bằng ở nhiệt độ thấp thì pha mẹ (dung dịch rắn quá bão hoà α) phải tiết ra một pha mới β' . Nồng độ của thành phần hoà tan của nguyên B trong dung dịch rắn quá bão hoà α lớn hơn nồng độ cân bằng nên bắt buộc phải tiết bớt nguyên B để hình thành pha mới β' .

Dựa trên cơ sở số liệu thực nghiệm, người ta chia quá trình chuyển pha này thành hai cơ chế: tiết liên tục và tiết không liên tục

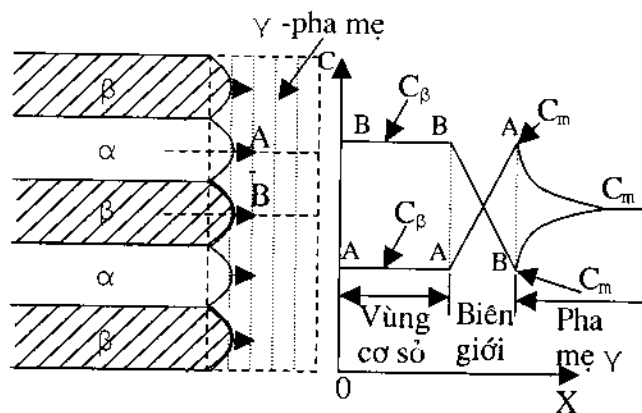
1/ *Tiết liên tục*: là các nguyên tử từ dung dịch rắn quá bão hoà tiết ra một cách đồng thời trong toàn bộ thể tích pha mẹ. Những tinh thể của pha mới này sinh mầm và phát triển một cách liên tục trong toàn bộ thể tích của pha mẹ. Các nguyên tử hoà tan quá bão hoà bị thải ra không đứng riêng lẻ trong dung dịch rắn mà phải di chuyển đến các mầm đang phát triển bằng cách khuếch tán qua khoảng cách tương đối lớn trong pha mẹ. Trong khi đó tinh thể của pha mẹ được bảo toàn không thay đổi định hướng của mình, nhưng thành phần hoá học trung bình của pha mẹ bị thay đổi liên tục cho đến khi đạt được giá trị cân bằng tại nhiệt độ đã cho. Hình dáng bề mặt biên giới phân chia giữa pha mẹ và pha sản phẩm bị thay đổi để phù hợp về cấu trúc mạng giữa pha mẹ và pha sản phẩm mới được tạo thành. Động học của quá trình tiết liên tục phụ thuộc vào tốc độ phát triển của các tinh thể β riêng lẻ. Tốc độ đó bao gồm tốc độ thay đổi cấu trúc trên bề mặt phân chia pha và tốc độ khuếch tán.

Sự phát triển dài của pha sản phẩm tuân theo quy luật parabol $p = (Dt)^{1/2}$. Sự phân bố của pha mới hầu như đồng đều trong toàn bộ thể tích của pha mẹ. Sự tiết liên tục xảy ra trong dung dịch rắn có độ quá bão hoà tương đối nhỏ vì vậy mà các nguyên tố hoà tan như: C và N có thể tiết ra liên tục từ dung dịch rắn pherit, và Si tiết ra từ dung dịch rắn Al(Si), Cu tiết ra từ dung dịch quá bão hoà trong Ge(Cu).

2/ *Tiết không liên tục*: Trong cơ chế tiết không liên tục thường gặp trong hệ bao gồm phần chưa chuyển pha α' , được ngăn cách bởi biên giới của pha này với pha cùng tích $[\alpha+\beta]$ hai pha liên kết chặt chẽ đã được hình thành trước đó. Miền $[\alpha+\beta]$ đã chuyển pha trước gọi là cơ sở. Sự thay đổi thành phần và tổ chức chỉ xảy ra trong miền hẹp kề sát với biên giới của cơ sở. Pha mẹ chưa chuyển pha khi cơ sở đang phát triển chưa tiếp xúc được với nó. Vì vậy nồng độ nguyên tử của thành phần hoà tan bị thay đổi đột ngột ở biên giới. Cơ chế phát triển của cơ sở được quyết định bởi sự khuếch tán trong miền phía trước tiếp xúc với pha mẹ, tức là gradient nồng độ song song với biên giới phân chia giữa pha mẹ và các pha sản phẩm. Cơ chế phát triển của các vùng cơ sở được chỉ ra trên hình 3.5.5 cho thấy:

* Hệ các tấm hai pha sản phẩm α và β phát triển song song trên biên giới giữa pha mẹ γ (trong dung dịch cùng tích)

* Sự phân bố nồng độ các tấm sản phẩm dọc theo các đường AA' và BB'. Cơ cấu này giống hệt như trong chuyển pha cùng tích (Eutectoit). Động học của quá trình tiết ra không liên tục phụ thuộc hoàn toàn vào tốc



Hình 3.5.5. Mô tả cơ chế phát triển vùng cơ sở.

độ phát triển của cơ sở, tốc độ này nói chung là không đổi. Sự sinh mầm xảy ra ngay trên các biên giới không liên kết giữa các hạt tinh thể hoặc ở các đường trượt giữa các mặt tinh thể.

Ví dụ: sự tiết ra nguyên tố hoà tan Sn từ dung dịch rắn $P_b(\text{Sn})$ của Ni từ dung dịch rắn $\text{Au}(\text{Ni})$, của Co từ dung dịch rắn $\text{Au}(\text{Co})$ ở nhiệt độ phòng và pha CuAl_2 từ dung dịch rắn $\text{Al}(\text{Cu})$ ở 250°C .

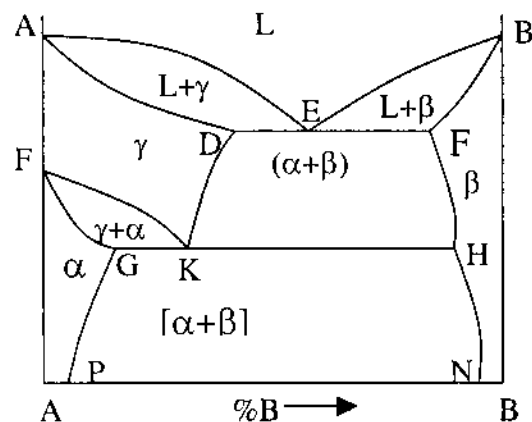
3/ Chuyển pha eutectoit (cùng tích)

Trong chuyển pha cùng tích, pha mẹ là dung dịch rắn khi tồn tại dưới nhiệt độ cân bằng sẽ tiết ra hai pha mới có cấu trúc mạng và thành phần khác nhau và khác với pha mẹ ban đầu. Trong số các chuyển pha cùng tích có ý nghĩa rất lớn về mặt công nghệ là chuyển pha **ostenit - perlit**. Sự phát triển của tổ chức perlit thành hai pha tạo thành các lớp sắp xếp song song nhau tuân theo cơ chế cơ sở như đối với quá trình tiết ra không liên tục, hình 3.5.5. Các tấm perlit phát triển theo phương trực chính.

Vận tốc phát triển không đổi khi nhiệt độ không đổi. Ở nhiệt độ cao tốc độ sinh mầm của perlit nhỏ nhưng tốc độ phát triển thì tương đối lớn. Nhưng ở nhiệt độ thấp sự sinh mầm dễ dàng hơn nhưng sự phát triển lại chậm hơn.

Sự khác nhau cơ bản của chuyển pha trong dung dịch rắn với sự kết tinh từ dung dịch lỏng là tốc độ khuếch tán trong các dung dịch rắn rất bé, do độ linh động của nguyên tử thấp. Do đó mà các chuyển pha ở trạng thái rắn xảy ra sai khác với nhiệt độ cân bằng nhiều hơn so với sự sai khác khi kết tinh từ hợp kim lỏng, tức là các dung dịch rắn có độ quá nguội khá lớn và vì vậy các sản phẩm nhận được thường ở trạng thái không cân bằng. Khuynh hướng quá nguội lớn của dung dịch rắn là một tính chất rất quý, vì nó dễ tạo ra được các thành phần pha với các mức độ phân tán khác nhau. Điều đó tạo ra khả năng thay đổi một cách đáng kể cơ lý tính của hợp kim, và đó cũng là một đặc điểm quan trọng của chuyển pha ở trạng thái rắn. Chuyển pha cùng tích xảy ra giống hệt như chuyển pha cùng tích ở chỗ từ một pha lỏng tạo thành hai pha rắn mới, còn chuyển pha cùng tích là từ một pha rắn tạo thành hai pha rắn khác.

Giải đồ trạng thái cùng tích cho trên hình 3.5.6. Ở đây khi làm nguội dung dịch rắn γ đến đường ngang GH (điểm K) - $\gamma(k)$ nó sẽ tạo ra đồng thời



Hình 3.5.6. GDIT có chuyển pha cùng tích.

hai pha rắn là $\alpha(G)$ và $\beta(H)$ và được viết trong dấu ngoặc vuông $[\alpha+\beta](K)$. Thành phần hợp kim ứng với điểm K gọi là điểm cùng tích trên giản đồ trạng thái. Tất cả hợp kim nằm ở bên trái điểm K thuộc về nhóm hợp kim trước cùng tích, còn các hợp kim nằm bên phải điểm này thuộc về nhóm sau cùng tích. Đặc điểm của các hợp kim này là ngoài chuyển pha cùng tích xảy ra ở nhiệt độ của đường cùng tích GH còn có thể xảy ra ở khoảng nhiệt độ cao hơn. Ví dụ sự tiết ra α ở hợp kim trước cùng tích và tiết ra pha β ở hợp kim sau cùng tích. (Nhiệt độ thấp hơn FH và DK tương ứng). Trong các hợp kim trước và sau cùng tích có các thành phần dư sau khi tạo thành những thứ cùng tích. Các thành phần dư có khuynh hướng tiết ra theo biên giới hạt, hình thành một mạng lưới bao quanh các hạt của dung dịch rắn γ bị quá bão hoà. Nếu lượng dư được tiết ra nhiều có thể hình thành các hạt riêng rẽ và kẹp chặt các dung dịch rắn γ . Đôi khi, nhất là khi pha ban đầu có những hạt lớn, cũng như khi có độ quá nguội lớn thành phần dư được tiết ra sẽ phân bố dưới dạng tấm hay dải nhỏ theo những hạt tinh thể xác định của hạt dung dịch rắn γ ban đầu.

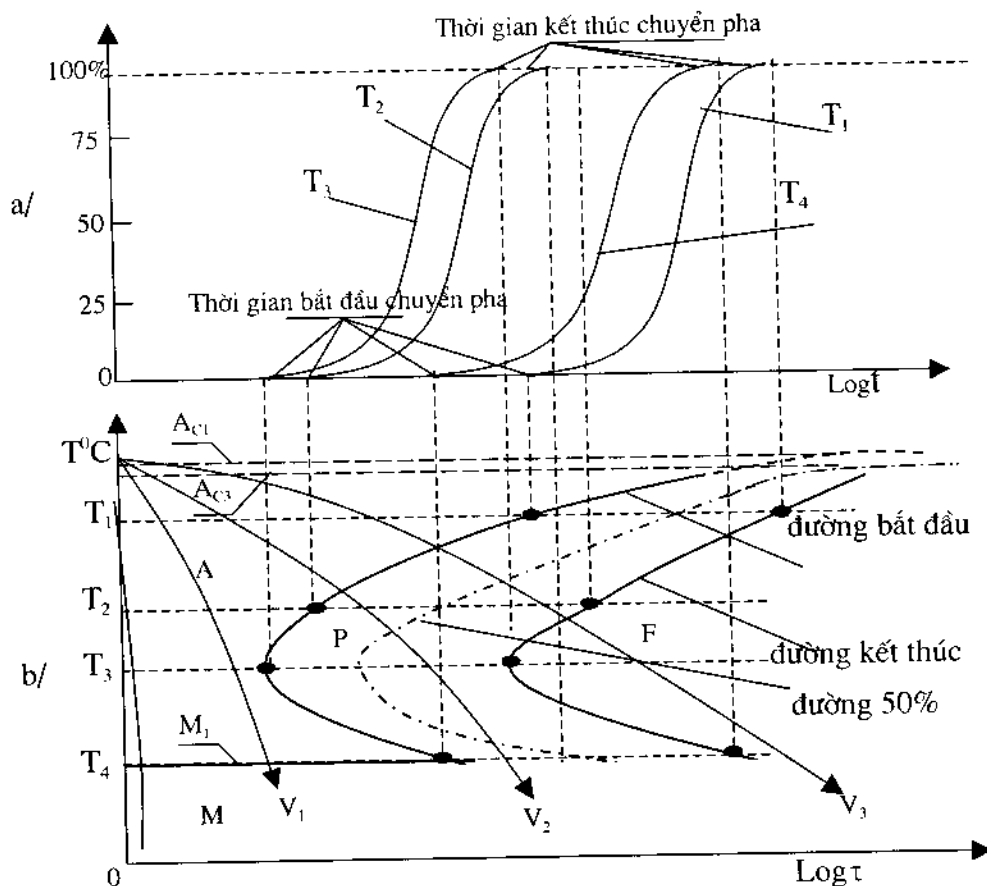
Tổ chức như thế thường được gọi là tổ chức *Vitmanstet*. Ở nhiệt độ thấp hơn đường cùng tích. Quá trình tạo thành thứ cùng tích thường bắt đầu sau khi các thành phần dư đã được tạo thành. Độ phân tán của chúng tăng lên khi giảm nhiệt độ chuyển pha.

3.5.4. Hiện tượng chuyển pha khi làm nguội liên tục

Để nghiên cứu quá trình chuyển pha khi làm nguội liên tục ta khảo sát giản đồ Thời gian-Nhiệt độ Chuyển pha có dạng chữ C như mô tả trên hình 3.5.7.

Để xây dựng giản đồ này người ta xây dựng các đường cong đẳng nhiệt cho suốt quá trình sinh và phát triển mầm. Tức là phải duy trì ở các nhiệt độ không đổi: $T_1, T_2, T_3, T_4, \dots$ Ứng với mỗi nhiệt độ người ta xác định các thời điểm: lúc bắt đầu sinh mầm $V_\beta / V_0 = X \approx 0\%$; tỷ lệ mầm đạt $X=25\%$; tỷ lệ mầm đạt $X=50\%$; tỷ lệ mầm đạt $X=75\%$ và tỷ lệ mầm đạt và $X=100\%$.

Ví dụ, để vẽ đường cong ứng với nhiệt độ không đổi T_1 , hình 3.5.7. Khi mầm pha mới bắt đầu hình thành $X \approx 0\%$ tại thời điểm $t_1 = (t - \tau)$, trong đó τ là thời gian chuẩn bị; tại thời điểm $X=25\%$ tương ứng với t_2 ; tại thời điểm khi $X=50\%$ tương ứng với t_3 ; tại thời điểm khi $X=75\%$ tương ứng với t_4 ; và tại thời điểm khi kết thúc chuyển pha $X=100\%$ tương ứng với t_5 ; v.v..., các điểm này tương ứng với nhiệt độ T_1 hình 3.5.7b. Cũng tiếp tục làm như vậy đối với các nhiệt độ khác: $T_2 < T_1, T_3 < T_2, T_4 < T_3, \dots$, hình 3.5.7a. Cuối cùng đánh dấu các điểm bắt đầu $X=0\%$ đối với tất cả nhiệt độ $T_2, T_3, T_4, \dots$, tương tự với các điểm ứng với 50% và 100% ta sẽ nhận được các đường cong có dạng chữ C ứng với các thời điểm bắt đầu chuyển pha; chuyển pha được 50% và kết thúc chuyển pha 100%, hình 3.5.7b. Giản đồ này được gọi là giản đồ chữ C, hay giản đồ TNC viết tắt các từ Thời gian-Nhiệt độ-Chuyển pha. (Giản đồ này còn có tên gọi quốc tế là giản đồ T-T-T, viết tắt các từ tiếng anh Time-Temperature-Transformation).



Hình 3.5.7. Phương pháp xây dựng giản đồ pha khi làm nguội liên tục của hợp kim Fe chứa 0,5%C và 0,9%Mn :

A_{C1} - nhiệt độ trên đường này dung dịch rắn γ có kiểu mạng A_1 ;

A_{C3} - nhiệt độ dưới đường này thì bắt đầu chuyển thành kiểu mạng A_2 dung dịch rắn α ;

A - vùng chứa pha mẹ - ostenit; P- vùng pha perlit; F - vùng pha ferit ;

M - vùng chứa pha sản phẩm khi làm nguội nhanh - martenxit,

V_1, V_2, V_3 - tốc độ nguội tương ứng $V_1 > V_2 > V_3$.

Từ giản đồ chữ C ta có thể chọn tốc độ nguội thích hợp để nhận được các pha cần tìm. Ví dụ, với tốc độ nguội V_1 nhanh nhất, đường nguội có quỹ đạo từ vùng A đến vùng M ta sẽ nhận được pha sản phẩm là M - Martenxit; với tốc độ V_2 quỹ đạo của đường nguội đi từ vùng A qua vùng A+F+C ta sẽ nhận được sản phẩm perlit còn với tốc độ V_3 ta sẽ nhận được sản phẩm là perlit và ferit. Tốc độ chuyển pha cực đại phù hợp với nhiệt độ mà ở đó đường cong chữ C có cực tiểu theo trục thời gian. Chúng ta sẽ trở lại vấn đề này khi nghiên cứu vật liệu vô định hình ở chương 9.

§3.6. Ứng dụng dung dịch rắn trong kỹ thuật dụng cụ đo lường vật lý

Từ những phân tích trên đây ta thấy, bằng các phương pháp công nghệ khác nhau như thay đổi thành phần các nguyên tố của các hợp kim và thay đổi quá trình nung nóng hoặc làm nguội với những tốc độ khác nhau ta có thể tạo ra được hàng loạt các loại vật

liệu có tính chất hoàn toàn khác với các tính chất ban đầu của các nguyên tố tham gia hợp kim. Các tính chất mới thoả mãn được các yêu cầu, đòi hỏi của kỹ thuật cũng như công nghệ đặc biệt, như: yêu cầu về độ bền cơ, bền nhiệt, bền hoá học rất cao, về tính chất vật lý như: yêu cầu không thay đổi điện trở, từ tính khi thay đổi nhiệt độ để làm các máy đo v.v... Dưới đây ta sẽ nêu một vài ứng dụng tính chất pha trong dung dịch rắn vào kỹ thuật:

Ứng dụng các loại dung dịch rắn. Trong số các dung dịch rắn có thể tìm được rất nhiều hợp kim có những tính chất vật lý, cơ học rất đặc biệt thường được sử dụng trong lĩnh vực khoa học và kỹ thuật khác nhau.

- Dung dịch rắn Cr-Ni: điện trở cao, độ bền nhiệt rất cao, được dùng làm dây maixơ chế tạo các dây điện trở trong các lò nung, bếp điện...

- Dung dịch rắn của hợp kim Fe-(Cr,Al): có khả năng làm việc và ổn định ở nhiệt độ từ 1200 - 1300°C, hoặc các hợp kim CrNi-Ni, Ni(Al)-Si, Pt(Ro)-Pt để làm các cặp nhiệt đo được nhiệt độ từ 800-1600°C [Pt(Ro)-Pt].

- Dung dịch rắn của hợp kim Cu + (40-43)%Ni, gọi là constantan: có điện trở suất cao, hệ số nhiệt trở gần bằng không, được dùng làm các biến trở; nếu ghép với dây đồng thì có thể làm cặp nhiệt, độ ổn định ở nhiệt độ từ -10°C đến 500°C

- Dung dịch rắn hợp kim Fe + 36%Ni, gọi là niva: có hệ số nhiệt trở vô cùng bé; thường được dùng trong các thiết bị đo lường. Fe + (48-50)%Ni: có hệ số dẫn nở nhiệt trùng với hệ số dẫn nở nhiệt của thạch anh, dùng làm dây dẫn trong các bóng đèn halogen; Fe + 36%Ni + 12%Al gọi là elinva: có modun đàn hồi E hầu như không phụ thuộc nhiệt độ, thường được dùng làm các loại lò xo, dây tóc đồng hồ v.v...

- Dung dịch rắn hợp kim Fe + chứa 29% Ni: có điểm Curi rất thấp, dưới 100°C; thường được dùng làm đầu cảm biến điều khiển nhiệt độ...

Còn nhiều loại dung dịch rắn và hợp chất hoá học khác cũng đã được ứng dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học và công nghệ.

Chương 4

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO CÁC CHẤT BÁN DẪN

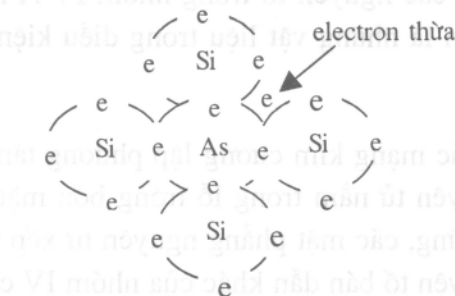
§4.1. Định nghĩa các loại vật liệu bán dẫn

Trước khi đi sâu nghiên cứu công nghệ chế tạo các chất bán dẫn ta hãy tìm hiểu các loại vật liệu bán dẫn. Vật liệu bán dẫn được chia làm hai loại: nguyên tố bán dẫn và hợp chất bán dẫn. Để thấy rõ cơ chế dẫn điện bằng electron hoặc lỗ trống ta hãy khảo sát sự hình thành các electron và lỗ trống trong cấu trúc các loại bán dẫn. Các nguyên tố thuộc các nhóm III-A, IV-A và V-A bảng tuần hoàn được coi là các nguyên tố bán dẫn, hình 4.1.1

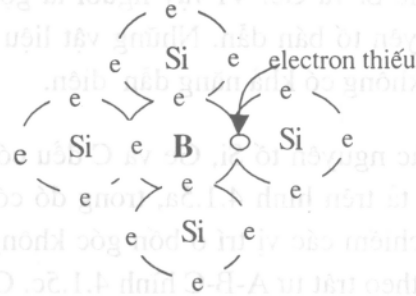
III-A		IV-A		V-A	
5	10,8110 B	6	12,01115 C	7	14,0067 N
13	26,9815 Al	14	28,0860 Si	15	30,9738 P
31	69,72 Ga	32	72,59 Ge	33	74,9216 As
49	114,82 In	50	118,69 Sn	51	121,15 Sb
81	204,31 Tl	82	207,980 Pb	83	208,980 Bi

Hình 4.1.1. Các nguyên tố có thể tạo ra các loại vật liệu bán dẫn.

Các nguyên tố bán dẫn
III-V Các hợp chất bán dẫn



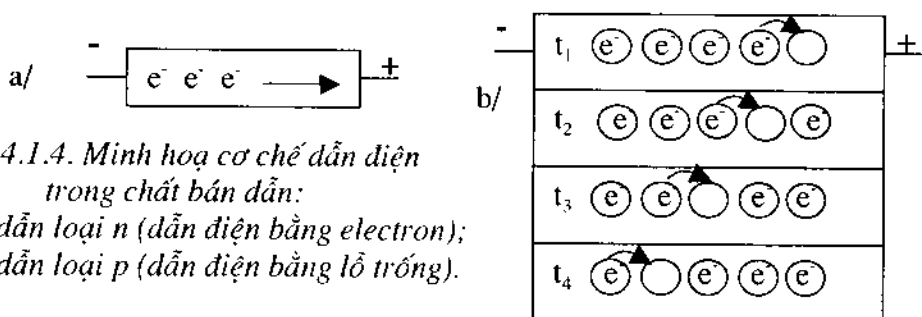
Hình 4.1.2. Loại tạp n silic với As.



Hình 4.1.3. Loại tạp p silic với Bo.

* Để có chất bán dẫn loại n ta pha vào Si một lượng tạp chất asen (As) như mô tả trên hình 4.1.2

Từ bảng hình 4.1.1 ta thấy ở vòng ngoài cùng của silic (nhóm IV-A) có 5 electron, khi pha 1 nguyên tử tạp As (nhóm V-A) có 4 electron được ghép đôi với 4 electron của nguyên tử Si, còn thừa 1 electron hình 4.1.2. Vì vậy khi pha tạp As vào Si ta được loại bán dẫn dẫn điện bằng electron, hay còn gọi là *bán dẫn loại n*. Nhưng nếu pha nguyên tố Bo (nhóm III-A) vào Si (nhóm IV-A), hình 4.1.3 thì ngược lại, mỗi nguyên tử Bo có 3 electron vòng ngoài cùng, khi ghép cặp với 4 nguyên tử vòng ngoài của Si thì còn thiếu 1 electron có nghĩa là dư ra một lỗ trống, nên Si bây giờ là chất *bán dẫn loại p*, dẫn điện bằng lỗ trống. Bên trong vật liệu bán dẫn luôn có sự hoạt động không ngừng, các electron chuyển động liên tục nhảy vào các lỗ trống, do đó các lỗ trống cũng chuyển động liên tục nhưng theo chiều ngược lại. Khi đặt chất bán dẫn loại n vào điện trường ngoài các electron chuyển động ngược chiều điện trường ngoài, tạo thành dòng điện theo chiều ngược lại từ lỗ trống này đến lỗ trống khác, hình 4.1.4a. Khi đặt bán dẫn loại p vào điện trường ngoài các electron nhảy vào lỗ trống theo chiều ngược với chiều với điện trường, đồng thời lỗ trống chuyển động theo chiều điện trường ngoài, hình 4.1.4b.



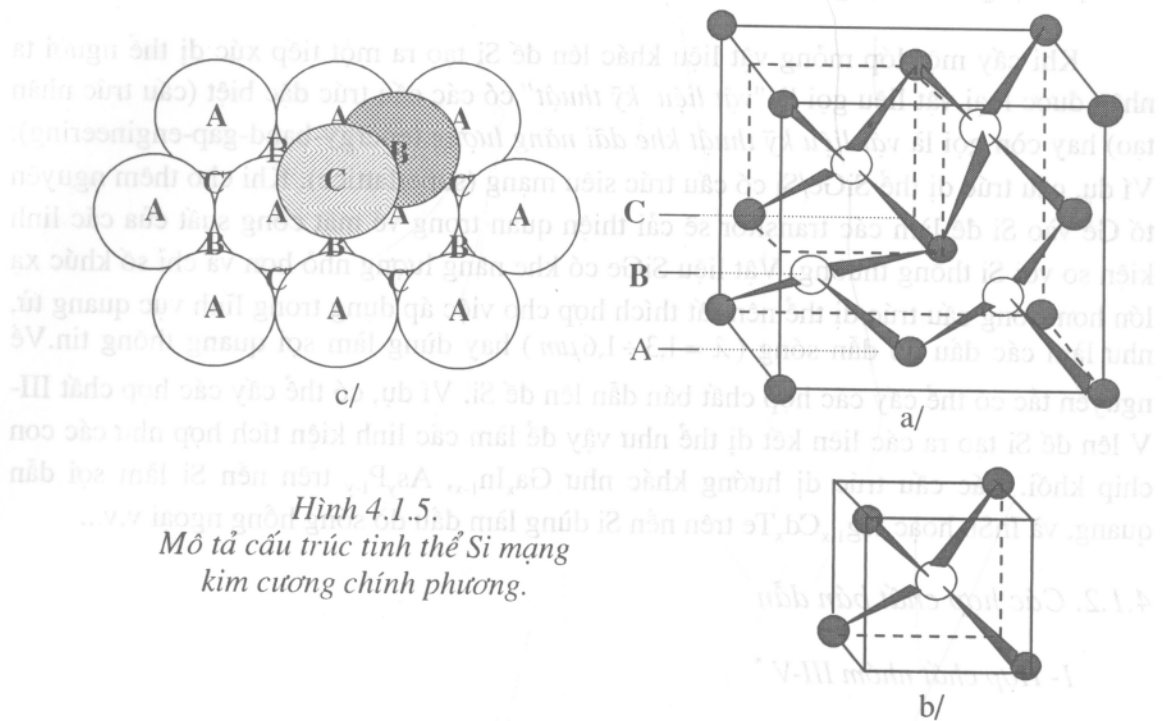
Hình 4.1.4. Minh họa cơ chế dẫn điện trong chất bán dẫn:
a- bán dẫn loại n (dẫn điện bằng electron);
b- bán dẫn loại p (dẫn điện bằng lỗ trống).

4.1.1. Bán dẫn nguyên tố

Từ bảng tuần hoàn hình 4.1.1 ta thấy hai nguyên tố Si và Ge nằm trong nhóm IV-A là hai nguyên tố đặc trưng có tính chất bán dẫn, các nguyên tố cùng nhóm này như: C, Sn và Pb cũng có các tính chất giống như Si và Ge nhưng không có tính chất đặc trưng như Si và Ge. Vì vậy người ta gọi chung các nguyên tố trong nhóm IV-A này là các nguyên tố bán dẫn. Những vật liệu bán dẫn là những vật liệu trong điều kiện bình thường không có khả năng dẫn điện.

Các nguyên tố Si, Ge và C đều có cấu trúc mạng kim cương lập phương tâm mặt như mô tả trên hình 4.1.5a, trong đó có 4 nguyên tử nằm trong lỗ trống bốn mặt hình 4.1.5b, chiếm các vị trí ở bốn góc không đối xứng, các mặt phẳng nguyên tử xếp thành các lớp theo trật tự A-B-C hình 4.1.5c. Các nguyên tố bán dẫn khác của nhóm IV có cấu trúc giống như cấu trúc của thiếc α -Sn ($E_g = 0,08\text{eV}$), cấu trúc này tương tự như cấu

trúc của Sn. Các nguyên tố bán dẫn khác có cấu trúc khác cấu trúc kim cương nằm ở nhóm III (Bo), nhóm V - photpho (P) và nhóm VI - lưu huỳnh (S), selen (Se) và telua (Te). Nguyên tố Silic hiện nay được coi là vật liệu quan trọng nhất dùng trong công nghệ sản xuất các linh kiện điện tử cũng như các vi mạch tổ hợp, vì có những ưu điểm nổi trội so với các chất bán dẫn khác như: (i) trên bề mặt của tấm Si dễ dàng tự hình thành một lớp oxit tự nhiên ổn định làm giảm một cách đáng kể vận tốc tái hợp trên bề mặt, (ii) độ cứng cao nên các tấm lớn có thể chịu đựng không bị gãy vỡ khi cầm nắm, (iii) độ ổn định nhiệt của nó đến trên 1100°C nên dễ dàng tiến hành các quá trình khếch tán, oxy hoá cũng như nhiệt luyện, và (iv) giá thành tương đối thấp.



Hình 4.1.5.
Mô tả cấu trúc tinh thể Si mạng
kim cương chính phương.

Tuy nhiên nó cũng có một số hạn chế là (i) khe năng lượng (vùng cấm) khá lớn ($E_g = 1,12\text{eV}$), bởi vì Si là loại vật liệu có khe năng lượng không trực đối (indirect energy-gap material) mức năng lượng cực đại của vùng hoá trị không nằm trên trục trực với mức năng lượng cực tiểu của vùng dẫn, cực đại của vùng hoá trị nằm trên trục chính, trong khi đó cực tiểu của vùng dẫn nằm ở mép ngoài cùng của miền Brillouin, khác với hợp chất GaAs (có khe năng lượng trực đối) nên bị hạn chế trong các ứng dụng làm vật liệu quang tử (photo -electronic), và (ii) độ linh động của hạt tải tương đối thấp so với hợp chất GaAs.

Khi đề cập đến các tính chất cơ bản nổi bật của Si liên quan bởi khe năng lượng không trực đối, làm hạn chế việc ứng dụng của nó trong lĩnh vực quang tử. Tuy nhiên, Si lại có một số tính chất nổi trội là loại vật liệu có cấu trúc nanô (tức là tinh thể nanô, sợi

và nút lượng tử, cũng như Si xốp), và khi cấy các lớp $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ trên đế Si người ta có thể tạo ra được nhiều loại vật liệu đầy hứa hẹn trong các ứng dụng khác nhau. Sự hấp thụ lượng tử của các hạt tải bởi cấu trúc nano của Si dẫn tới: (i) làm tăng sự chống chất của hàm sóng electron-lỗ trống (từ đó, làm tăng hiệu suất phát xạ photon), và (ii) làm chuyển mức năng lượng lên mức cao hơn (tức là dịch phát xạ chuyển về mức xanh-(blue shift)).

Si xốp có thể nhận được bằng phương pháp tẩm thực anode của tinh thể Si trong dung dịch loãng HF tạo ra một mạng lưới lỗ li ti trong tinh thể với kích thước cỡ vài nanomet. Hiệu suất phát quang của vật liệu này cao hơn vài bậc so với Si tinh thể và mất đi hiện tượng hấp thụ lượng tử như trong Si-tinh thể na nò.

Khi cấy một lớp mỏng vật liệu khác lên đế Si tạo ra một tiếp xúc dị thể người ta nhận được loại vật liệu gọi là "vật liệu kỹ thuật" có các cấu trúc đặc biệt (cấu trúc nhân tạo) hay còn gọi là *vật liệu kỹ thuật khe dải năng lượng* (energy-band-gap-engineering). Ví dụ, cấu trúc dị thể SiGe/Si có cấu trúc siêu mạng (superlattice). Khi cho thêm nguyên tố Ge vào Si để làm các transistor sẽ cải thiện quan trọng về mặt công suất của các linh kiện so với Si thông thường. Vật liệu SiGe có khe năng lượng nhỏ hơn và chỉ số khúc xạ lớn hơn trong cấu trúc dị thể nên rất thích hợp cho việc áp dụng trong lĩnh vực quang tử, như làm các đầu dò dẫn sóng ($\lambda = 1,3 \div 1,6 \mu\text{m}$) hay dùng làm sợi quang thông tin. Về nguyên tắc có thể cấy các hợp chất bán dẫn lên đế Si. Ví dụ, có thể cấy các hợp chất III-V lên đế Si tạo ra các liên kết dị thể như vậy để làm các linh kiện tích hợp như các con chip khối. Các cấu trúc dị hướng khác như $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$, $\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ trên nền Si làm sợi dẫn quang, và InSb hoặc $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ trên nền Si dùng làm đầu dò sóng hồng ngoại v.v...

4.1.2. Các hợp chất bán dẫn

1- Hợp chất nhóm III-V *

Các hợp chất nhóm III-V, hình 4.1.1, như: GaAs, GaP, GaN, AlAs, InSb, InAs và InP cũng là các chất bán dẫn quan trọng dùng để sản xuất các loại linh kiện khác nhau. Nói chung các loại vật liệu này kết tinh ở nhiệt độ tương đối cao và theo định luật hợp thức hoá học. Hầu hết chúng có thể tạo được các loại bán dẫn p hoặc n. Một số trong đó (như GaAs, InAs, InP và InSb) có khe năng lượng trực đối và độ linh động hạt tải cao. Nhờ vậy mà chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang điện tử, dò và phát xạ bức xạ điện từ, cũng như các linh kiện điện tử tốc độ cao. Khe năng lượng của các hợp chất dùng làm các linh kiện điện tử (ở nhiệt độ phòng) từ 0,17eV (InSb) đến 3,44eV (GaN) làm việc trong khoảng bước sóng rộng từ $7,29 \mu\text{m}$ đến $0,36 \mu\text{m}$ (từ phổ hồng ngoại không nhìn thấy đến phổ cực tím). Các vật liệu như GaAs và InP cũng thường được dùng rộng rãi để làm đế của các linh kiện điện tử có kích thước khác nhau. Sự đột

* Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles. B.G. Yakobi, New York, 2003

phá chính mà người ta đã đạt được và đang phát triển mạnh mẽ đối với hợp chất nhóm III-V là các chất bán dẫn hợp chất GaAs, và cấy trực tiếp lên chúng một chất bán dẫn khác bằng phương pháp epytaxy (sẽ được trình bày ở chương 5). Cần chú ý rằng các lớp epytaxy phát triển ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ kết tinh của nguyên tố thành phần để tạo ra tinh thể khối. Các hợp chất InSb và InAs có khe năng lượng hẹp ($E_g = 0,5\text{eV}$) nên chúng thường được dùng trong các thiết bị quang tử hồng ngoại. Một vài hợp chất trong nhóm III-V như GaN và AlN có khe năng lượng rộng nên được dùng trong các linh kiện quang tử hoạt động trong miền phổ cực tím và phổ nhìn thấy. Triển vọng rất sáng sủa của các hợp chất nhóm III-V là các nitơric (InN, GaN và AlN) là chúng có thể tạo ra hệ hợp kim liên tục với các khe năng lượng khác nhau, ví dụ: $2\text{eV}(\text{InN})$, $3,4\text{eV}(\text{GaN})$ và $6,3\text{eV}(\text{AlN})$. Nói một cách khác, các vật liệu này có dải khe năng lượng thay đổi giá trị liên tục xuyên suốt từ khoảng phổ ánh sáng nhìn thấy cho đến phổ cực tím (rất quan trọng trong việc dùng làm pin Mặt Trời). Ngoài ra còn có các hợp chất kép III-V, như các hợp chất ba thành phần ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ và $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) và các hợp chất bốn thành phần ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$) có đặc tính "khả năng điều chỉnh- tunable" thường được dùng làm các linh kiện đặc biệt.

2 -Hợp chất bán dẫn từ các nhóm khác

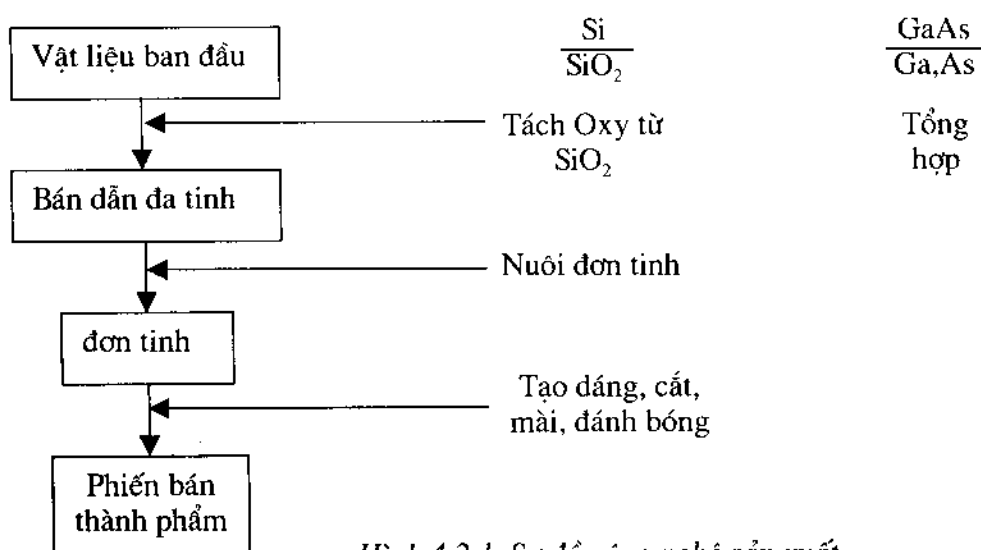
Hiện nay người ta cũng đã tạo ra các hợp chất bán dẫn loại p và n từ các nhóm khác, ví dụ nhóm II-VI như hợp chất có gốc Zn và Cd với các nguyên tố halogen (O, S, Se và Te) là bán dẫn loại n, ngoại trừ ZnTe là bán dẫn loại p. Bằng cách thay đổi giá trị nồng độ tạp ta cũng có thể tạo ra được các bán dẫn p và n. Mặt khác các hợp chất ZnSe, ZnS, và CdS có thể pha tạp để nhận được một lượng nhỏ lỗ trống. Các hợp chất IV-VI như PbS, PbSe là những hợp chất có khe năng lượng hẹp, độ linh động hạt tải cao và các hằng số lưỡng cực điện cao. Tính chất độc đáo của các hợp chất này là bề rộng của khe năng lượng trực đối tăng khi nhiệt độ tăng (tức là khe năng lượng có hệ số nhiệt độ dương), trong khi đó cũng có một số hợp chất có hệ số nhiệt độ âm. Các hợp chất này thường được dùng làm các linh kiện phát quang (Light Emitting Devices - LED) và các đầu dò trong miền phổ hồng ngoại.

Các hợp chất bán dẫn hỗn hợp ba nhóm I-III-VI₂ được gọi là các hợp chất chalcopyrite như: CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInSe_2 cũng có rất nhiều ứng dụng. Các hợp chất này có khe năng lượng trực đối và có bề rộng từ 1eV đến $3,5\text{eV}$. Chúng có cấu trúc mạng kiểu chính phương ($a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) giống cấu trúc của quặng halcopyrit (CuFeS_2). Ngoài ra các loại vật liệu khác như CuAlS_2 và CuGaS_2 cũng có thể tạo ra được vật liệu bán dẫn loại p, chúng là những vật liệu được quan tâm để tạo ra các lớp tiếp xúc dị thể với các bán dẫn hợp chất II-VI loại n có khe năng lượng rộng. Các ứng dụng của nhóm I-III-VI₂ gồm (i) các linh kiện phát quang dựa trên vật liệu khe năng lượng rộng như CuAlS_2 ($E_g = 3,5\text{eV}$) có khả năng thích nghi với dải sáng giữa (màu xanh) của phổ

ánh sáng nhìn thấy, (ii) làm pin Mặt Trời dựa trên đế CuInS_2 với khe năng lượng tương ứng 1,04eV và 1,53eV. Trong các pin mặt trời CuInSe_2 có hệ số hấp thụ cao, tạo ra lớp hấp thụ ánh sáng rất hiệu quả nhờ cấu trúc tiếp xúc dị thể, như CdS/CuInSe_2 . Và còn nhiều hợp chất khác (*) không thể kể hết ra đây hết được.

S4.2. Công nghệ chế tạo các chất bán dẫn

Như chúng ta đã tìm hiểu về các chất bán dẫn ở phần đầu là có rất nhiều loại nhưng ở đây ta chỉ chọn hai chất bán dẫn điển hình và quan trọng nhất đó là silic và asen- galium (GaAs). Vì vậy mục đích của chương này là giới thiệu một cách tổng quát toàn bộ quá trình công nghệ chế tạo chúng từ dạng vật liệu ban đầu SiO_2 - cát thạch anh, đến sản phẩm cuối cùng là các phiến Si siêu sạch, cũng như tổng hợp hai nguyên tố Ga và As thành GaAs từ cấu trúc đa tinh ban đầu đến cấu trúc đơn tinh thể bằng các phương pháp vật lý và hoá học. Tiếp theo là các công đoạn cưa cắt, mài nhẵn và đánh bóng v.v... quá trình đó được mô tả bằng một sơ đồ công nghệ trên hình 4.2.1



Hình 4.2.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất vật liệu bán dẫn đơn tinh.

Một công đoạn khác cũng khá quen thuộc hiện nay là công nghệ epitaxy (sẽ trình bày ở chương 5) từ ngữ này xuất phát từ một từ ghép của tiếng Hy Lạp: epi- có nghĩa là ở trên, và taxy – có nghĩa là sắp xếp, xếp đặt. Nghĩa là tạo một lớp mỏng chất bán dẫn đơn tinh lên trên nền của một chất bán dẫn đơn tinh. Công nghệ epitaxy đóng một vai trò rất quan trọng trong việc kiểm soát một cách định lượng các loại tạp chất trong vật liệu bán dẫn được dùng để sản xuất các loại linh kiện điện tử, nhằm thỏa mãn được các yêu cầu về công suất của linh kiện. Ví dụ, có thể tạo ra một lớp bán dẫn với nồng độ tạp tương đối thấp, bằng cách dùng công nghệ epitaxy trên một đế có chứa một loại tạp có nồng độ cao hơn nhiều (như tạo lớp Si-n trên lớp Si- n^+). Phương pháp này cho phép làm giảm

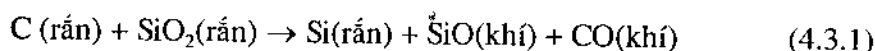
đáng kể điện trở tiếp xúc giữa lớp kim loại làm điện cực màng với đế, nhờ đó mà người ta có thể tạo ra được nhiều loại linh kiện bán dẫn có chất lượng, và có tính năng tốt dùng trong các thiết bị quang tử và sóng cực ngắn (microwave). Sau đây ta sẽ lần lượt làm quen với từng công đoạn trong cả quá trình đã được minh hoạ trên hình 4.2.1

§4.3. Quá trình công nghệ sản xuất vật liệu sạch đa tinh

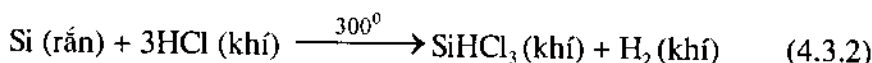
Trong mục này ta sẽ nghiên cứu các công nghệ chế tạo các loại bán dẫn từ nguyên liệu thô cho đến vật liệu tinh khiết. Trong đó ta sẽ xét đến hai loại bán dẫn điển hình là chất bán dẫn Si và hợp chất bán dẫn GaAs. Các phương pháp công nghệ được giới thiệu trong mục này là công nghệ Czochralski, công nghệ Bridgman và luyện vùng, đó là ba phương pháp công nghệ đang được áp dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp chế tạo các vật liệu dùng trong công nghiệp chế tạo các linh kiện vi điện tử. Hiện nay khoảng 90% vật liệu tinh thể Silic dùng trong công nghiệp sản xuất các mạch tích hợp đều được sản xuất bằng công nghệ Czochralski, còn phần lớn hợp chất GaAs thì được sản xuất dựa trên công nghệ Bridgman. Tuy nhiên, trong quy trình sản xuất các thỏi bán dẫn GaAs có đường kính lớn thì công nghệ Czochralski lại được ưa chuộng hơn.

4.3.1. Vật liệu bán dẫn Si và GaAs

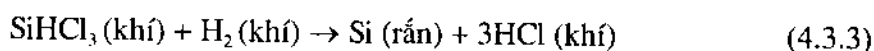
1/ Phương pháp tạo ra vật liệu bán dẫn Si sạch. Nguồn vật liệu ban đầu để tạo ra Si đa tinh là SiO₂ (cát thạch anh) có độ sạch tương đối cao. SiO₂ được đưa vào lò nung với cacbon (than đá, than cốc và than củi). Khi đó ở trong lò nung sẽ xảy ra phản ứng như:



Sản phẩm Si nhận được từ quá trình này đạt đến độ sạch 98%Si. Tiếp theo Si được tán thành bột mịn và xử lý hoá học với hơi axit Clo (HCl) để tạo thành tri-clo-silan (SiHCl₃) theo phản ứng sau:



Khí SiHCl₃ có điểm sôi 32°C nên tồn tại thể lỏng ở nhiệt độ phòng. Bằng quá trình chưng cất phân đoạn này ta được một sản phẩm có độ sạch chưa đạt yêu cầu. Để loại bỏ tiếp các tạp chất không mong muốn người ta phải dùng phương pháp phản ứng hoàn nguyên SiHCl₃ bởi hydro để Si đạt được độ sạch ở mức độ điện tử (Electronic- Grad Silicon - EGS) bằng phản ứng sau:



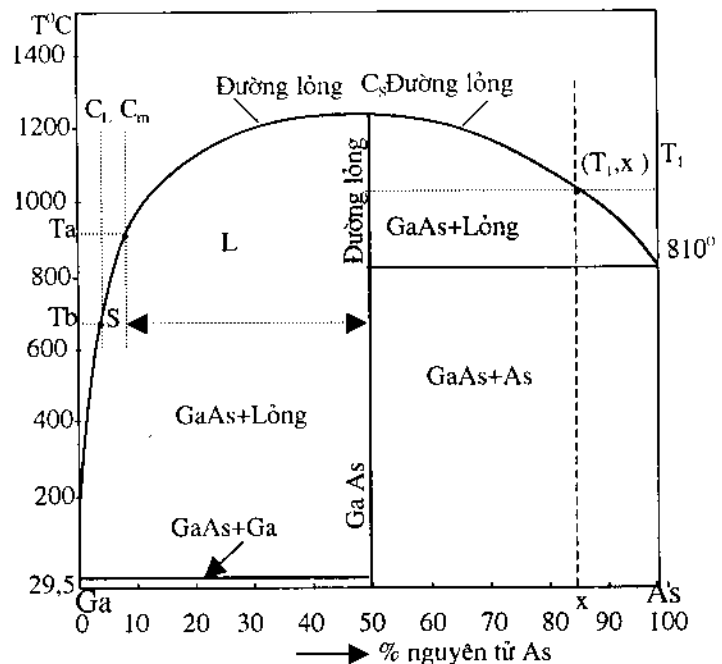
Phản ứng này được đặt trong lò phản ứng chứa thanh silic được đốt nóng, đóng vai trò một lõi để các nguyên tử silic tiếp tục bám vào. Như vậy, từ phản ứng này ta nhận được vật liệu bán dẫn đa tinh có độ sạch rất cao ở mức độ điện tử (EGS), nồng độ tạp của EGS là khoảng một phần tỉ.

2/ Sản xuất bán dẫn hợp chất GaAs. Vật liệu ban đầu là các chất Ga và As sạch ở mức độ hoá học, sau đó chúng được tổng hợp thành hợp chất GaAs đa tinh. Vì GaAs là hợp chất được tổng hợp bởi hai nguyên tố nên cách xử lý hoàn toàn khác với cách làm đối với bán dẫn đơn chất như Si ở trên.

Để tạo ra một hợp chất GaAs từ hai nguyên tố Ga và As ta hãy khảo sát giản đồ pha hai nguyên Ga- As, hình 4.3.1. Ở đây, trục hoành (dưới) biểu diễn thành phần của Ga và As bằng phần trăm nguyên tử. Giả sử xét thành phần hợp kim tại điểm x (85% nguyên tử As). Khi hạ nhiệt độ đến $T_1(x)$ thì pha lỏng bắt đầu đạt đến trạng thái kết tinh (đường lỏng), nghĩa là pha lỏng bắt đầu kết tinh ra hợp chất GaAs. Khi nhiệt độ tiếp tục giảm đến 810°C thì pha lỏng được kết tinh hoàn toàn và trạng thái pha khi đó đạt đến đường đặc và quá trình kết tinh kết thúc. Khi đó người ta nhận được dung dịch rắn GaAs+As. Để thu được hợp chất GaAs ta chỉ lấy sản phẩm được tạo thành ở khoảng nhiệt độ $810^\circ\text{C} < T < T_1$.

Nếu tiếp tục giảm nhiệt độ thì vẫn chỉ tồn tại một pha rắn GaAs có thành phần 50% Ga và 50% As. Tuy nhiên, khi tồn tại ở pha lỏng thì thành phần As chiếm tỉ lệ rất cao nên người ta gọi hợp kim của pha lỏng này là giàu As.

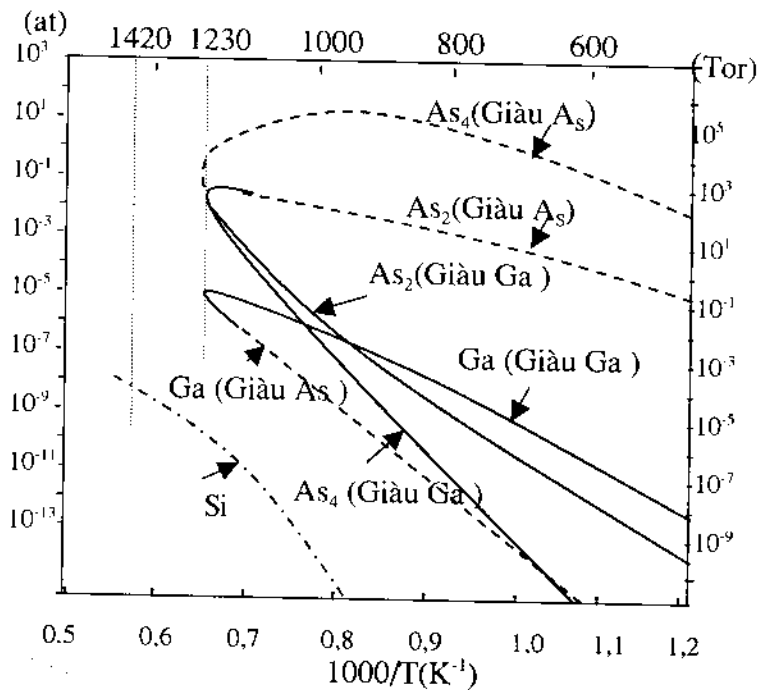
Khác với Si, là Si có áp suất hơi tương đối thấp (áp suất tại điểm sôi của Si - 1.420°C là $p \approx 10^{-3}\text{mmHg}$), còn đối với cả Ga và As thì áp suất hơi là khá cao (điểm sôi của GaAs là 1.238°C). As ở pha khí có hai loại phân tử chính As_2 và As_4 . Hình 4.3.2 mô tả áp suất hơi của Ga và As dọc theo đường lỏng.



Hình 4.3.1. GTĐT 2 nguyên Ga-As.

Ở đây ta thấy được sự khác biệt áp suất hơi của Si và GaAs. Các đường cong áp suất hơi của hợp chất GaAs giàu Ga được biểu thị bằng nét đậm, những đường đứt biểu thị hợp kim lỏng GaAs giàu As (phía bên phải đường lỏng hình 4.3.1). Vì hàm lượng As trong hợp kim lỏng giàu As, nên khi ở nhiệt độ cao các nguyên tử As bốc hơi và tạo thành các phân tử As_2 và As_4 . Vì vậy mà áp suất bốc hơi của As_4 và As_2 cao hơn. Cũng lập luận tương tự ta có thể giải thích áp suất hơi của Ga cũng cao hơn trong hợp kim lỏng giàu Ga. Chú ý rằng khi đạt tới điểm nóng chảy thì trên các lớp bề mặt của GaAs lỏng có thể bị phân rã thành Ga và As. Do áp suất hơi của Ga và As rất khác nhau, Ga khó bốc hơi hơn so với As vì vậy trong pha lỏng giàu Ga hơn. Từ đó người ta ứng dụng để tổng hợp GaAs theo một phương pháp khác như mô tả dưới đây:

Hình 4.3.2.
Áp suất riêng phần
của Ga, As và Si phụ
thuộc nhiệt độ.



Việc tổng hợp hợp chất GaAs theo phương pháp này thường được thực hiện trong một ống thạch anh kín, đã hút chân không và đặt trong lò có hai vùng nhiệt độ khác nhau. As có độ sạch cao được đặt trong thuyền graphit và nung đến nhiệt độ $610 \div 620^\circ C$, trong khi đó Ga có độ sạch cao đặt trong một thuyền graphit khác và nung đến nhiệt độ nóng chảy của hợp chất GaAs ($1240 \div 1260^\circ C$). Với điều kiện này, trước hết As trở nên quá áp và đẩy khí As đến với Ga lỏng, tạo thành hợp chất GaAs và đồng thời cũng sẽ ngăn cản sự tái bốc hơi của GaAs đã được tạo thành trong lò nung. Khi làm nguội hợp kim lỏng ta sẽ nhận được hợp chất GaAs đa tinh có độ sạch cao. Đó chính là vật liệu thô để nuôi đơn tinh thể GaAs.

S4.4. Phương pháp công nghệ Czochralski

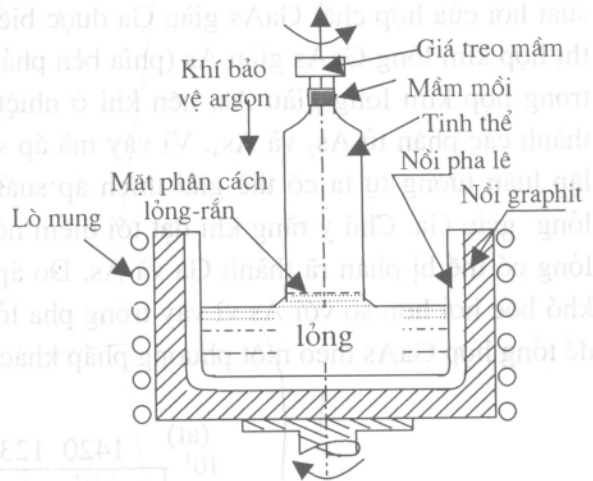
Phương pháp công nghệ nuôi đơn tinh Si được tiến hành trên một thiết bị được gọi là "máy kéo" như mô tả trên hình 4.4.1. Máy kéo có 3 bộ phận chính là:

1/ Lò nung, trong đó có một chậu thạch anh (SiO_2), giá đỡ graphit, cơ cấu quay (theo chiều kim đồng hồ), dây điện trở và nguồn điện.

2/ Bộ cơ để kéo tinh thể bao gồm: mâm đơn tinh thể để làm mâm mỗi ban đầu, cơ cấu quay (ngược chiều kim đồng hồ).

3/ Hệ thống kiểm tra: gồm kiểm tra nguồn khí bảo vệ (ví dụ argon), lưu lượng và hệ thống thoát khí. Thêm vào đó, hệ thống kéo được điều khiển bởi lập trình được đặt trước trên máy vi tính theo chương trình kiểm soát một cách chặt chẽ các thông số: nhiệt độ, đường kính của thỏi đơn tinh, tốc độ kéo, tốc độ quay... đều được lập trình theo yêu cầu cho trước. Ngoài ra còn có các bộ cảm biến và các bộ phản hồi qua lại của hệ thống kiểm tra một cách hoàn toàn tự động, nhờ đó giảm được sự can thiệp của con người trong quá trình hoạt động của thiết bị. Trong quá trình nuôi đơn tinh Si, nguyên liệu Si đa tinh được đặt vào chậu thạch anh và nung đến nhiệt độ nóng chảy của Si; định hướng tinh thể của mâm mỗi được đặt vào giá treo, theo hướng cho trước ($\langle 111 \rangle$ chẳng hạn), và dần dần hạ mâm xuống để sao cho mâm "môi" vừa tiếp xúc với bề mặt của Si lỏng thì giữ ở vị trí này một thời gian nhất định, để cho mâm bắt đầu nóng chảy, các nguyên tử từ pha lỏng bám được vào mâm sau đó bắt đầu kéo chậm dần lên phía trên. Phần kim loại lỏng ở mặt tiếp xúc được làm nguội chậm, các tinh thể Si bám vào mặt mâm mỗi và kết tinh theo định hướng tinh thể của mâm. Tốc độ kéo khoảng vài milimét/phút.

Quá trình nuôi đơn tinh GaAs bằng phương pháp công nghệ Czochralski cũng được thực hiện như đã làm đối với Si. Tuy nhiên, để ngăn ngừa sự tái phân rã trong quá trình phát triển mầm tinh thể, trên bề mặt kim loại lỏng phải được phủ một lớp trioxyt Bo (B_2O_3) lỏng, dày khoảng 1cm. Lớp trioxyt- Bo lỏng này là vật liệu "trơ" đối với GaAs ở nhiệt độ kết tinh, nó bám chặt vào bề mặt của hợp kim lỏng GaAs như là một lớp mặt bảo vệ. Chính lớp mặt này ngăn cản sự tái phân rã của GaAs, miễn là áp suất trên bề



Hình 4.4.1. Sơ đồ nuôi đơn tinh bằng phương pháp Czochralski.

mặt của nó duy trì cao hơn 1at (760 Torr). Vì trioxyt bo có thể hoà tan SiO_2 nên chậu chứa Si lỏng phải được thay bằng chậu graphit

§4.5. Phân bố tạp chất trong thỏi đơn tinh

Trong quá trình nuôi đơn tinh đôi khi người ta phải cho thêm một lượng tạp chất nào đó vào kim loại lỏng để nhận được chất bán dẫn theo yêu cầu cho trước. Ví dụ, đối với Si muốn tạo ra bán dẫn loại p thì pha thêm tạp là nguyên tố Bo, còn muốn có bán dẫn loại n phải cho thêm photpho; đối với GaAs thì các nguyên tố cadmi và kẽm thường cho thêm để tạo bán dẫn loại p, trong khi đó cho thêm các nguyên tố selen (Se) hoặc silic (Si) hoặc telua (Te) để nhận được bán dẫn loại n, còn khi pha tạp bằng nguyên tố crom (Cr) thì ta sẽ nhận được chất bán dẫn cách điện v.v... Tuy nhiên, để đảm bảo phẩm chất của các loại linh kiện được sản xuất từ các loại bán dẫn này thì nồng độ tạp chất đưa vào phải được phân bố thật đồng đều trong toàn bộ thỏi bán dẫn. Sau đây ta sẽ nghiên cứu các phương pháp công nghệ tạo ra sự phân bố đồng đều tạp chất.

4.5.1. Định nghĩa hệ số khác biệt

Như trên đã nói, thỏi đơn tinh được kéo từ kim loại lỏng có chứa cả nồng độ tạp trong pha rắn. Nồng độ này thường phân bố không đều trong toàn bộ thỏi đơn tinh. Nguyên nhân chính là do nồng độ tạp ở mặt tiếp xúc rắn-lỏng rất khác nhau tại những thời điểm kéo khác nhau (xem §2.5.1, hình 2.5.4). Lúc đầu, nồng độ tạp trong pha lỏng ngay sát mặt phân cách rắn-lỏng bằng nồng độ trung bình trong toàn bộ dung dịch lỏng, nhưng càng về sau lượng tạp chất bị dồn về phía pha lỏng, nên nồng độ tạp trong pha lỏng ngày càng cao, đặc biệt là tập trung ở vùng phía trước ngay sát mặt ranh giới rắn-lỏng, nên lượng tạp thâm nhập vào pha rắn càng cao. Như vậy nồng độ tạp trong pha rắn càng về sau càng tăng dần so với nồng độ trung bình trong pha lỏng ban đầu. *Khi hệ ở trạng thái cân bằng tỉ số của nồng độ tạp chất trong pha rắn và pha lỏng được gọi là hệ số khác biệt cân bằng k_0*

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} \quad (4.5.1)$$

trong đó: C_s và C_L tương ứng là nồng độ tạp trong pha rắn và pha lỏng ngay sát bề mặt phân cách rắn-lỏng.

Bảng 4.5.1 cho giá trị k_0 của một số tạp chất thường dùng trong các chất bán dẫn Si và GaAs.

Bảng 4.5.1. Hệ số khác biệt cân bằng k_0 của các tạp chất trong Si và GaAs

Si			GaAs		
Tạp chất	k_0	loại bán dẫn	Tạp chất	k_0	loại bán dẫn
As	0,3	n	S	0,5	n
Bi	$7 \cdot 10^{-4}$	n	Se	0,1	n
C	$7 \cdot 10^{-2}$	n	Sn	0,08	n
Li	10^{-2}	n	Te	0,064	n
O	0,5	n	C	1	n/p
P	0,35	n	Ge	0,018	n/p
Sb	0,023	n	Si	2	n/p
Te	$2 \cdot 10^{-4}$	n	Be	3	p
Al	$2,8 \cdot 10^{-3}$	p	Mg	0,1	p
Ga	$8 \cdot 10^{-3}$	p	Xn	0,42	p
B	$8 \cdot 10^{-1}$	p	Cr	$5,7 \cdot 10^{-4}$	bán cách điện
Au	$2,5 \cdot 10^{-3}$	lớp dẫn điện	Fe	$3 \cdot 10^{-3}$	bán cách điện

Chú ý rằng, hầu hết các giá trị cho trong bảng 4.5.1 có $k_0 < 1$ nên trong quá trình phát triển mầm tinh thể, tạp chất bị đẩy về phía pha lỏng, do đó nồng độ tạp trong pha lỏng ngày sát mặt ranh giới rắn-lỏng ngày càng tăng, dẫn tới nồng độ tạp trong pha rắn cũng tăng theo. Một số ít trường hợp có $k_0 > 1$ thì nồng độ tạp trong pha lỏng ngày càng giảm, dẫn tới nồng độ tạp trong pha rắn cũng ngày càng giảm.

4.5.2. Thiết lập phương trình phân bố tạp chất trong pha rắn

Dưới đây ta sẽ thiết lập phương trình phân bố tạp chất trong pha rắn, theo hướng phát triển tinh thể dọc theo chiều dài của thanh và ngược với chiều kéo. Xét một khối kim loại lỏng lúc bắt đầu mọc tinh thể có khối lượng là M_0 , với nồng độ tạp ban đầu trong pha lỏng C_0 (C_0 - trọng lượng tạp trên một đơn vị trọng lượng pha lỏng). Giả sử sau một thời gian mọc nào đó kim loại đã kết tinh được khối lượng M , lượng tạp chứa trong kim loại lỏng chỉ còn lại S . Như vậy, khi tinh thể tăng lên một khối lượng dM thì tạp chất trong pha lỏng giảm một lượng tương ứng là:

$$-dS = C_s dM \quad (4.5.2)$$

trong đó C_s là nồng độ tạp trong tinh thể, vậy khối lượng của pha lỏng còn lại lúc này sẽ là $M_0 - M$ nên nồng độ tạp trong pha lỏng C_L khi đó sẽ là

$$C_L = \frac{S}{M_0 - M} \rightarrow k_0 = \frac{C_s}{C_L} = -\frac{dS}{dM} \times \frac{(M_0 - M)}{S} \quad (4.5.3)$$

Từ (4.5.2) và (4.5.3) ta rút ra được:

$$\frac{dS}{S} = -k_0 \left[\frac{dM}{M_0 - M} \right] \quad (4.5.4)$$

Biết trọng lượng tạp ban đầu $S_0 = C_0 M_0$ ta lấy tích phân (4.5.4) sẽ được

$$\int_{S_0 = C_0 M_0}^S \frac{dS}{S} = k_0 \int_0^M \frac{-dM}{M_0 - M} \quad (4.5.5)$$

Kết quả tích phân $\ln \frac{S}{S_0} = -k_0 \ln \frac{M_0}{M_0 - M} \quad (4.5.5)'$

Rút ra $\frac{S}{S_0} = \left(\frac{M_0}{M_0 - M} \right)^{-k_0} \quad (4.5.6)$

Thay $S = C_L (M_0 - M)$ từ phương trình (4.5.3) và thay $C_L = \frac{C_S}{k_0}$ vào (4.5.6) ta được

$$\frac{C_L (M_0 - M)}{C_0 M_0} = \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0} \quad (4.5.7)$$

Thay $C_L = \frac{C_S}{k_0}$ vào (4.5.7) và giản ước hai vế với $\left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)$ ta được

$$\frac{C_S}{k_0 C_0} = \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (4.5.8)$$

hay $C_S = k_0 C_0 \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (4.5.9)$

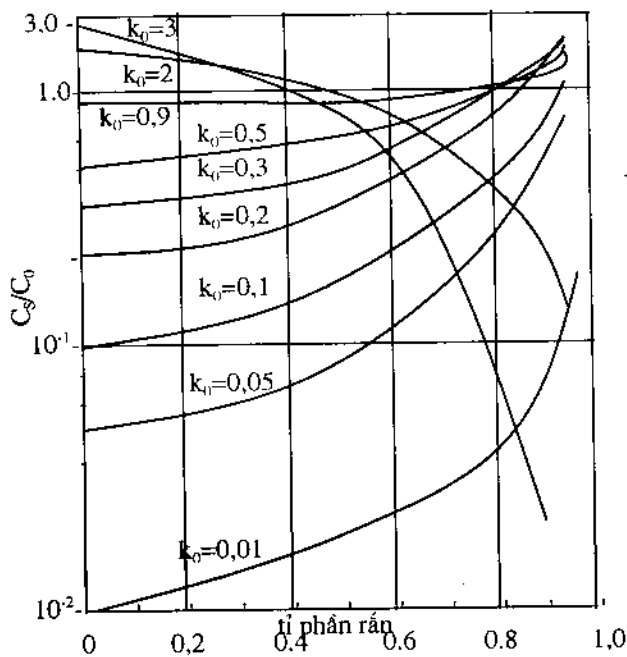
Đặt $\frac{C_S}{C_0} = X = k_0 \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0 - 1} = k_0 \left(1 - \frac{M}{M_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (4.5.10)$

Từ (4.5.10) ta thấy khi khối lượng tinh thể M càng lớn thì giá trị X càng tăng với $k_0 < 1$; giá trị X càng giảm với $k_0 > 1$, và giá trị X không đổi khi $k_0 \approx 1$. Nghĩa là nồng độ tạp C_S trong tinh thể tăng, giảm hoặc không đổi tùy thuộc vào giá trị của k_0 .

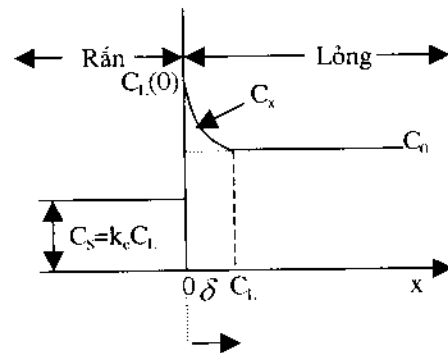
§4.6. Hệ số khác biệt hiệu dụng

Ở trên khi xét quá trình kết tinh ta đã coi là quá trình cân bằng, nghĩa là $k_0 = \frac{C_S}{C_L} = \text{const}$. Trong thực tế thì điều này không thể xảy ra được, vì như đã nói ở phần đầu là

nồng độ tạp của pha lỏng gần mặt phân cách rắn-lỏng có xu hướng cao hơn nồng độ trung bình trong pha lỏng. Ví dụ, trong kết tinh dẫn hướng thì nồng độ tạp trong pha lỏng như được mô tả trên hình 4.6.2. Từ đó ta thấy rằng nồng độ tạp trong pha lỏng tại vùng gần mặt phân cách rắn-lỏng tạo ra một gradien nồng độ mà giá trị của gradien luôn thay đổi trong suốt quá trình phát triển mầm tinh thể. Có nghĩa là sự phát triển mầm xảy ra trong điều kiện không cân bằng.



Hình 4.6.1. Nồng độ tạp phụ thuộc k_0 .



Hình 4.6.2. Nồng độ tạp tại mặt phân cách rắn-lỏng.

Dưới đây ta sẽ thiết lập phương trình phân bố tạp chất trong pha rắn ở điều kiện thực này như sau. Gọi hệ số khác hiệu dụng k_c tại thời điểm đang xét là tỉ số của nồng độ tạp trong pha rắn C_s và nồng độ tạp trong pha lỏng ngay sát mặt phân cách rắn-lỏng là C_l

$$k_c = \frac{C_s}{C_l} \quad (4.6.1)$$

Ta hãy xét cho một lớp rất mỏng, gần mặt phân cách có chiều dày δ nằm trong pha lỏng, mà trong đó quá trình kết tinh bắt đầu xảy ra, hình 4.6.2. Bên ngoài lớp mỏng có nồng độ tạp C_L , ở bên trong lớp mỏng nồng độ tạp giảm dần. Giá trị của nó có thể được xác định nhờ áp dụng phương trình khuếch tán theo định luật Fick II (chương 3) dùng cho các hạt dẫn (coi các nguyên tử chuyển dịch qua biên giới tương tự như các hạt dẫn chuyển qua mặt tiếp xúc p-n), khi hệ ở trạng thái cân bằng thì phương trình khuếch tán qua bề mặt phân cách rắn-lỏng có thể mô tả bằng phương trình

$$0 = v \frac{dc}{dx} + D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (4.6.2)$$

và nghiệm của phương trình (4.6.2) có dạng

$$C = A_1 e^{-vx/D} + A_2 \quad (4.6.3)$$

trong đó, A_1 và A_2 là hằng số được xác định bởi điều kiện biên. Điều kiện biên thứ nhất là $C = C_L(0)$ tại $x = 0$, điều kiện biên thứ hai là tổng lượng tạp chất chuyển qua biên giới được bảo toàn. Điều đó có nghĩa là tổng đại số lượng tạp chất đến và đi khỏi mặt phân cách là bằng không. Như vậy sự khuếch tán đang quan sát trong pha lỏng tại mặt phân cách (bỏ qua sự khuếch tán trong pha rắn) sẽ là:

$$D \left| \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} + |C_L(0) - C_S|v = 0 \quad (4.6.4)$$

Thay thế các điều kiện biên này vào phương trình (4.6.3) và chú ý rằng $C = C_L$ tại $x = \delta$, ta sẽ được nghiệm của phương trình là

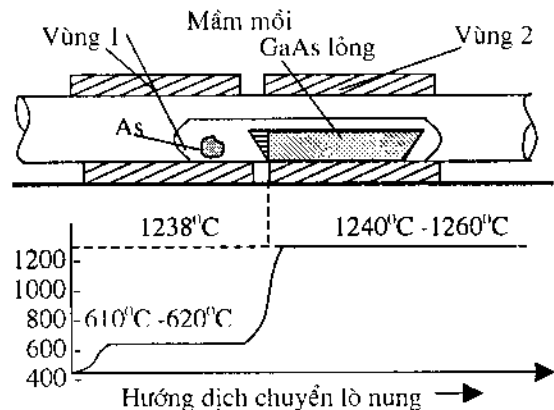
$$e^{-v\delta/D} = \frac{C_L - C_S}{C_L(0) - C_S} \quad (4.6.5)$$

Từ đó
$$k_c = \frac{C_S}{C_L} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-v\delta/D}} \quad (4.6.6)$$

Phân bố tạp trong tinh thể giống hệt như biểu thức (4.5.10), ngoại trừ việc thay k_0 bằng k_c . Giá trị của k_c sẽ lớn hơn giá trị k_0 , và có thể bằng 1 khi thông số phát triển $v\delta/D$ có giá trị đủ lớn. Sự phân bố tạp chất đồng đều có thể đạt được nếu trong quá trình kết tinh ta tăng tốc độ kéo thanh đơn tinh và giảm vận tốc quay (vì δ tỉ lệ nghịch với tốc độ quay).

§4.7. Phương pháp công nghệ Bridgman

Hệ thống thiết bị công nghệ theo phương pháp Bridgman được mô tả trên hình 4.7.1. Để nuôi đơn tinh thể GaAs lò nung được chia thành hai vùng nhiệt độ. Vùng bên trái được duy trì ở nhiệt độ ($\sim 610^\circ\text{C}$) để giữ độ quá áp cần thiết đối với As, trong khi đó bên phải lò cần duy trì ở nhiệt độ xấp xỉ điểm nóng chảy của GaAs ($\sim 1240^\circ\text{C}$). Một ống thạch anh bịt kín trong đó đầu bên phải người ta đặt một



Hình 4.7.1. Sơ đồ công nghệ Bridgman.

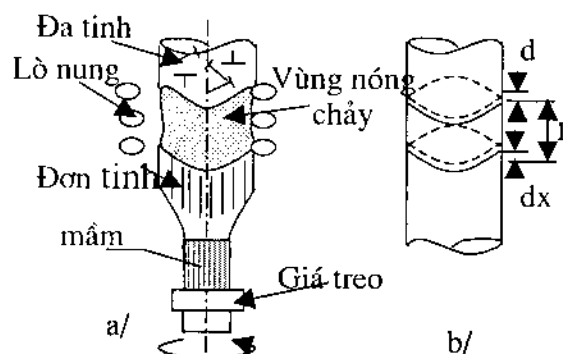
thuyền bằng graphit chứa GaAs lỏng, đầu kia đặt một mẫu tinh thể As. Khi hoạt động, lò nung được chuyển từ từ về phía bên phải, để kim loại lỏng chuyển ra khỏi vùng nhiệt độ cao về phía nhiệt độ thấp nhằm giảm nhiệt độ một cách từ từ. Ở đầu thuyền người ta đặt sẵn một "mẫu mỗi" đơn tinh GaAs, để các tinh thể tiếp tục phát triển ngay trên bề mặt phân cách rắn-lỏng giữa mẫu mỗi và pha lỏng, nhờ đó mà tinh thể phát triển theo định hướng của mẫu mỗi, cho đến khi toàn bộ thuyền graphit chuyển ra khỏi vùng nhiệt độ cao thì quá trình nuôi GaAs đơn tinh kết thúc. Hàm phân bố nồng độ tạp trong pha rắn như đã được mô tả trong các biểu thức như (4.5.10) và (4.6.6). Tốc độ phát triển tinh thể luôn bằng tốc độ dịch chuyển của lò nung.

S4.8. Phương pháp nóng chảy vùng

4.8.1. Nuôi đơn tinh Si bằng công nghệ nóng chảy vùng

Công nghệ nóng chảy vùng được áp dụng để nuôi đơn tinh Si, vì phương pháp này thường nhận được đơn tinh có hàm lượng tạp thấp hơn so với phương pháp công nghệ Czochralski. Sơ đồ nóng chảy vùng được mô tả trên hình 4.8.1.

Hình 4.8.1. Quá trình nóng chảy vùng:
a/ sơ đồ công nghệ;
b/ mô hình tính toán lượng tạp trong vùng nóng chảy.



Một thỏi đa tinh có độ sạch rất cao với một mẫu mỗi đơn tinh đặt ở đầu dưới và treo thẳng đứng, và được bọc bởi một ống thạch anh kín đã nạp đầy khí trơ argon. Trong khi hoạt động, một vùng nhỏ khoảng vài cm ở đầu cuối của thỏi đa tinh được lò nung tần số cao duy trì ở điểm nhiệt độ nóng chảy. Khi vùng này đã nóng chảy người ta đặt lò nung sát mẫu mỗi để mặt mẫu mỗi nóng chảy tiếp xúc với mặt lỏng của thỏi đa tinh. Sau đó dịch chuyển từ từ lò lên phía trên, đoạn kim loại lỏng cũng chuyển dần theo lò nung. Do sức căng bề mặt nên phần nóng chảy và đoạn đã kết tinh vẫn bám được vào thỏi đa tinh rắn. Khi lò dịch chuyển chậm lên phía trên, vùng kim loại lỏng tiếp xúc với mẫu ở đầu dưới đang được làm nguội dần nên tinh thể đơn tinh bắt đầu được kết tinh. Quá trình này tiếp tục cho đến khi lò nung được nâng đến đầu cuối của thỏi đa tinh. Các vật liệu nhận được từ phương pháp này có điện trở cao hơn vật liệu nhận được từ phương pháp Czochralski. Vật liệu đơn tinh nhận được từ phương pháp này thường có độ sạch cao, vì không bị lẫn tạp chất trong quá trình tiến hành nuôi tinh thể, nhờ kim loại lỏng không phải đựng trong chậu bằng graphit như trong công nghệ Czochralski.

Hiện nay các tinh thể nhận được từ phương pháp nóng chảy vùng đã được coi là vật liệu chính để sản xuất các linh kiện làm việc ở chế độ công suất cao, điện thế cao và vật liệu có điện trở cao.

4.8.2. Phân bố tạp chất trong thời đơn tinh luyện vùng

Sau đây ta sẽ khảo sát sự phân bố tạp dọc theo chiều dài của thời đơn tinh bằng phương pháp nóng chảy vùng như đã mô tả trên hình 4.8.1. Giả sử thanh Si đa tinh có tiết diện A, khối lượng riêng ρ_d , nồng độ tạp ban đầu được phân bố đồng đều trong thời đa tinh là C_0 (tính theo trọng lượng). Tại một điểm cách một đầu thanh là x, chiều dài vùng đang được nóng chảy L, có chứa lượng tạp chất S. Khi dịch chuyển vùng nóng chảy một đoạn dx thì lượng tạp chất từ pha rắn bổ sung vào vùng nóng chảy là $C_0 \rho_d A dx$. Khi đó lượng tạp chất thoát khỏi vùng nóng chảy chuyển vào vùng kết tinh (rắn) là $C_s = k_e (S dx / L)$. Ở đây k_e là hệ số khác biệt hiệu dụng. Như vậy lượng tạp thực sự còn lại trong vùng đang nóng chảy là:

$$dS = C_0 \rho_d A dx - \frac{k_e S}{L} dx = (C_0 \rho_d A - \frac{k_e S}{L}) dx \quad (4.8.1)$$

Lấy tích phân 2 vế của (4.8.1) ta được:

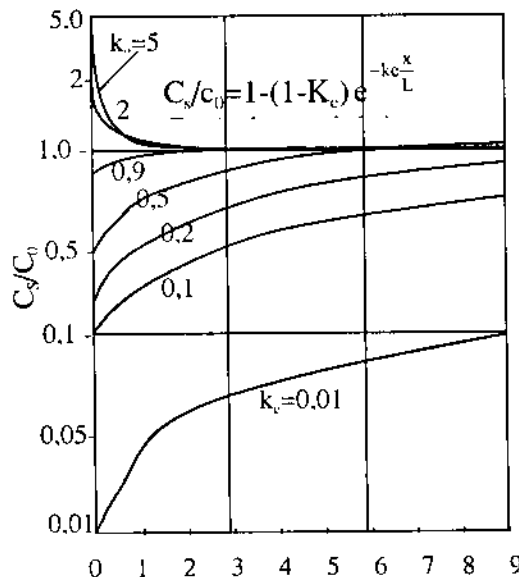
$$\int_0^x dx = \int_{S_0}^S \frac{dS}{C_0 \rho_d A - \frac{k_e S}{L}} \quad (4.8.2)$$

Ở đây, $S_0 = C_0 \rho_d AL$ là lượng tạp chất trong vùng đang nóng chảy, giống như tại một điểm bất kỳ trong vùng đa tinh chưa được nóng chảy. Khi lấy tích phân (4.8.2) ta được

$$\exp\left(\frac{k_e x}{L}\right) = \frac{C_0 \rho_d A - (k_e S_0 / L)}{C_0 \rho_d A - (k_e S / L)} \quad (4.8.3)$$

hay

$$S = \frac{C_0 \rho_d AL}{k_e} [1 - (1 - k_e) e^{-k_e \frac{x}{L}}] \quad (4.8.4)$$

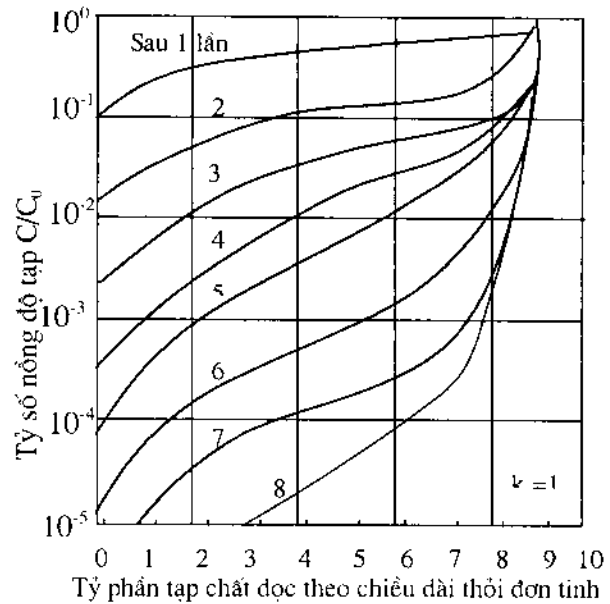


Tỉ phần x/L dọc theo thời đơn tinh
Hình 4.8.2. Đường cong phân bố tạp phụ thuộc giá trị hệ số k_e .

Theo định nghĩa nồng độ của tạp chất, tại đầu mút cuối của thanh sẽ được cho bởi công thức $C_s = k_c \left(\frac{S}{\rho_d A L} \right)$ ta có

$$C_s = C_0 [1 - (1 - k_c) e^{-k_c \frac{x}{L}}] \quad (4.8.5)$$

Từ phương trình (4.8.5) ta có thể vẽ các đường cong biểu diễn nồng độ tạp phụ thuộc hệ số chênh lệch hiệu dụng k_c với những giá trị khác nhau, dọc theo chiều dài của thanh sau một quá trình kết tinh, hình 4.8.2. Công nghệ này cũng có thể được dùng để đẩy các tạp chất ra khỏi pha rắn để chế tạo vật liệu tinh khiết như đã mô tả trên hình 4.8.2 đường cong phân bố tạp sau một lần luyện vùng. Tuy không tạo ra được độ sạch cao như sau một lần trong phương pháp Czochralski. Ví dụ, với $k_0 = k_c = 0,1$ thì tỉ số C_s/C_0 trong toàn bộ chiều dài thanh có giá trị nhỏ hơn so với giá trị nhận được theo phương pháp Czochralski. Tuy nhiên, việc lặp lại nhiều lần thì lại dễ dàng hơn và cứ sau mỗi lần đẩy tạp về một phía (một quá trình luyện vùng) ta lại cắt bỏ phần cuối cùng và tiến hành luyện vùng lại từ đầu. Hình 4.8.3 cho thấy phân bố tạp dọc theo thanh với hệ số $k_c = 0,1$ sau mỗi lần thực hiện quá trình luyện vùng. Rõ ràng nếu ta cắt bỏ 40% phần cuối của thanh tinh thể thì sau 8 lần thực hiện luyện vùng thì tỉ số C_s/C_0 giảm từ $0,5 \cdot 10^{-1}$ xuống còn 10^{-4} .



Hình 4.8.3. Nồng độ tạp tỷ đối dọc theo chiều dài sau mỗi lần nóng chảy vùng.

Như vậy phương pháp luyện vùng là khá lí tưởng cho việc làm sạch vật liệu. Người ta áp dụng lý thuyết vừa đề cập trên để tạo ra một nồng độ tạp chất trong chất bán dẫn theo thiết kế cho trước. Giả sử muốn pha một loại tạp chất nào đó vào vật liệu bán dẫn sạch với một hàm lượng cho trước S_0 , nếu nồng độ ban đầu có sẵn trong vật liệu là C_0 rất nhỏ, không đáng kể ta có thể bỏ qua. Khi đó ta cho vào vùng lỏng đầu tiên lượng tạp theo yêu cầu $S_0 = C_0 \rho_d A L$ và từ hệ thức (4.8.2) ta rút ra được:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{k_c x}{L}\right) \quad (4.8.6)$$

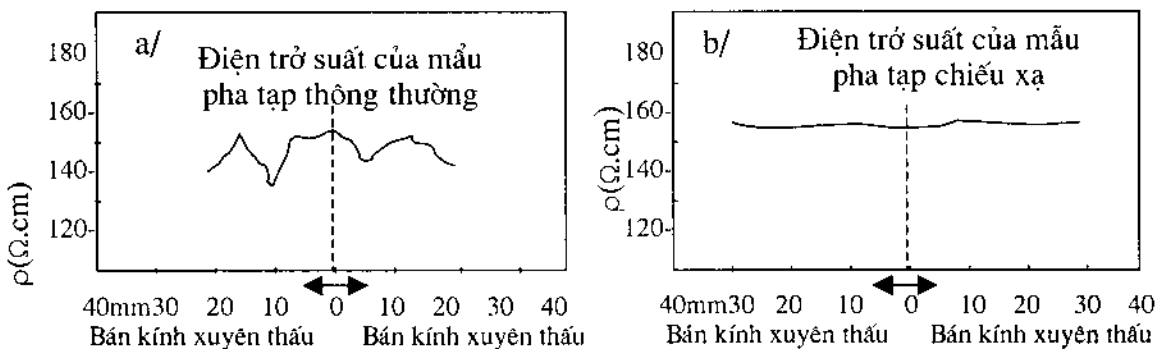
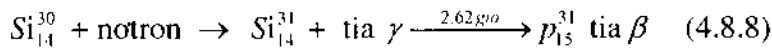
rút S từ định nghĩa:

$$C_s = k_c \left(\frac{S}{A \rho_d L} \right) \text{ thay vào (4.8.6) ta được}$$

$$C_s = k_c C_L e^{-\frac{k_c x}{L}} \quad (4.8.7)$$

Từ (4.8.7) ta thấy rằng nếu giá trị của $\frac{k_c x}{L}$ là rất nhỏ ($k_c \ll 1$, và $e^{-\frac{k_c x}{L}} \approx 1$.) thì $C_s/C_L \approx k_c$, có nghĩa là nồng độ hầu như không đổi trong suốt chiều dài của thời tinh thể, ngoại trừ một đoạn ngắn ở phần cuối của thanh đơn tinh.

Muốn đảm bảo độ tin cậy cao trong các thiết bị chuyển mạch, tạp chất phải được phân bố thật đồng đều, bảo đảm một cách nghiêm ngặt tính đồng nhất trong toàn bộ thể tích của khối vật liệu. Để thỏa mãn được yêu cầu đó người ta bắt buộc phải dùng những lát mỏng (Silic) được sản xuất từ phương pháp luyện vùng, vì phương pháp này thường có nồng độ tạp trung bình nhỏ hơn nhiều so với giá trị yêu cầu, sau đó dùng phương pháp chiếu xạ neutron để biến đổi một số nguyên tố Si thành nguyên tố photpho (P) pha tạp vào Si để nhận được chất bán dẫn loại n. Trong quá trình chiếu xạ trong tinh thể Si xảy ra phản ứng sau:



Hình 4.8.4. Điện trở suất: a/- của mẫu pha tạp thông thường và b/- mẫu pha tạp chiếu xạ neutron

Chu kỳ bán rã của nguyên tố trung gian Si_{14}^{31} là 2,62 giờ. Vì tia neutron có thể xuyên thấu vào tấm Si với chiều dày khoảng 100cm, nhờ đó ta có thể nhận được sự phân bố tạp hoàn toàn đồng nhất trong toàn bộ tấm mỏng Si. Hình 4.8.4 so sánh sự phân bố điện trở suất theo chiều sâu của các tấm Si bằng pha tạp và chiếu xạ neutron.

§4.9. Các tính chất của vật liệu bán dẫn

4.9.1. Các thông số kỹ thuật của vật liệu mạch tổ hợp cỡ lớn- (VLSI)

Vật liệu dùng công nghệ mạch tổ hợp cỡ lớn (Very-Large-Scale-Intergration - VLSI) thường đòi hỏi các chỉ tiêu kỹ thuật rất cao. Bảng 4.9.1 liệt kê và so sánh các tính chất của loại bán dẫn Si giữa các phương pháp công nghệ Czochralski, luyện vùng và những đòi hỏi của công nghệ mạch tổ hợp cỡ lớn VLSI. Hiện nay người ta vẫn tiếp tục áp dụng nhiều thành tựu nghiên cứu mới để cải tiến công nghệ tạo phiên nhằm thỏa mãn các đòi hỏi rất nghiêm ngặt của công nghệ mạch tổ hợp có kích thước ngày càng lớn.

Qua thực tế đo đạc người ta thấy nồng độ oxy và cacbon trong sản phẩm công nghệ Czochralski cao hơn trong sản phẩm luyện vùng, bởi vì trong quá trình sản xuất bằng công nghệ Czochralski Si lỏng được đựng trong nồi thạch anh (SiO_2) và giá đỡ bằng graphit (cacbon) nên oxy thoát từ SiO_2 và cacbon thoát từ graphit hoà tan vào Si lỏng, khi kết tinh các nguyên tử O hoặc C thay thế vào nút mạng tinh thể Si. Sự có mặt của các nguyên tử O và C trong mạng tinh thể Si là điều không mong muốn, vì chúng thường tạo ra nhiều sai hỏng mạng. Nồng độ cacbon đòi hỏi phải thấp hơn, vào khoảng $10^{16} - 10^{17}$ nguyên tử/cm³, và nồng độ oxy phải thấp hơn $10^{17} - 10^{18}$ nguyên tử/cm³. Tuy nhiên, sự có mặt của các nguyên tử oxy trong mạng tinh thể Si có cả lợi và bất lợi. Mặt lợi là tạp oxy có tác dụng như một chất donor làm thay đổi điện trở đã được tạo ra bởi quá trình pha tạp trước đây.

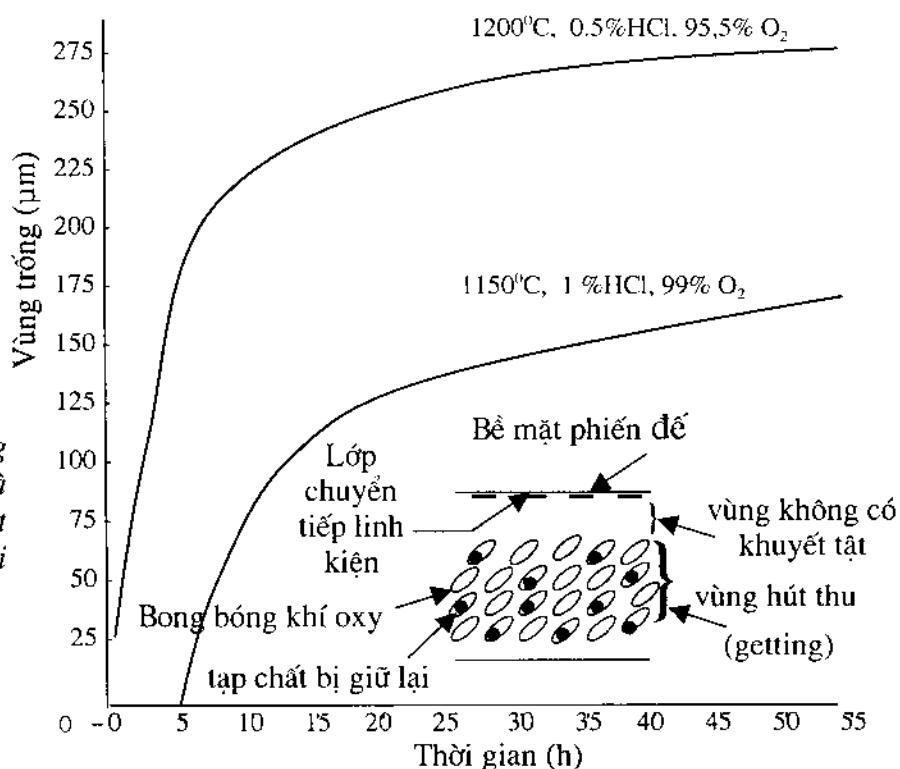
Bảng 4.9.1

Tính chất	Các đặc trưng		Đòi hỏi của VLSI
	Czochralski	Luyện vùng	
điện trở (photpho) loại n (Ohm-cm)	1- 50	1-300 và hơn	5-50 và hơn
điện trở (antimon) loại n (Ohm-cm)	0,005-10	-	0,001-0.02
điện trở (bo) loại p (Ohm-cm)	0,005-50	1-300	5-50 và hơn
gradien điện trở (đo bằng 4- mũi dò)%	5-10	20	< 1
thời gian sống (μs)	30-300	50-500	300-1000
oxy (ppma)	5-25	khg xác định	kiểm soát được
cacbon (ppma)	1-5	0,1-1	< 0,1
lệch mạng (trước quá trình) (trên cm ²)	≤ 500	≤ 500	≤ 1
đường kính của thỏi (mm)	đến 200	đến 100	đến 150
độ cong trên lát mỏng (μm)	≤ 25	≤ 25	< 5
độ song song trên một tấm (μm)	≤ 15	≤ 15	< 5
độ phẳng bề mặt (μm)	≤ 5	≤ 5	< 1
tạp chất nguyên tố nặng (ppba)	≤ 1	≤ 0,01	< 0,001

Ghi chú: ppma- 1 trên một triệu nguyên tử; ppba- 1 trên một tỉ nguyên tử

Tạo ra các tâm hút thu I. Hút thu là một từ chung để chỉ một quá trình di chuyển các bụi tạp chất hoặc các sai hỏng đã hình thành từ khi kết tinh đến một vùng khác ở gần bề mặt. Khi phiến bán dẫn được xử lý ở nhiệt độ cao (1050°C trong N_2) oxy bị bốc hơi thoát khỏi bề mặt, nên lượng oxy chứa gần bề mặt giảm đáng kể, và ở vùng này không còn sự kết tụ của oxy. Việc xử lý này đã tạo ra một vùng không có khuyết tật ở gần bề mặt để chế tạo các linh kiện, như đã chỉ ra trên hình 4.9.1.

Hình 4.9.1.
Sơ đồ mô tả vùng không khuyết tật và mạng bong bóng hút thu (getting) theo hai quá trình xử lý nhiệt.



Mặt khác nếu các nguyên tử oxy nằm ở giữa các nút mạng thì làm tăng độ bền kéo của Si, thêm vào đó sự kết tụ của oxy do hiệu ứng hoà tan có thể dùng làm chất hút thu (getting).

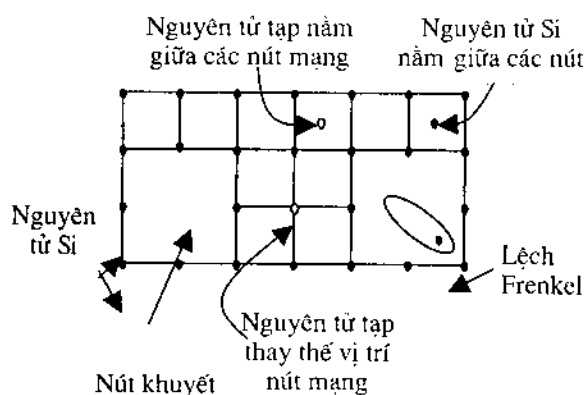
Việc xử lý nhiệt được tiến hành nhiều lần theo chu trình sẽ thúc đẩy việc hình thành các điểm ngưng tụ oxy bên trong phiến bán dẫn để tiếp tục hút các tạp chất. Độ sâu của vùng sai hỏng tự do này phụ thuộc vào thời gian và nhiệt độ của chu trình nhiệt và hệ số khuếch tán của oxy trong silic. Các kết quả đo độ sạch khuyết tật như đã chỉ ra trên hình 4.9.1. Điều này có thể tiến hành đối với các tinh thể Si sản xuất từ công nghệ Czochralski để nhận được tinh thể hầu như không còn sai hỏng tự do. Trong thực tế các tinh thể nhận được từ hai phương pháp Czochralski và luyện vùng có chứa 500 lệch mạng/ cm^2 hoặc ít hơn.

Các vật liệu GaAs thương phẩm dùng cho việc nuôi tinh thể thường chứa tạp chất nặng do việc dùng nồi nấu. Tuy nhiên, trong các loại vật liệu dùng trong lĩnh vực photonic lại đòi hỏi hầu như pha tạp mạnh với nồng độ (giữa 10^{17} và 10^{18}cm^{-3}). Đối với các bán dẫn transistor hiệu ứng trường MESFET (viết tắt của từ tiếng anh Metal Semiconductor Field-Effect Transistor) thì GaAs có thể được pha tạp Crom để có điện trở suất ban đầu là $10^9\Omega\cdot\text{cm}$. Oxy là loại tạp có hại trong GaAs vì nó có thể hình thành những tạp dưới dạng phức hợp và làm tăng điện trở ngoài ý muốn. Tạp chất oxy có thể giảm được nhờ việc dùng nồi nấu bằng graphite để nuôi tinh thể từ kim loại lỏng. Lệnh mạng chứa trong tinh thể GaAs nuôi bằng phương pháp Czochralski lớn hơn trong tinh thể Si khoảng hai bậc. Còn tinh thể GaAs bằng phương pháp Bridgman thì mật độ lệch thấp hơn khoảng một bậc so với GaAs nuôi bằng phương pháp Czochralski.

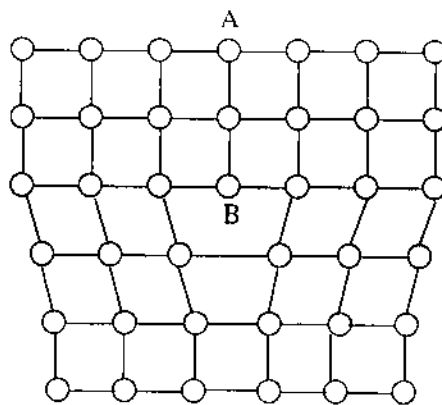
4.9.2. Các dạng sai hỏng trong mạng tinh thể

Tinh thể thực không giống như tinh thể lý tưởng. Các mặt phẳng của tinh thể thực luôn luôn tồn tại những sai hỏng, làm ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất điện tử, cơ tính và tính chất quang của vật liệu đơn tinh ban đầu. Có bốn loại sai hỏng chính trong các vật liệu đơn tinh ban đầu, đó là: sai hỏng điểm; sai hỏng đường; sai hỏng mặt và sai hỏng thể tích.

1/ *Sai hỏng điểm*. Nguyên tử ngoại lai xâm nhập vào mạng và chiếm chỗ tại một số điểm khác nhau, như tại nút mạng hoặc ở giữa các nút mạng được gọi là sai hỏng điểm.



Hình 4.9.2. Các loại sai hỏng điểm trong mạng đơn giản.



Hình 4.9.3. Lệch đường hay lệch bờ.

Hình 4.9.2 chỉ ra một vài loại sai hỏng điểm. Các loại sai hỏng điểm trong mặt phẳng mạng. Một số nút mạng bị thiếu một nguyên tử được gọi là những nút khuyết, cũng được xem là sai hỏng điểm. Những nguyên tử lạ xen vào giữa những nút trống bình thường và cạnh một nút khuyết, tạo ra biến dạng các ô mạng xung quanh được gọi là sai

hồng Frenkel. Các sai hỏng điểm đặc biệt có ảnh hưởng đến các quá trình động học khuếch tán và quá trình oxy hoá sẽ được thực hiện trên các phiến bán dẫn trong các bước công nghệ sau này.

2/ Sai hỏng đường. Sai hỏng này còn được gọi là lệch bờ, hình 4.9.3 mô tả sai hỏng đường trong mạng lập phương. Sai hỏng này do một phần mặt phẳng tinh thể bị đẩy ra khỏi quy luật sắp xếp các mặt phẳng nguyên tử, tạo ra một đoạn sai hỏng nằm ở giữa phần mạng đầy đủ, nên ở đây bị thiếu một mặt phẳng mạng.

Trong các thiết bị bán dẫn thì loại lệch này gây ra nhiều bất lợi, vì các tạp chất dễ dàng xâm nhập vào đường lệch tạo ra sai khác lớn về nồng độ tạp, dẫn tới làm mất đi tính đồng nhất của vật liệu bán dẫn.

3/ Sai hỏng mặt. Sai hỏng loại này được tạo nên bởi những song tinh hoặc biên giới giữa các hạt, nó làm mất đi tính liên tục của các mặt phẳng mạng và làm thay đổi định hướng tinh thể. Loại sai hỏng này thường xuất hiện trong quá trình nuôi tinh thể. Nên khi phát hiện thấy trong tinh thể có sai hỏng mặt thì phải loại bỏ, không tiếp tục các bước công nghệ tiếp theo.

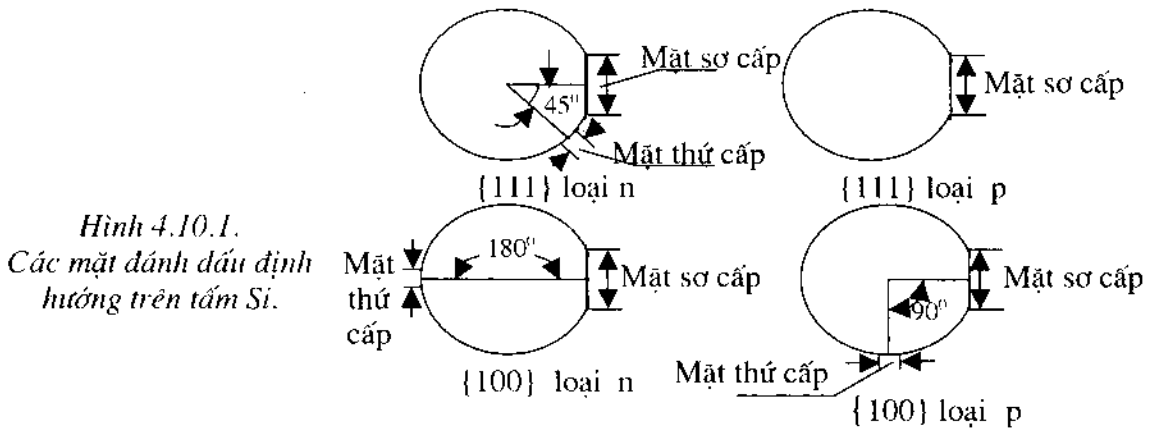
4/ Một loại sai hỏng khác là khi vật liệu có chứa tạp chất ở trạng thái quá bão hoà sẽ xảy ra hiện tượng bài tiết của tạp chất hoặc chất pha tạp và tạo ra một dạng sai hỏng không mong muốn. Nó hình thành do sự hoà tan của tạp chất có sẵn trong mạng cơ sở, dưới dạng một dung dịch rắn với một nồng độ tạp riêng. Khi nhiệt độ càng thấp thì độ hoà tan của tạp chất càng giảm nên các nguyên tử tạp chất tích tụ ngày càng lớn và tạo ra một vùng riêng biệt chiếm phần thể tích của mạng cơ sở, nhưng lại có kiểu mạng hoàn toàn khác mạng cơ sở.

§4.10. Gia công cơ và định hình sản phẩm

4.10.1. Định hình và đánh dấu sản phẩm

Sau khi kết thúc bước cuối cùng của quá trình nuôi đơn tinh thể người ta nhận được một thỏi đơn tinh có đường kính theo yêu cầu (100, 125, 150, 200, 250, và 300mm) với chiều dài khoảng 100cm. Công việc tiếp theo là phải tạo hình dạng kích thước đúng theo tiêu chuẩn và đánh dấu loại bán dẫn cho vật liệu. Việc trước tiên của giai đoạn này là cắt mầm mỗi ra khỏi thanh đơn tinh và cắt bỏ đoạn cuối phần kết tinh sau cùng; tiện mặt ngoài thanh đơn tinh, bảo đảm đường kính của thanh đồng đều suốt cả chiều dài thanh theo kích thước cho trước. Tiếp theo là tạo ra một hoặc nhiều mặt phẳng dọc theo đường sinh của hình trụ, để đánh dấu định hướng của loại vật liệu bán dẫn. Người ta quy ước mặt phẳng lớn nhất là mặt sơ cấp để từ đó mà xác định định hướng tinh thể của phiến (wafer) bán dẫn nhằm phục vụ cho các bước công nghệ tiếp

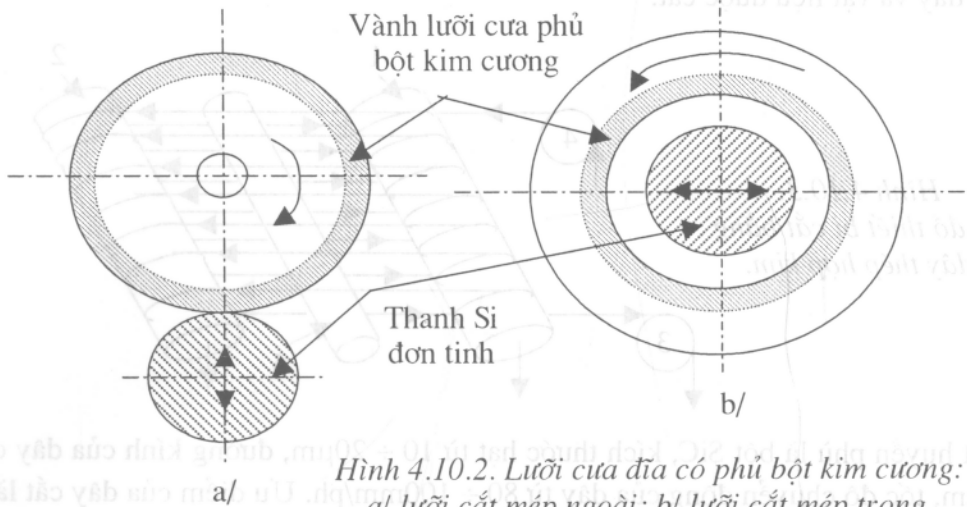
theo. Sau đó tạo các mặt nhỏ hơn gọi là các mặt thứ cấp để đánh dấu định hướng cho từng loại bán dẫn như mô tả trên hình 4.10.1. Bước tiếp theo, thỏi đơn tinh được cắt thành những phiến mỏng (wafer) có bề dày từ $0,5 \div 1,0\text{mm}$ tùy thuộc vào đường kính của thỏi $\phi 100, 125, \dots$ hay 300mm . Người ta dùng những lưỡi cắt rất mỏng có gắn bột kim cương vào vành ngoài, hoặc hoà bột kim cương vào dung dịch cắt rồi tưới liên tục vào mạch cắt, nhằm giảm thiểu sự hao hụt vật liệu bán dẫn do quá trình cắt gây ra. Hơn nữa, Si đơn tinh là loại vật liệu rất giòn nên dễ bị nứt vỡ, vì vậy không thể dùng được các loại lưỡi cưa thông thường. Dưới đây sẽ giới thiệu một vài phương pháp cưa cắt được dùng trong quá trình sản xuất các phiến bán dẫn.



4.10.2. Cưa cắt tạo phiến bán thành phẩm

1/ *Lưỡi cưa đĩa có phủ bột kim cương.* Đây là phương pháp đơn giản nhất và dễ thực hiện nhất trong điều kiện sản xuất công nghiệp. Lưỡi cưa có dạng hình đĩa làm bằng lá kim loại rất mỏng, chiều dày từ $0,3 \div 0,5\text{mm}$, trên hai mặt của vành ngoài hoặc vành trong được phủ một hỗn hợp bột kim cương có cỡ hạt vài chục micromet, trộn với chất kết dính, hình 4.10.2a và 4.10.2b. Khi đĩa quay với tốc độ rất cao $V \geq 5000\text{v/ph}$, tạo ra một lực li tâm lớn, làm cho đĩa ở trạng thái rất căng, do đó mặt đĩa hoàn toàn phẳng. Các hạt kim cương va đập vào bề mặt vật liệu gia công gây ra trên nó những vết nứt vi mô. Những vết nứt này phát triển dần và rộng ra, sâu dần vào phía trong bề mặt. Khi một số vô cùng nhiều hạt va đập liên tục, các vết nứt sẽ tạo thành một lưới khép kín, tạo ra các mảnh vụn và bị tách khỏi bề mặt của vật liệu gia công. Trong quá trình cắt người ta tưới vào mạch cắt một dung dịch vừa để làm mát vật liệu vừa giảm lực ma sát để tránh tạo ra vết nứt sâu dọc theo thanh tinh thể, gây ra các loại sai hỏng mạng tinh thể, đồng thời kéo các mảnh vụn tinh thể thoát ra khỏi rãnh cưa. Đối với vật liệu bán dẫn Si, GaAs kích thước của lưỡi cưa thường được chọn tỉ lệ giữa chiều dày và đường kính có giá trị $(1/150 \div 1/300)$, với chiều dày $0,3 \div 0,5\text{ mm}$ thì đường kính của lỗ đĩa từ $80 \div 125\text{mm}$.

Đĩa cưa hình 4.10.2a trực quay được lồng vào lỗ tâm, còn đĩa cưa hình 4.10.2b trực quay được kẹp từ vành ngoài. Lưỡi cưa kẹp từ vành ngoài có độ bền vững tốt hơn đĩa cưa kẹp từ vành trong, nên có thể cắt được những thanh vật liệu có đường kính lớn hơn, và tốc độ quay cũng cao hơn $V \leq 6000 \text{ vg/ph.}$; chiều dày của lưỡi cưa cũng giảm xuống còn $0,1 \div$



Hình 4.10.2. Lưỡi cưa đĩa có phủ bột kim cương:
a/ lưỡi cắt mép ngoài; b/ lưỡi cắt mép trong.

$0,25 \text{ mm}$. Khi đó chiều rộng của rãnh cưa tối đa $\sim 0,25 \text{ mm}$. Tốc độ dịch chuyển sâu (tốc độ cắt) phụ thuộc vào chiều dày của tấm bán dẫn. Thông thường tốc độ dịch chuyển từ $200 \div 400 \mu \text{ m/ph.}$ Các tấm bán dẫn sau khi cắt bằng đĩa cưa theo phương pháp này phải đạt được các thông số sau:

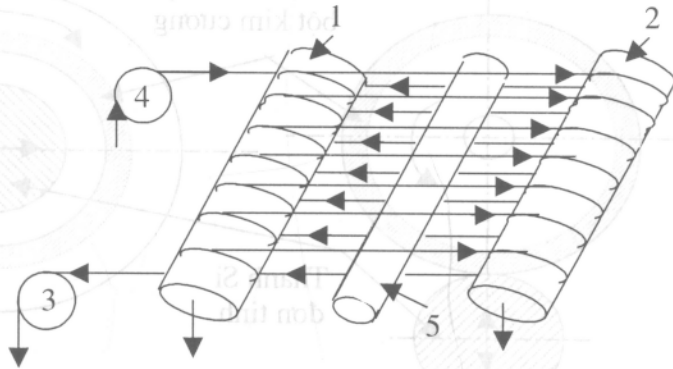
- độ sai lệch chiều dày: $(\pm 0,03 \div \pm 0,05) \text{ mm}$
- độ song song giữa hai mặt đáy: $(\pm 0,015 \div 0,03) \text{ mm}$
- độ bóng bề mặt $\nabla 6 \div \nabla 8$

tuỳ thuộc vào cưa vành ngoài hay vành trong. Trong thực tế đĩa cưa vành trong độ sai lệch bé hơn và độ bóng bề mặt cao hơn.

2/ *Cắt bằng dây hợp kim.* Thiết bị cắt gồm hai trục hình trụ 1 và 2 đặt song song, trên mỗi thanh người ta vạch nhiều rãnh nhỏ, các rãnh cách nhau một khoảng bằng chiều dày của tấm bán dẫn, các trục này quay tự do. Sau đó dùng dây thép hợp kim quấn liên tục vào các rãnh, hình 4.10.3. Cứ từng cặp rãnh trên hai thanh tạo thành một vòng hở, từ đầu này sang đầu kia theo dạng xoắn ốc; một đầu của dây thép được mắc vào một trục kéo 3, đầu còn lại được nhả ra từ một cuộn dây 4. Khi làm việc thanh đơn tinh 5 được đặt cố định vào giữa hai trục 1- 2 và giữa các vòng dây. Cho động cơ kéo trục 3 quay thì toàn bộ hệ thống vòng dây chuyển động cùng chiều, nhờ ma sát trên các trục dẫn 1, 2. Khi cắt trục dẫn nhả, còn trục kéo quay từ từ, đồng thời người ta tưới liên tục dung dịch

huyền phù (bao gồm bột cát già silic pha vào dung dịch lỏng) vào các rãnh cắt và hạ dần dần đồng thời cả hai trục 1 và 2 xuống, còn thanh đơn tinh 5 vẫn giữ cố định cho đến khi hệ thống vòng dây cắt rời thanh đơn tinh thành từng tấm mỏng. Giống như lưới cửa đĩa, ở đây các hạt kim cương đóng vai trò là dao cắt khi nó được dung dịch đưa vào mặt tiếp xúc giữa dây và vật liệu được cắt.

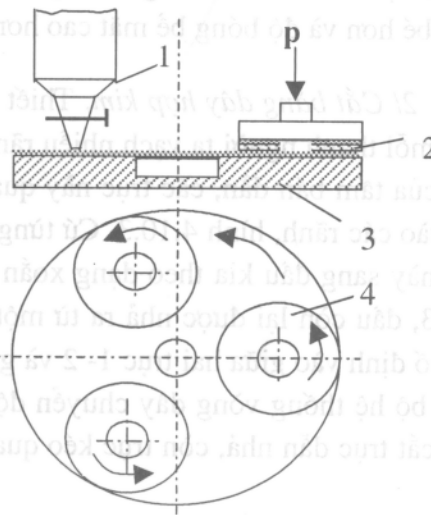
Hình 4.10.3.
Sơ đồ thiết bị cắt bằng
dây thép hợp kim.



Bột huyền phù là bột SiC, kích thước hạt từ $10 \div 20\mu\text{m}$, đường kính của dây cắt từ $20 \div 40\mu\text{m}$, tốc độ chuyển động của dây từ $80 \div 100\text{mm/ph}$. Ưu điểm của dây cắt là mỗi lần có thể cắt được hàng trăm đường, bề rộng của các rãnh cửa rất hẹp, từ $30 \div 80\mu\text{m}$, nên tiết kiệm được nhiều vật liệu bán dẫn, chất lượng bề mặt tốt, ít để lại vết xước trên bề mặt; tạo thuận lợi cho các nguyên công mài, đánh bóng tiếp theo.

4.10.3. Mài nhẵn các tấm bán dẫn

Sau khi cưa, cắt các tấm bán dẫn còn ở dạng thô, như: chưa đạt yêu cầu về kích thước; hai mặt chưa thật song song nhau; bề mặt còn nhiều gồ ghề; còn nhiều vết rạn nứt; chứa nhiều sai hỏng; ứng suất bề mặt lớn do lực căng gây ra trong quá trình cắt; chiều dày của các tấm không đều nhau v.v...Do vậy, phải tiến hành nguyên công mài để khử hầu hết các khuyết tật trên. Nguyên công mài cũng được chia làm nhiều bước: mài thô, mài tinh, mài đánh bóng. Thiết bị mài gồm có bàn gá mẫu và bàn mài hình 4.10.4.



Hình 4.10.4. Sơ đồ máy mài
các tấm bán dẫn:
1- bình chứa dung dịch huyền
phù; 2- tấm bán dẫn; 3- bàn
mài; 4- đầu giữ các tấm Si.

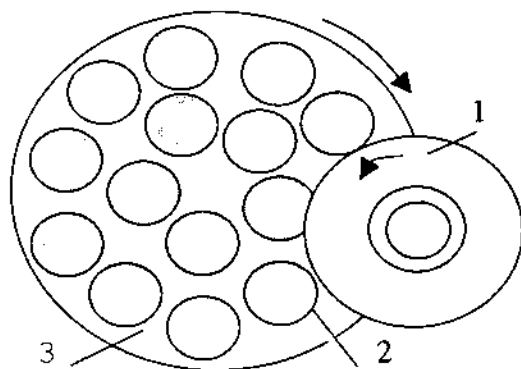
1/ *Mài thô* là nguyên công cắt nhanh những chỗ gồ ghề lớn, nên thường dùng các bột mài cứng, kích thước hạt mài tương đối lớn để cắt tẩy những phần gồ ghề cao và vết xước sâu.

2/ *Mài tinh*. Dùng hạt mài có kích thước bé hơn để cắt tẩy những vết xước cạn do mài thô gây ra hoặc mài thô chưa tẩy hết.

3/ *Đánh bóng* là khâu hoàn thiện cuối cùng để đạt được độ bóng $\nabla 10$.

a/ *Mài bằng bột không kết dính*. Phương pháp này có thể dùng để mài một hoặc cả hai mặt tấm bán dẫn. Khi mài thì bột mài tiếp xúc với mặt mài trên toàn bộ diện tích và tự thiết lập trạng thái cân bằng. Dung dịch huyền phù tạo ra một lớp đệm giữa bàn mài và mặt mài. Bàn mài và tấm bán dẫn cùng quay nhưng do lực ma sát làm cho tốc độ chuyển động của tấm bán dẫn chậm hơn. Các hạt mài lăn giữa hai bề mặt tấm bán dẫn và bàn mài nên phần gồ ghề bị cắt dần cho đến khi tạo thành một mặt hoàn toàn nhẵn. Tuy nhiên, nguyên công này vẫn còn để lại nhiều vết xước trên bề mặt bán dẫn. Mật độ vết xước có thể lên tới 10^{18}cm^{-2} , đồng thời mặt bàn mài cũng bị mòn. Kích thước hạt bột mài ở nguyên công này từ $28 \div 30 \mu\text{m}$, độ bóng bề mặt $\nabla 9 \div \nabla 11$. Nếu muốn mài nhẵn cả hai mặt của tấm bán dẫn, người ta dùng hai bàn mài ép lên hai mặt tấm bán dẫn, bàn dưới bất động, bàn trên tự do. Lực nén lên tấm bán dẫn chính là trọng lực của bàn mài.

b/ *Mài bằng bột kết dính*. Trong trường hợp này bột mài được gắn chặt lên bề mặt bàn mài bằng chất kết dính. Bột mài thường là bột kim cương, hình 4.10.5. Các tấm bán dẫn được dán hoặc hút chân không trên mặt gá giữ mẫu. Tốc độ quay của bàn mài từ $1000 \div 3000 \text{ vg/ph}$. Các tấm bán dẫn được làm nguội liên tục để tránh biến dạng đàn hồi. Năng suất mài và độ bóng bề mặt phụ thuộc vào độ cứng của bột mài. Bảng 4.10.1 cho vài thông số về năng suất, độ bóng bề mặt và loại bột mài của 3 loại bán dẫn Si, Ge, GaAs.



Hình 4.10.5. Sơ đồ máy mài bằng chất kết dính:
1- bàn mài có gắn bột kim cương; 2- các tấm Si; 3- hộp giữ mẫu

Bảng 4.10.1

Nguyên công	Loại bột mài	Năng suất ($\mu\text{m}/\text{f}$)			Độ bóng		
		Si	Ge	GaAs	Si	Ge	GaAs
Mài thô	k ₃ M14	2,5	4,0	5,0	▽7	▽7	▽8
Mài thô	k ₃ M10	1,0	3,0	3,5	▽8	▽8	▽9
Mài tinh	5M5	0,5	0,4	0,7	▽10	▽10	▽10

4.10.4. Đánh bóng

Sau nguyên công mài tinh, trên bề mặt của tấm bán dẫn vẫn còn tồn tại những sai hỏng nên chưa đạt yêu cầu đối với các bước công nghệ tiếp theo, vì vậy phải qua nguyên công đánh bóng để xử lý hết các sai hỏng này. Nguyên liệu làm bột mài trong nguyên công đánh bóng thường dùng các loại oxýt có độ cứng rất cao như Cr_2O_3 , ZrO_3 , Al_2O_3 , bột kim cương và hỗn hợp oxýt của nhiều kim loại hiếm. Khác với mài thô và mài tinh, bàn mài bóng được căng một tấm vải mịn như: bông, nỉ, dạ, phớt, nhung mịn v.v...

Quá trình đánh bóng. Kích thước các hạt mài được thay đổi giảm dần từ đánh bóng thô đến đánh bóng tinh. Mỗi lần thay đổi kích thước hạt mài thì cũng thay đổi loại vải có lớp bông bề mặt mịn hơn vì vậy quá trình đánh bóng được chia làm ba bước:

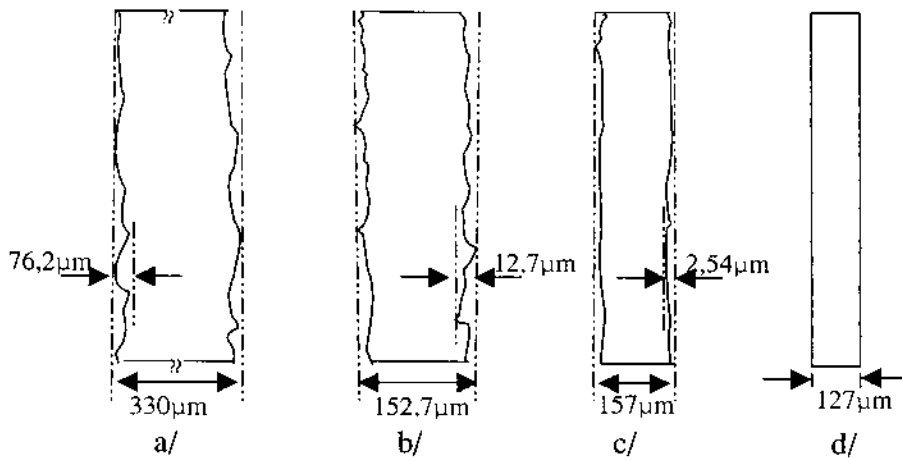
Bước 1- Trên mặt bàn mài căng một tấm vải bông mịn; dùng bột kim cương ACM-3 trộn với parafin pha thành dung dịch, phết lên mặt vải bông; mặt vải bông cùng với dung dịch bột mài tiếp xúc với toàn bộ bề mặt tấm bán dẫn. Bàn mài và tấm bán dẫn quay với tốc độ khác nhau, các hạt mài sẽ cắt dần những sai hỏng trên bề mặt tấm bán dẫn. Lực nén lên các tấm bán dẫn là $5,5 \cdot 10^3 \text{N}/\text{m}^2$; vận tốc quay $\omega = 30 \text{vg/ph}$.

Bước 2- Thay vải căng trên mặt bàn mài. Dùng bột mài ACM-1, trộn với dung dịch mài; phun nước nóng lên mặt vải; tăng lực nén đến $9,8 \cdot 10^3 \text{N}/\text{m}^2$ và tiếp tục đánh bóng.

Bước 3- Thay vải bằng nhung mịn. Dùng loại bột mài Cr_2O_3 , kích thước hạt $0,6 \div 0,8 \mu\text{m}$. Sau đó lại thay tấm nhung khác và dùng bột mài có kích thước nhỏ hơn $0,2 \div 0,4 \mu\text{m}$.

Sau bước 3 độ bóng tấm bán dẫn có thể đạt tới $\nabla 14$. Cần chú ý rằng nguyên công đánh bóng rất phức tạp, nên người ta thường chỉ đánh bóng một mặt mà sau này sẽ được dùng để tạo ra các mạch tổ hợp, hoặc để tiến hành công nghệ epytaxi ở bước công nghệ tiếp theo.

Trong công nghệ vi điện tử, yêu cầu độ sạch của vật liệu ở mức độ điện tử và độ sai hỏng bề mặt cũng đòi hỏi phải giảm đến mức thấp nhất để bảo đảm phẩm chất vật liệu cũng ở mức độ điện tử. Do vậy sau khi đánh bóng bề mặt của tấm bán dẫn vẫn tồn tại những sai hỏng, biến dạng, ứng suất dư v.v...



Hình 4.10.6. Chiều dày lớp sai hỏng sau các bước gia công:
a/sau khi cắt; b/ sau khi mài; c/ sau khi đánh bóng; d/ sau khi tẩy thực.

Chiều dày của lớp biến dạng tỉ lệ với kích thước hạt mài, có thể xác định theo công thức:

$$F = k\delta \quad (4.10.1)$$

trong đó, δ là kích thước hạt mài; k là hệ số tỉ lệ = 1,7 đối với Si và $k = 2,2$ đối với Ge. Hình 4.10.6 minh hoạ điều vừa nói trên. Ngoài ra chiều dày của lớp biến dạng còn phụ thuộc vào hướng tinh thể. Nếu tấm đơn tinh Si có định hướng tinh thể [111] thì giá trị F là nhỏ nhất, còn hướng tinh thể [110] và [100] thì giá trị F lớn hơn.

Các dạng khuyết tật trên là những nhân tố làm giảm thời gian sống của các hạt tải điện, tăng dòng rò lên một cách đáng kể và ảnh hưởng rất xấu đến các quá trình khuếch tán, epitaxi tiếp theo, vì vậy cần phải xử lý tiếp bằng phương pháp hoá học.

§4.11. Phương pháp xử lý hoá học

Phương pháp xử lý hoá học còn gọi là quá trình tẩy thực (ăn mòn hoá học), nhằm đạt các yêu cầu sau.

- 1- Làm sạch bề mặt hoá học bề mặt bán dẫn sau các nguyên công gia công cơ học
- 2- Tẩy bỏ các lớp sai hỏng sau gia công cơ

- 3- Hiệu chỉnh độ dày tấm bán dẫn để đạt được kích thước thiết kế
- 4- Phát hiện lệch mạng trên bề mặt tấm bán dẫn
- 5- Xác định định hướng tinh thể trên bề mặt tấm bán dẫn và
- 6- xác định chiều rộng lớp chuyển tiếp p - n

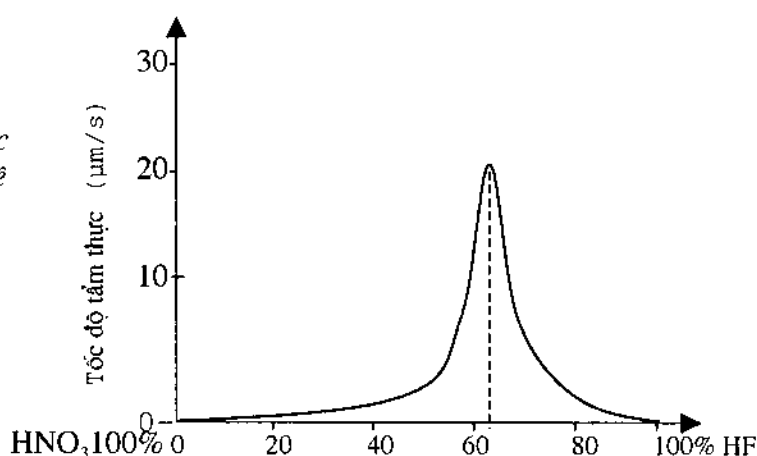
4.11.1. Cơ chế tẩy thực

Tẩy thực là một quá trình hoà tan bề mặt vật liệu dưới tác dụng của các tác nhân hoá học như kiềm, axit, muối v.v... Sự hoà tan xảy ra ngay trên bề mặt phân chia của hai môi trường rắn-lỏng hoặc rắn-hơi. Sự hoà tan được hình thành bởi hiện tượng oxy hoá bề mặt, sau đó lớp oxy hoá bị tẩy bỏ, lớp bề mặt mới lại bị oxy hoá rồi lại bị tẩy bỏ..., quá trình như vậy được lặp đi lặp lại nhiều lần. Vì vậy trong thành phần của chất tẩy thực gồm có:

- Chất oxy hoá, tạo lớp oxit trên bề mặt,
- Chất hoà tan, hoà tan oxit và tách nó ra khỏi bề mặt,
- Chất xúc tác, làm thay đổi tốc độ phản ứng.

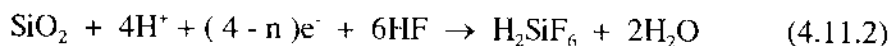
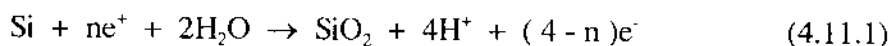
Có nhiều phương pháp xử lý hoá học: ăn mòn hoá học, điện-hoá, hoá-nhiệt. Theo thuyết điện-hoá thì sự hoà tan lớp bề mặt chất bán dẫn được giải thích như sau: Khi chất tẩy thực tiếp xúc với bề mặt chất bán dẫn thì ngay lập tức trên bề mặt chất bán dẫn hình thành các vùng vi anot và vi catot; giữa chúng có những dòng điện định xứ chạy qua.

Hình 4.11.1.
Sự phụ thuộc của tốc
độ tẩy thực vào tỉ lệ
giữa HNO_3 và HF .



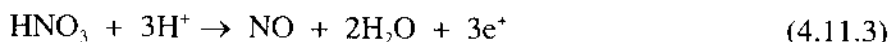
Ở những vi anot xảy ra quá trình hoà tan, còn quá trình vi catot xảy ra quá trình hoàn nguyên chất oxy hoá. Nếu số lượng vùng vi anot nhiều hơn vi catot thì sẽ nhận được "hố" tẩy thực, còn ngược lại thì sẽ nhận được "núi" tẩy thực. Ví dụ, với chất bán

dẫn Si thì dung dịch tắm thực được dùng là HNO_3 (65%) và HF (35%), đối với GaAs thì tỉ lệ này sẽ thay đổi cho phù hợp. Sự phụ thuộc của tốc độ tắm thực Si vào tỉ lệ giữa HNO_3 và HF được mô tả trên hình 4.11.1. Ở các vi anốt xảy ra các phản ứng tạo thành oxit và chuyển thành axit của silic và flo:

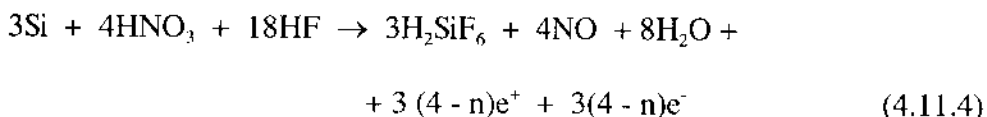


trong đó n - số lỗ trống.

Trên các vi catot xảy ra quá trình hoàn nguyên axit nitric



Phương trình phản ứng tổng cộng sẽ là:



Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào tỉ lệ HNO_3 và HF như đã thấy ở trên. Khi phản ứng xảy ra thì nồng độ của dung dịch tại bề mặt bị thay đổi so với nồng độ trung bình của dung dịch, vì vậy trong quá trình tắm thực phải khuấy thường xuyên để bảo đảm nồng độ được đồng đều trong toàn bộ dung dịch tắm thực; ngoài ra tốc độ tắm thực còn phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ, do đó người ta phải khống chế để nhiệt độ không đổi trong suốt quá trình tắm thực. Tốc độ tắm thực còn phụ thuộc vào tạp chất còn bám lại trên bề mặt tắm bán dẫn sau các nguyên công cơ đã nói ở phần trước, nên trước khi tắm thực cần phải tẩy rửa thật sạch các tạp chất trên bề mặt để đảm bảo tốc độ ăn mòn xảy ra đồng đều trên toàn bề mặt. Cần chú ý rằng, tại những chỗ lỗi tốc độ ăn mòn lớn hơn những chỗ lõm, nhờ đó mà quá trình tắm thực làm cho bề mặt hoàn toàn phẳng và nhẵn bóng. Tốc độ tắm thực cũng còn phụ thuộc đáng kể vào định hướng của tinh thể. Như với dung dịch tắm thực loại axit thì vận tốc ăn mòn theo hướng $v[110] > v[100] > v[111]$ còn với dung dịch tắm thực loại kiềm thì $v[100] > v[110] > v[111]$. Nguyên nhân là do khả năng hấp thụ ion Flo^- trên các mặt tinh thể khác nhau thì khác nhau. Các dung dịch tắm thực dùng cho các chất bán dẫn khác nhau thường được cho trong các sổ tay hoá học.

4.11.2. Các bước tiến hành kỹ thuật tắm thực

1/ Rửa trước khi tắm thực. Dụng cụ rửa là bể siêu âm với các dung dịch hữu cơ như toluen (CCl_4). Dưới tác dụng của sóng siêu âm, các bọt khí sinh ra trên bề mặt tắm bán

dẫn tạo ra những áp suất định xứ lớn, làm tăng hiệu suất của quá trình rửa trong các dung môi hữu cơ. Sau khi rửa trong dung môi hữu cơ phải làm sạch dung môi còn bám trên bề mặt tấm bán dẫn bằng nước siêu sạch (nước khử ion) trong dòng chảy liên tục.

2/ Tắm thực. Quá trình tắm thực được tiến hành trong các chậu bằng vật liệu trơ, không bị tác dụng bởi các loại dung dịch tắm thực. Phản ứng tắm thực là phản ứng toả nhiệt, vì vậy để đảm bảo tốc độ tắm thực cần phải làm lạnh và khuấy liên tục dung dịch tắm thực. Lúc đầu phản ứng xảy ra rất mạnh, sau đó giảm dần và ổn định hơn. Đó là do lớp bề mặt sau gia công cơ học bị hư hỏng nhiều, trên bề mặt thường bị gồ ghề, tạo ra diện tích tác dụng hiệu dụng lớn. Sau khi lớp này bị hoà tan hết thì tốc độ hoà tan trở nên ổn định.

3/ Rửa sau tắm thực. Sau khi tắm thực các dung dịch tắm thực còn bám nhiều trên bề mặt tấm bán dẫn, cần phải loại bỏ hoàn toàn bằng loại nước rửa siêu tinh khiết hay nước khử ion (sẽ nói ở phần dưới). Độ sạch của bề mặt được đánh giá bằng điện trở suất của nước rửa ở đầu ra sau khi rửa. Điện trở suất của nước siêu tinh khiết trước khi rửa là $(10 \div 20) \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$. Điện trở suất của nước ở đầu ra càng thấp, chứng tỏ tấm bán dẫn càng được rửa sạch. Khi tắm bán dẫn đã được rửa sạch thì giá trị nhỏ nhất của điện trở suất tối thiểu phải đạt $5 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Sau khi rửa sạch phải sấy khô và kiểm tra độ sạch, và vết xước bằng kính hiển vi. Việc kiểm tra phải được tiến hành trong buồng siêu sạch.

4.11.3. Công nghệ sản xuất nước siêu tinh khiết

Như đã nói ở trên, khi tiến hành các bước công nghệ xử lý hoá học, không thể thiếu sự có mặt của nước siêu tinh khiết, hay nước khử ion để pha dung dịch tắm thực và làm sạch các chất bám trên bề mặt tấm bán dẫn. Trong nước máy thông thường chứa rất nhiều loại ion. Chúng sẽ tích tụ trên bề mặt tấm bán dẫn, làm thay đổi các đặc tính điện, độ ổn định các thông số và độ tin cậy của các linh kiện sau này. Nước khử ion dùng trong công nghệ bán dẫn có các thông số sau:

Điện trở suất ở 20°C : $\rho > 7 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Độ oxy hoá : $2 \text{mg O}_2/\text{lít}$

Hàm lượng các axit Si : $0,2 \text{mg/lít}$

Để nhận được nước siêu tinh khiết người ta dùng loại thiết bị dựa trên nguyên tắc trao đổi ion và sử dụng các hạt nhựa trao đổi ion như mô tả trên sơ đồ hình 4.11.2.

Các tạp chất trong nước máy thường có chứa các dạng ion.

cation Fe^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , v...

anion NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , v...

Để khử hai loại cation và anion trên, người ta dùng hai loại nhựa hữu cơ trao đổi ion tương ứng ký hiệu R-H và R-OH trong đó R là gốc hữu cơ. Nhựa trao đổi ion thường ở dạng hạt, có kích thước (3-5)mm. Sơ đồ cột nước khử ion như mô tả trên hình 4.11.2. Đầu tiên nước được đưa vào cột chứa cationit, ở đây các ion mang điện tích dương được khử theo phản ứng sau:



Sau đó nước được đưa tiếp vào cột chứa anionit, ở đó các ion mang điện âm bị khử nốt. Giả sử các ion hoá trị 2 ta có phương trình phản ứng

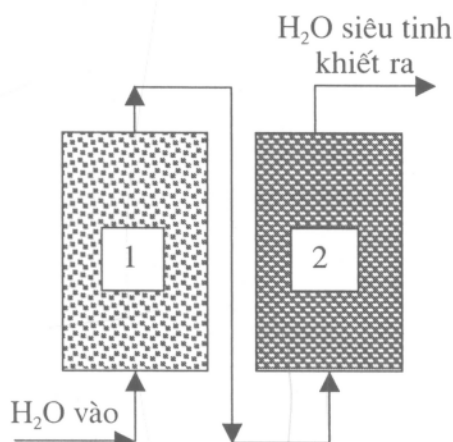


và kết quả thu được:



trong đó, M^+ - các ion mang điện tích dương (+); I^{2-} - các ion mang điện tích âm (-).

Cũng có thể dùng phương pháp khử ion chứa chung hai loại nhựa vào cùng một cột, như vậy hiệu suất của quá trình trao đổi ion sẽ tăng. Tuy nhiên, do sự lẫn lộn hai loại nhựa trao đổi ion nên không thể tái sinh để dùng lại được. Vì để tái sinh hai loại nhựa ta phải dùng hai loại dung dịch khác nhau. Ví dụ, để tái sinh cationit phải dùng dung dịch HCl (5%) hay H_2SO_4 ; để tái sinh anionit phải dùng dung dịch NaOH (5%). Trong khi sử dụng nước khử ion cần lưu ý đến sự phụ thuộc của điện trở suất vào nhiệt độ.



Hình 4.11.2. Sơ đồ thiết bị trao đổi ion:
1- cột chứa cationit; 2- cột chứa anionit

Chương 5

CÔNG NGHỆ EPHYTAXI

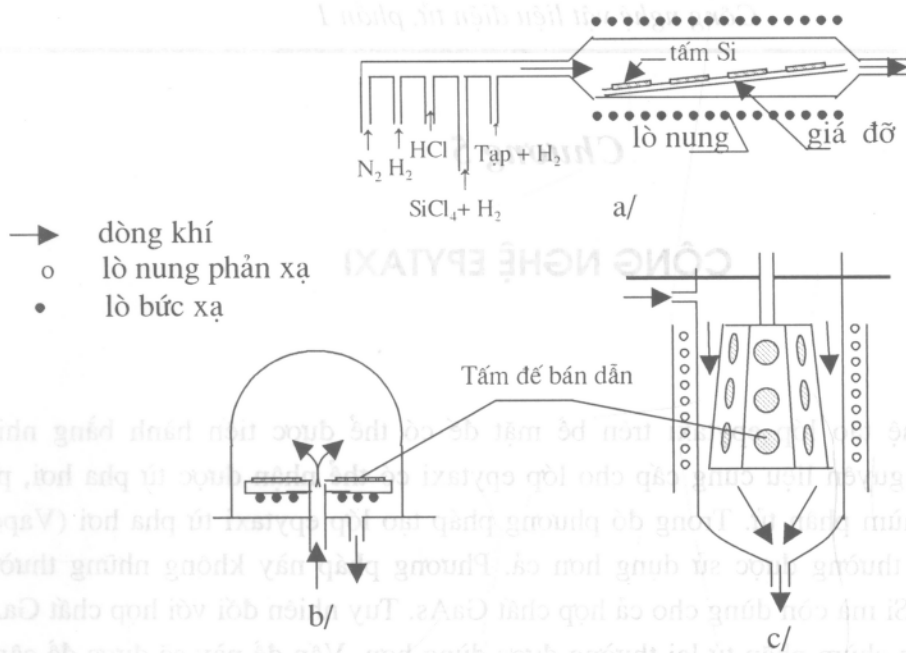
Công nghệ tạo lớp ephytaxi trên bề mặt để có thể được tiến hành bằng nhiều phương pháp, nguyên liệu cung cấp cho lớp ephytaxi có thể nhận được từ pha hơi, pha lỏng hoặc từ chùm phân tử. Trong đó phương pháp tạo lớp ephytaxi từ pha hơi (Vapor-Phase-Ephytaxi) thường được sử dụng hơn cả. Phương pháp này không những thường được dùng cho Si mà còn dùng cho cả hợp chất GaAs. Tuy nhiên đối với hợp chất GaAs thì phương pháp chùm phân tử lại thường được dùng hơn. Vấn đề này sẽ được đề cập ở phần sau. Chương này sẽ giới thiệu một số phương pháp ephytaxi thường được sử dụng trong công nghệ vật liệu điện tử.

§5.1. Ephytaxi từ pha hơi (Vapor-Phase-Ephytaxi-VPE)

5.1.1. Cơ chế hình thành lớp ephytaxi từ SiCl_4 (khí)

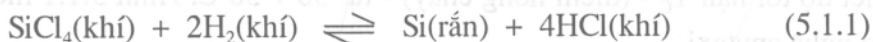
Trong quá trình ephytaxi tấm đế có tác dụng như là một mầm mỗi đơn tinh. Quá trình ephytaxi pha hơi khác với quá trình mọc mầm trong pha lỏng (kim loại lỏng) như đã mô tả ở phần trước. Ở đây lớp ephytaxi có thể phát triển ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể so với nhiệt độ tối hạn T_c - (điểm nóng chảy) - từ $30 \div 50^\circ\text{C}$. Hình 5.1.1 mô tả sơ đồ thiết bị công nghệ ephytaxi.

Trong công nghệ nuôi đơn tinh bằng ephytaxi có ba loại giá đỡ. Cần lưu ý rằng các giá đỡ ở đây vừa là tấm đỡ các phiến đế Si vừa là thiết bị truyền nhiệt cho phiến đế, giống như nguồn cung cấp năng lượng cho việc tạo lớp ephytaxi. Chúng được làm bằng graphit và được bố trí theo các dạng khác nhau như: nằm nghiêng hình 5.1.1a, nằm ngang hình 5.1.1b, hoặc dạng tang trống hình 5.1.1c.



Hình 5.1.1. Sơ đồ thiết bị công nghệ epytaxi:
 a/ giá nằm nghiêng; b/ giá nằm ngang; c/ giá dạng tang trống

Nguyên liệu cung cấp cho phản ứng trong epytaxi pha hơi gồm có 4 loại hợp chất của Si: SiCl₄, SiH₂Cl₂, SiHCl₃ và SiH₄. Trong đó SiCl₄ là loại nguyên liệu thường được dùng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất vật liệu điện tử. Nhiệt độ phản ứng của SiCl₄ là 1200°C. Tuy nhiên, nhiệt độ này có thể gây một số khó khăn trong quá trình sản xuất. Để giảm nhiệt độ phản ứng người ta thường thay SiCl₄ bằng cách giảm thành phần clo trong phân tử SiCl₄. Ví dụ như thay một nguyên tử Clo bởi một nguyên tử hydro, bằng cách đó có thể làm giảm nhiệt độ phản ứng xuống thấp hơn 50°C so với dùng đơn thuần SiCl₄. Phản ứng xảy ra trong quá trình mọc lớp epytaxi như sau:

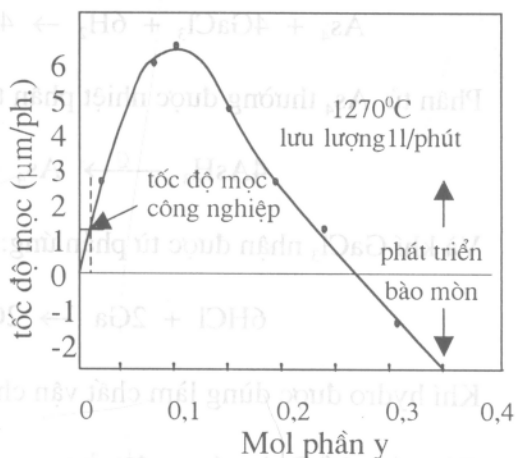


Quá trình phản ứng xảy ra có kèm theo phản ứng phụ sau đây:



Điều đó có nghĩa là nếu trong quá trình phản ứng, lượng SiCl₄ quá thừa sẽ dẫn đến phản ứng ngược. Tức là lượng SiCl₄ thừa sẽ phản ứng với Si(rắn) vừa được tạo ra trên lớp epytaxi. Hay nói cách khác, lớp epytaxi bị bào mòn làm giảm tốc độ mọc. Do đó cần điều chỉnh việc cung cấp lượng SiCl₄ sao cho vừa đủ dùng cho phản ứng để nhận được tốc độ phát triển cao nhất. Tuy nhiên, phản ứng phụ cũng được ứng dụng để làm sạch lớp bề mặt bị bám bẩn trước khi tạo ra lớp epytaxi trên đế. Hình 5.1.2 mô tả sự phụ thuộc của tốc độ mọc lớp epytaxi vào hàm lượng SiCl₄ trong buồng phản ứng.

Ở đây nồng độ SiCl_4 được xác định bằng mol phần y. Tức là tỉ số giữa số phân tử SiCl_4 tham gia phản ứng và tổng số các loại khí đưa vào buồng phản ứng sẽ được hấp thụ trên đế. Từ đường cong trên hình 5.1.2 cho thấy tốc độ mọc lớp epytaxi lúc đầu tăng tuyến tính với nồng độ SiCl_4 . Sau khi đạt giá trị cực đại thì tốc độ mọc bắt đầu giảm do lượng SiCl_4 thừa và bề mặt bắt đầu bị ăn mòn. Khi quá thừa thì tốc độ mọc $v < 0$. Trường hợp này chỉ dùng cho quá trình tẩy lớp bẩn trên bề mặt. Trị số mol phần tối ưu thường được dùng trong công nghệ epytaxi quy mô công nghiệp là khoảng $y = 0,02$.

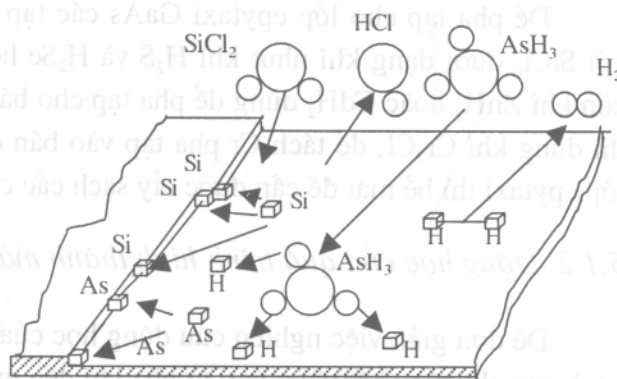


Hình 5.1.2. Tốc độ mọc lớp epytaxi phụ thuộc mol phần y.

Để pha tạp vào màng epytaxi, trong quá trình tạo lớp epytaxi người ta đưa đồng thời tạp chất với SiCl_4 . Hình 5.1.1a. Ví dụ, để tạo bán dẫn loại n người ta thêm tạp chất B_2H_6 và để tạo bán dẫn loại p thì đưa thêm tạp chất PH_3 hoặc AsH_3 .

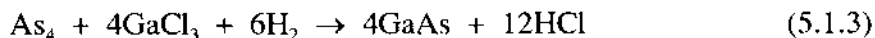
Hỗn hợp khí thường dùng trong phản ứng là khí hydro (H_2) được pha loãng nhằm khống chế tốc độ phản ứng trong quá trình mọc lớp epytaxi.

Cơ chế hoá học trong quá trình hình thành tinh thể có pha tạp As được mô tả trên hình 5.1.3. Ở đây ta thấy nguyên tử arsen được hấp thụ trên bề mặt. Sau khi tách ra từ phân tử AsH_3 và đậu vào nút mạng tinh thể của lớp epytaxi đang phát triển trên bề mặt. Các nguyên tử Si cũng như As thường đậu và di chuyển tới những vị trí có năng lượng cực tiểu. Thường là những chỗ có bậc trên bề mặt như đã trình bày ở chương 1. Do đó quá trình hình thành lớp epytaxi thì để cần phải duy trì ở nhiệt độ tương đối cao.



Hình 5.1.3. Sơ đồ mô tả quá trình phát triển màng epytaxi có pha tạp As.

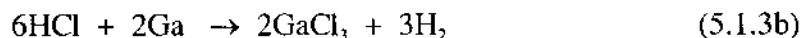
Để tạo ra lớp epytaxi GaAs người ta cũng dựa trên cơ chế thiết bị tương tự như hình 5.1.1a. Vì GaAs ở nhiệt độ cao bị phân ly thành Ga và As. Nên chúng không thể được vận chuyển đến đế dưới dạng khí đơn nguyên tử (As) mà dưới dạng phân tử (As_4). Ở đây các phân tử As_4 phản ứng với khí GaCl_3 để tạo thành GaAs theo phương trình sau:



Phân tử As_4 thường được nhiệt phân từ AsH_3 theo phản ứng sau:



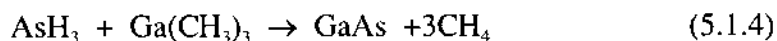
Và khí GaCl_3 nhận được từ phản ứng:



Khí hydro được dùng làm chất vận chuyển các chất phản ứng trong lò phản ứng.

Các tấm đế GaAs được đặt ở trong lò phản ứng và duy trì ở nhiệt độ từ $650 \div 850^\circ\text{C}$, lò được duy trì ở chế độ quá áp đối với As nhằm ngăn cản hiện tượng nhiệt phân của đế trong quá trình hình thành lớp epytaxi GaAs.

Một phương pháp khác là tách các kim loại ra khỏi gốc hữu cơ bằng cách bốc hơi, thường được gọi là MOCVD (viết tắt của các từ tiếng anh Metalorganic-Chemical-Vapor-Deposition). Người ta thường dùng các phân tử hợp chất kim loại gốc hữu cơ. Chẳng hạn dùng $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ để lấy Ga, dùng AsH_3 để lấy As và H_2 . Các hợp chất này thường được chuyển vào lò phản ứng dưới dạng khí. Ví dụ:



Để pha tạp cho lớp epytaxi GaAs các tạp chất thường được đưa vào lò đồng thời với SiCl_4 dưới dạng khí như: khí H_2S và H_2Se hoặc CH_4 để pha tạp cho bán dẫn loại n; còn khí ZnH_2 hoặc CdH_2 dùng để pha tạp cho bán dẫn loại p. Với loại bán dẫn cách điện thì dùng khí Cr_2Cl_3 để tách Cr pha tạp vào bán dẫn GaAs. Cũng như trên, trước khi tạo lớp epytaxi thì bề mặt đế cần được tẩy sạch các chất bẩn bằng phản ứng phụ (5.1.2)

5.1.2. Động học của quá trình hình thành màng epytaxi từ pha hơi

Để đơn giản việc nghiên cứu động học của quá trình epytaxi từ pha hơi, ta xét quá trình vận chuyển chất phản ứng từ pha khí đến mặt đế và chúng được hấp thụ trên mặt đế như hình 5.1.4.

Gọi C_g là nồng độ của chất phản ứng SiCl_4 ở trạng thái khí, ở trước mặt đế bán dẫn và C_s là nồng độ trên mặt đế. Gọi J là thông lượng số phân tử khí chuyển qua một đơn vị diện tích đặt vuông góc với dòng khí trong một đơn vị thời gian. Ký hiệu J_1 là thông lượng khí chuyển tới bề mặt, được mô tả bằng hệ thức:

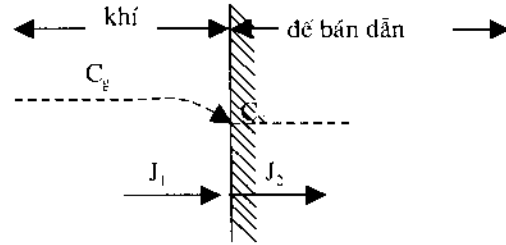
$$J_1 = h_g(C_g - C_s) \quad (5.1.5)$$

trong đó h_g là hệ số vận chuyển khối từ pha hơi, nó có thứ nguyên là vận tốc (cm/s), và J_2 là thông lượng khí được hấp thụ để xảy ra phản ứng hoá học ngay trên bề mặt đế, hình 5.1.4, cũng được mô tả bằng hệ thức:

$$J_2 = k_s C_s \quad (5.1.6)$$

trong đó, k_s là hệ số tốc độ phản ứng bề mặt, k_s cũng có thứ nguyên vận tốc (cm/s).

Khi hệ ở trạng thái cân bằng thông lượng khí vận chuyển đến bằng với lượng khí phản ứng xảy ra trên bề mặt đế, nghĩa là bao nhiêu khí vận chuyển đến đều được hấp thụ hết trong quá trình phản ứng, ta có:



Hình 5.1.4. Quá trình phản ứng xảy ra trên bề mặt.

$$J_1 = J_2 = J \quad (5.1.7)$$

Từ (5.1.5) và (5.1.6) ta rút ra được:

$$C_s = \frac{C_g}{1 + \left(\frac{k_s}{h_g}\right)} \quad (5.1.8)$$

Nếu gọi C_a là mật độ nguyên tử bán dẫn đến và được ngưng tụ trong một đơn vị thể tích lớp epytaxi, thì hiển nhiên tốc độ phát triển màng epytaxi được xác định bằng công thức:

$$v = \frac{J}{C_a} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \left(\frac{C_g}{C_a} \right) \quad (5.1.9)$$

Giá trị của $C_a = 5.10^{22}$ nguyên tử/cm³ đối với Si và bằng $4,4.10^{22}$ nguyên tử/cm³ đối với GaAs. Vì $C_g = y C_i$. Ở đây y là mol phần của chất phản ứng, và C_i là nồng độ của các loại phân tử tham gia phản ứng có mặt trong lò phản ứng (số nguyên tử /cm³), nên ta có thể nhận được hệ thức cuối cùng

$$v = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \left(\frac{C_i}{C_a} \right) y \quad (5.1.9a)$$

Phương trình (5.1.9a) cho thấy tốc độ phản ứng tỉ lệ với mol phần y của chất phản ứng, phù hợp với y khi có giá trị nhỏ như đã chỉ ra trên hình 5.1.5. Với giá trị mol phần y cho trước tốc độ mọc của lớp epytaxi được quyết định bởi một trong hai hệ số h_g hay k_s , khi hệ số nào có giá trị nhỏ hơn. Ví dụ, nếu $k_s \ll h_g$, khi đó tốc độ mọc bị được kiểm soát

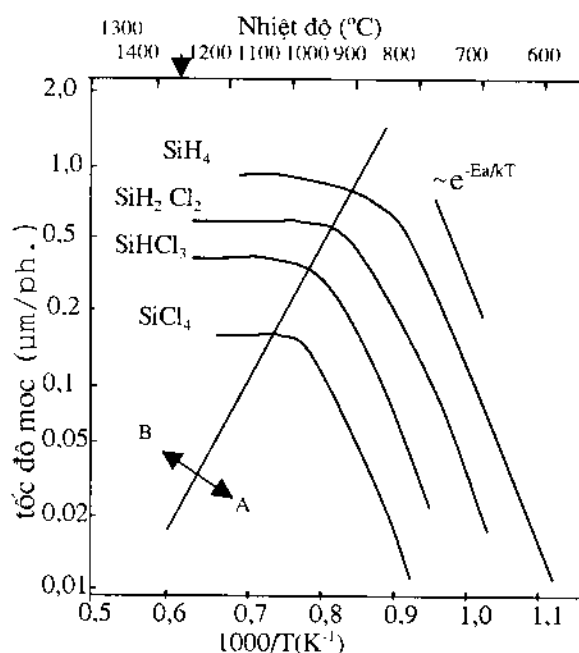
bởi hệ số k_s , có nghĩa là quá trình phản ứng xảy ra ngay trên bề mặt (Surface- Reaction-Controlled), tức là:

$$v \approx k_s \left(\frac{C_t}{C_a} \right) y \quad (5.1.9b)$$

Nếu $k_s \gg h_g$, khi đó tốc độ mọc bị khống chế bởi h_g , có nghĩa là quá trình được kiểm soát bởi sự vận chuyển chất phản ứng đến bề mặt (Mass-Transfer-controlled), tức là:

$$v \approx h_g \left(\frac{C_t}{C_a} \right) y \quad (5.1.9c)$$

Hình 5.1.5 cho thấy tốc độ mọc của màng epytaxi phụ thuộc vào nhiệt độ đối với nguồn cung cấp Si khác nhau.



Hình 5.1.5. Tốc độ mọc phụ thuộc nhiệt độ của các nguồn Si cung cấp khác nhau.

Từ đồ thị ta thấy ở vùng nhiệt độ thấp tốc độ mọc phụ thuộc nhiệt độ theo quy luật hàm mũ (vùng A)

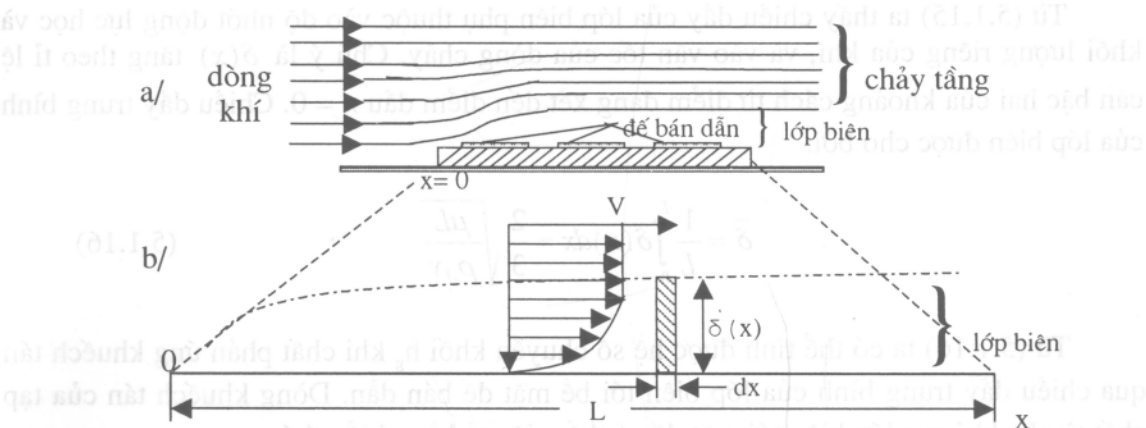
$$v \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.1.10)$$

Đối với Si năng lượng hoạt $E_a \approx 1,5$ ev. Vùng nhiệt độ cao tốc độ mọc phụ thuộc không nhiều vào nhiệt độ (vùng B). Vùng A đặc trưng cho quá trình kiểm soát bởi phản ứng bề mặt, và vùng B đặc trưng cho quá trình kiểm soát bởi vận chuyển khối. Từ nhận xét này ta thấy muốn nhận được màng epytaxi có chất lượng cao ta phải chọn vùng nhiệt độ tương đối cao, tức là vùng hầu hết quá trình epytaxi xảy ra bị khống chế bởi quá trình vận chuyển khối. Do vậy, dưới đây ta chỉ quan tâm đến hệ số chuyển khối h_g .

5.1.3. Tính chất vật lý của chuyển khối pha hơi

Các chất phản ứng được đưa đến bề mặt để bán dẫn nhờ sự vận chuyển của dòng khí với vận tốc hữu hạn. Do ma sát mà vận tốc của dòng khí tại mặt đế bằng không, và tồn tại một miền gần sát bề mặt đế có vận tốc khí rất thấp. Miền này được biểu thị bằng một lớp biên mà các phân tử chất phản ứng ở ngoài lớp này phải khuếch tán qua nó mới tới được bề mặt của đế bán dẫn. Hình 5.1.6a mô tả lớp biên giữa mặt đế bán dẫn và dòng khí chảy trong buồng phản ứng. Bên trên lớp biên dòng khí được giả thiết là tuân theo

chế độ chảy tầng với vận tốc dòng chảy không đổi và bằng v , hình 5.1.6b. Lớp biên phía trên mặt đế bán dẫn có chiều dài L và chiều dày $\delta(x)$ đã được khuếch đại.



Hình 5.1.6. a/ phát triển lớp biên trên các đế bán dẫn; b/ triển khai lớp biên.

Giả sử tại $x = 0$, ngay sát bề mặt đế vận tốc dòng khí $v = 0$. Lớp sát tấm đế có lực ma sát tác dụng lên phân tử dòng chảy của khí trên một đơn vị dài theo phương x được cho bởi công thức sau:

$$F_{\text{(ma sát)}} = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \tag{5.1.11}$$

Trong đó , μ là độ nhớt động lực học của khí (kg.m/s). Xét một tiết diện cắt ngang trên hình 5.1.6b mô tả phân thể tích có kích thước theo phương vuông góc với mặt giấy bằng một đơn vị. Lực ma sát tác dụng lên phân tử dòng chảy tạo ra gia tốc của phân tử này là:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx} \frac{dx}{dt} = v \frac{dv}{dx} \tag{5.1.12}$$

Khối lượng của phân tử này được xác định là $\rho_d \delta(x) . 1$. Ở đây, ρ_d là khối lượng riêng của khí. Từ định luật hai của Newton $F = ma$, từ (5.1.11), (5.1.12) ta nhận được:

$$F = \mu \frac{dv}{dy} = \rho_d \delta(x) v \frac{dv}{dx} \tag{5.1.13}$$

Thay các vi phân bằng các sai phân tương ứng, ta được giá trị gần đúng với sai số không đáng kể. Ta được:

$$\mu \frac{v}{\delta(y)} = \rho_d \delta(x) v \frac{v}{x} \tag{5.1.14}$$

Hay

$$\delta(x) \approx \sqrt{\frac{\mu x}{\rho_d v}} \quad (5.1.15)$$

Từ (5.1.15) ta thấy chiều dày của lớp biên phụ thuộc vào độ nhớt động lực học và khối lượng riêng của khí, và vào vận tốc của dòng chảy. Chú ý là $\delta(x)$ tăng theo tỉ lệ căn bậc hai của khoảng cách từ điểm đang xét đến điểm đầu $x = 0$. Chiều dày trung bình của lớp biên được cho bởi:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{L} \int_0^L \delta(x) dx = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\mu L}{\rho_d v}} \quad (5.1.16)$$

Từ (5.1.16) ta có thể tính được hệ số chuyển khối h_g khi chất phản ứng khuếch tán qua chiều dày trung bình của lớp biên tới bề mặt đế bán dẫn. Dòng khuếch tán của tạp chất từ pha khí qua lớp biên tới mặt đế có thể miêu tả bằng biểu thức:

$$J_1 = D_g \frac{dc}{dy} \approx \frac{D_g}{\bar{\delta}} (C_g - C_s) \quad (5.1.17)$$

trong đó D_g là hệ số khuếch tán của chất phản ứng trong pha khí. So sánh (5.1.17) và (5.1.5) ta nhận được:

$$h_g = \frac{D_g}{\bar{\delta}} = \frac{3}{2} D_g \sqrt{\frac{\rho_d v}{\mu L}} \quad (5.1.18)$$

Ví dụ: Tính hệ số chuyển khối h_g của quá trình epytaxi của Si ở nhiệt độ 1200°C . Biết hệ số khuếch tán của khí Si trong môi trường khí đã cho là $D_g = 25 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$; $\rho_d = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^3$; $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm.s}}$ (poise); vận tốc dòng chảy $v = 10 \text{cm/s}$ và chiều dài của tấm $L = 50 \text{cm}$. Thay các giá trị trên đây vào (5.1.18) ta được:

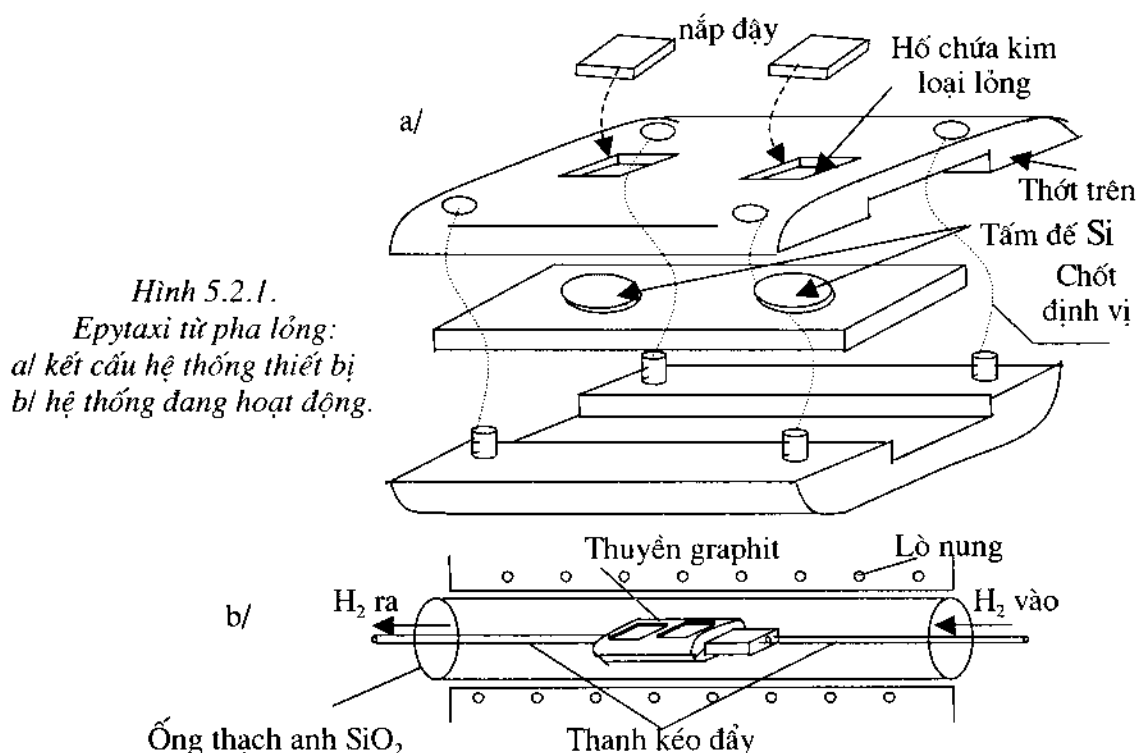
$$h_g = \frac{3}{2} \cdot 25 \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 50}} = 4,5 \text{cm/s}$$

Kết quả này phù hợp với các kết quả thực nghiệm.

§5.2. Epytaxi từ pha lỏng

Epytaxi từ pha lỏng là phương pháp tạo một màng mỏng trên một đế tinh thể nhờ kết tinh trực tiếp từ pha lỏng. Phương pháp này rất thường được dùng để tạo màng GaAs và các hợp chất của các nguyên tố thuộc nhóm III-V. Nó phù hợp với việc tạo được

những màng có chiều dày rất mỏng, cỡ $\geq 0,2\mu\text{m}$ nhờ tốc độ mọc rất thấp. Đặc biệt nó được áp dụng trong công nghệ chế tạo các mạch tổ hợp có cấu trúc nhiều lớp, đòi hỏi nồng độ tạp phải được kiểm soát một cách chính xác. Hình 5.2.1 mô tả sơ đồ hệ thống thiết bị tạo epytaxi từ pha lỏng.



Hệ thống thiết bị gồm có các bộ phận sau: Nửa trên của thuyền làm bằng graphit có độ sạch cao, trên đó người ta tạo ra một hoặc nhiều hốc nhỏ để chứa các dung dịch phản ứng. Phần dưới của thuyền cũng được làm bằng graphit có độ sạch cao. Ở các mặt đối diện của hai nửa thuyền, người ta tạo các rãnh trượt. Hai nửa thuyền được ghép cố định bằng các chốt định vị. Một thanh trượt được lồng vào khe trượt; mặt trên của nó có gắn các tấm đế bán dẫn cần tạo màng epytaxi. Thanh trượt có thể dịch chuyển dọc theo rãnh trượt để đưa các tấm bán dẫn vào đúng vị trí của một trong các hốc có chứa dung dịch phản ứng, hốc này được đặt ở nửa trên của thuyền. Các bộ phận này được lắp thành một khối và được đưa vào lò nung có khí H_2 bảo vệ, hình 5.2.1. Khi lò hoạt động thì hệ thống thuyền, khối graphit được duy trì ở nhiệt độ cần thiết để làm nóng chảy các chất phản ứng đựng trong các hốc. Các tấm đế bán dẫn đặt dưới các hốc được phủ đầy dung dịch lỏng. Sau đó nhiệt độ lò được giảm chậm để dung dịch lỏng kết tinh trên mặt đế. Khi màng epytaxi đạt được độ dày cần thiết thì người ta dịch chuyển thanh trượt để đưa các tấm đế bán dẫn đến hốc tiếp theo để kết tinh một lớp mới với dung dịch phản ứng khác. Cứ tiếp tục kéo thanh trượt qua từng cửa theo trình tự, người ta tạo được số lớp tùy ý với các hợp chất cho trước. Bằng cách này người ta có thể tạo được màng epytaxi có

cấu trúc nhiều lớp. Để khống chế chiều dày lớp epytaxi người ta chọn thành phần thích hợp và duy trì dung dịch ở nhiệt độ tương ứng với thành phần đã chọn (xem đường lỏng trên giản đồ pha, hình 4.3.1). Khi kim loại lỏng được làm nguội đến nhiệt độ thấp hơn đường lỏng thì xảy ra quá trình kết tinh. Nhờ duy trì nhiệt độ hợp kim lỏng ở trạng thái cân bằng mà ta nhận được thành phần mong muốn. Giả sử hợp kim lỏng có thành phần ban đầu C_m (tính theo trọng lượng) được làm nguội từ nhiệt độ T_a xuống T_b (đường lỏng hình 4.3.1). Ở nhiệt độ T_b , trọng lượng của pha lỏng là M_L và trọng lượng của pha rắn GaAs là M_s . Nồng độ tương ứng của pha lỏng là C_L và nồng độ tương ứng của pha rắn là C_s . Trọng lượng của GaAs trong pha lỏng và pha rắn tương ứng là $M_L C_L$ và $M_s C_s$. Vì trọng lượng tổng cộng của dung dịch lỏng ứng với thành phần hợp kim C_m là $(M_L + M_s) C_m$ nên ta có:

$$M_L C_L + M_s C_s = (M_L + M_s) C_m \quad (5.2.1)$$

hoặc

$$\frac{M_s}{M_L} = \frac{\text{Trọng lượng của GaAs ở } T_b}{\text{Trọng lượng của pha lỏng ở } T_b} = \frac{C_m - C_L}{C_s - C_m} = \frac{S}{L} \quad (5.2.2)$$

trong đó, S và L là chiều dài của hai đoạn thẳng đo được trên giản đồ pha. Theo quy tắc đòn bẩy ta xác định được trọng lượng hợp kim đã được kết tinh trong thời gian nhiệt độ giảm từ T_a xuống T_b là khoảng 10%.

Có hai cách duy trì nhiệt độ của pha lỏng trong quá trình hình thành màng epytaxi:

- *Một là làm nguội cân bằng.* Dung dịch lỏng có thành phần C_m được duy trì ở nhiệt độ ứng với đường lỏng T_a thì dung dịch bắt đầu bão hoà, hình 4.3.1. Để bán dẫn cũng duy trì ở nhiệt độ T_a và được đưa vào dung dịch bão hoà, cho nhiệt độ của hệ giảm một cách rất từ từ, khi dung dịch chuyển đến trạng thái quá bão hoà ta giữ cho nhiệt độ không đổi. Khi đó xảy ra quá trình kết tinh cân bằng, lớp màng GaAs sẽ được hình thành trên bề mặt đế. Quá trình hình thành lớp GaAs được duy trì cho đến khi đạt được chiều dày cho trước và người ta dịch chuyển đế ra khỏi hốc này đưa đến hốc tiếp theo rồi lặp lại quy trình này nhưng khống chế ở nhiệt độ thích hợp với vật liệu chứa trong hốc tương ứng.

- *Hai là làm nguội nhảy bậc.* Quá trình này khi nhiệt độ của pha lỏng giảm đến T_a , hình 4.3.1, dung dịch Gali bắt đầu xảy ra hiện tượng quá bão hoà, hợp chất GaAs rắn được tạo thành. Tiếp theo người ta giảm nhiệt độ đột ngột pha lỏng cùng với đế xuống khoảng $5 \div 20^\circ\text{C}$ và dừng lại ở nhiệt độ T_b . Ở nhiệt độ này dung dịch kim loại lỏng GaAs trở nên quá bão hoà. Một lớp màng GaAs bắt đầu được kết tinh trên mặt đế. Vì nhiệt độ T_b không đổi nên lượng GaAs trong dung dịch ngày càng nghèo khi duy trì thời

gian càng lâu, cho đến khi dung dịch trở về trạng thái cân bằng thì quá trình hình thành lớp epytaxi cũng kết thúc. Khoảng chênh lệch nhiệt độ $\Delta T = T_a - T_b$ được xác định sao cho khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng thì chiều dày lớp màng cũng vừa đạt được giá trị cho trước.

Sự phân bố hợp chất GaAs trong dung dịch Ga lỏng trong quá trình hình thành lớp epytaxi giống như sự kết tinh từ pha lỏng, hình 4.6.2. Nguyên tố As sẽ khuếch tán qua lớp biên có chiều dày δ để đến lớp epytaxi trên mặt đế. Độ lớn của nồng độ As tại $x=0$ là $C(0,t)$ phụ thuộc vào tốc độ mọc của lớp màng. Phương trình liên tục theo phương x có thể mô tả bằng phương trình khuếch tán:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.2.3)$$

trong đó D là hệ số khuếch tán của As trong dung dịch Ga. Gọi khối lượng dung dịch chuyển qua lớp biên giới để kết tủa trên một đơn vị diện tích mặt đế là M thì:

$$M = \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} dt \quad (5.2.4)$$

Chiều dày của lớp x_0 được xác định bởi:

$$x_0 = \frac{M}{C_s} \quad (5.2.5)$$

trong đó C_s là nồng độ của chất dung môi ở pha rắn ở trong lớp mỏng vừa được hình thành. Nếu gọi α là tốc độ nguội trong quá trình nguội cân bằng thì

$$C(0,t) = C_L - \alpha t \quad (5.2.6)$$

Điều kiện biên là $C(x,t) = C_L$, ở đây C_L là nồng độ dung môi tại $x = \delta$. Nghiệm của phương trình khuếch tán (5.2.3) ứng với các điều kiện biên là:

$$C(x,t) = C_L - 4\alpha t \int_x^\infty \int_y^\infty \operatorname{erfc}(\xi) d\xi dy \quad (5.2.7)$$

trong đó $\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, và erfc là hàm đối sai. Từ các phương trình (5.2.3) và (5.2.4) ta có:

$$x_0 = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{C_s} \right) \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{3/2} \quad (5.2.8)$$

Từ (5.2.7) ta thấy chiều dày của lớp epytaxi tăng theo $t^{1/2}$ và tốc độ mọc dx_0/dt cũng tăng theo $t^{1/2}$.

Đối với quá trình nguội nhảy bậc, hình 4.3.1, với các điều kiện biên là:

$$C(x,0) = C_L \quad (5.2.9a)$$

$$C(0,t) = C_L(0) \quad (5.2.9b)$$

thì nghiệm của phương trình (5.2.3) trong trường hợp này là:

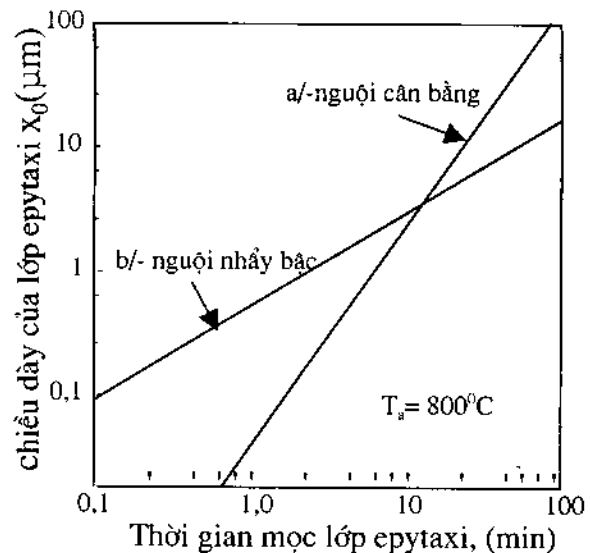
$$C - C_L(0) = [C_L - C_L(0)] \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5.2.10)$$

Ở đây erf. là hàm sai. Thay nghiệm này vào (5.2.4), (5.2.5) ta nhận được:

$$x_0 = \frac{2[C_L - C_L(0)]}{C_S} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5.2.11)$$

Ta thấy chiều dày của lớp epytaxi trong quá trình này tăng theo $t^{1/2}$ và vận tốc mọc tăng theo tỉ lệ $t^{1/2}$.

Hình 5.2.2. phụ thuộc chiều dày lớp epytaxi vào thời gian:
a/ nguội cân bằng;
b/ nguội nhảy bậc.



Có nghĩa là vận tốc giảm khi thời gian tăng. Kết quả của hai quá trình trên đây được minh hoạ trên hình 5.2.2.

Chú ý, sự phụ thuộc chiều dày lớp epytaxi vào thời gian hoàn toàn phù hợp với phương trình (5.2.8) đối với quá trình nguội cân bằng còn với phương trình (5.2.11) thì phù hợp với quá trình nguội nhảy bậc.

§5.3. Epytaxi bằng chùm phân tử (Molecular-Beam-Epytaxi MBE)

5.3.1. Ứng dụng thuyết động học các chất khí trong quá trình hình thành lớp epytaxi chùm phân tử

Vì phương pháp epytaxi bằng chùm phân tử được tiến hành trên cơ sở bốc hơi trong chân không cao nên chúng ta phải quan tâm đến thuyết động học của các chất khí trong hệ chân không cao. Như ta đã biết phương trình trạng thái của 1 mol khí lý tưởng:

$$PV = RT = NkT \quad (5.3.1)$$

trong đó:

P là áp suất, (Torr); (at) ;

V là thể tích của một mol khí;

R là hằng số khí $= 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Jun}}{\text{kmol.K}}$ hoặc $= 0,0848 \cdot \frac{\text{m}^3 \cdot \text{at}}{\text{kmol.K}}$;

(1at = 760mmHg = $1,013 \cdot 10^5 \text{N/m}^2$) ;

N là số Avogadro = $6,023 \cdot 10^{26}$ phân tử/kmol ;

T là nhiệt độ tuyệt đối ;

k là hằng số Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/k}$ hoặc $1,37 \cdot 10^{-22} \text{atm-cm}^2/\text{k}$).

Khi áp suất khí càng thấp thì khí thực càng gần giống khí lý tưởng. Phương trình (5.3.1) phù hợp với quá trình chân không, vì vậy ta có thể dùng phương trình này để tính mật độ phân tử n (số nguyên tử trong một đơn vị thể tích).

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = 9,65 \cdot 10^{18} \frac{P}{T} \text{ phân tử/cm}^3 \quad (5.3.2)$$

Khối lượng riêng của khí được tính bằng công thức:

$$\rho_d = \text{trọng lượng phân tử} \times \frac{P}{kT} \quad (5.3.3)$$

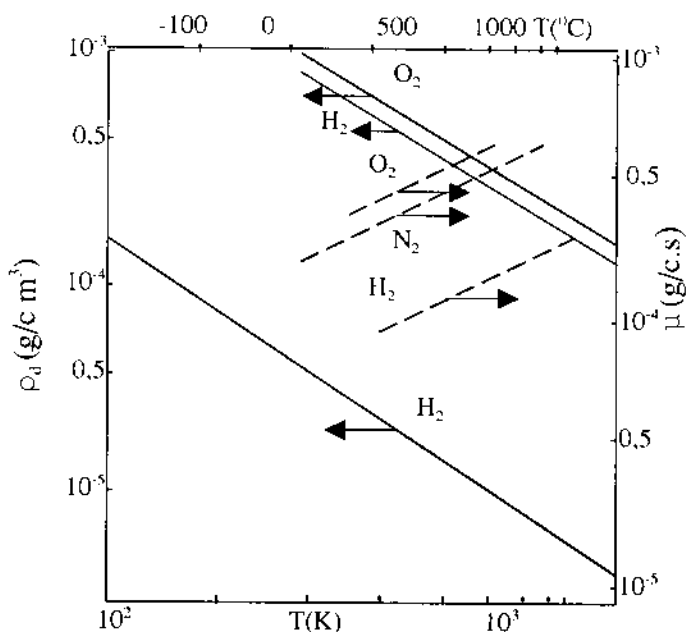
Khối lượng riêng của các khí O₂, N₂, H₂ phụ thuộc nhiệt độ được minh họa trên hình 5.3.1, ở đó ta thấy độ nhớt (thang trục bên phải) của 3 loại khí này cũng phụ thuộc nhiệt độ. Hệ số khuếch tán của các loại khí ở nhiệt độ phòng khoảng 1cm²/s và tăng theo sự tăng của nhiệt độ tuyệt đối xấp xỉ T², nhờ đó ta có thể xác định được hệ số chuyển

khối trong quá trình epitaxi pha hơi. Các phân tử khí chuyển động không ngừng và vận tốc chuyển động của chúng phụ thuộc vào nhiệt độ như mô tả trên hình 5.3.1. Sự phân bố vận tốc tuân theo định luật phân bố vận tốc Maxwell - Boltzmann, được gọi là hàm Maxwell - Boltzmann $f(v)$:

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (5.3.4)$$

trong đó m là khối lượng của phân tử. Phương trình này có nghĩa rằng, nếu có n phân tử trong thể tích thì có dn phân tử có vận tốc giữa v và $v + dv$.

Hình 5.3.1.
Trọng lượng riêng và độ nhớt của O_2 , N_2 , H_2 phụ thuộc nhiệt độ.



Vận tốc trung bình có thể xác định được từ phương trình dưới đây

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (5.3.5)$$

Trong kỹ thuật chân không người ta quan tâm đặc biệt đến thông số *tốc độ va chạm phân tử*, tức là trên đường đi của phân tử có bao nhiêu va chạm với các phân tử khác trên một đơn vị diện tích, trong một đơn vị thời gian. Để tính thông số này ta xét hàm $f(v)$ đối với vận tốc các phân tử theo phương x . Từ (5.3.4) ta có:

$$\frac{1}{n} \frac{dn_x}{dv_x} = f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \quad (5.3.6)$$

Tốc độ va chạm ϕ của các phân tử được cho bởi công thức:

$$\phi = \int_0^{\infty} v_x dn_x \quad (5.3.7)$$

Thay dn_x từ (5.3.6) vào (5.3.7) và tích phân ta được:

$$\phi = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (5.3.8)$$

Quan hệ giữa tốc độ va chạm và áp suất khí từ phương trình (5.3.2) sẽ là:

$$\phi = p(2\pi mkT)^{-1/2} = 3,51 \cdot 10^{22} \left(\frac{p}{\sqrt{\mu T}} \right) \quad (5.3.8a)$$

trong đó, p là áp suất (Torr), μ là trọng lượng mol phân tử. Ví dụ, khí O_2 ($\mu = 32$) ở nhiệt độ $T = 300K$, áp suất 10^{-6} Torr thì $\phi = 3,6 \cdot 10^{14}$ va chạm / $cm^2.s$.

Một thông số quan trọng khác mà trong kỹ thuật chân không quan tâm đến là quãng đường tự do trung bình. Đó là khoảng cách trung bình giữa hai lần va chạm liên tiếp của một phân tử với các phân tử khác. Giả sử một phân tử có đường kính d , vận tốc v , trong thời gian δt chuyển động được quãng đường $x = v \cdot \delta t$ nó sẽ va chạm với các phân tử khác ở bên trong hình trụ, còn các phân tử nằm ngoài hình trụ có đường kính $2d$ thì nó sẽ không va chạm mà chỉ lướt qua. Thể tích hình trụ đó là:

$$\delta V = \frac{\pi}{4} (2d)^2 (v \delta t) \quad (5.3.9)$$

Giả sử trong thể tích δV có mật độ phân tử n thì số phân tử có trong thể tích đó là $N_1 = n \delta V$. Từ đó thể tích bị chiếm của một phân tử là:

$$\frac{\delta V}{N_1} = \frac{\delta V}{n \delta V} = \frac{1}{n} cm^3$$

Rõ ràng nếu trong thể tích $\frac{1}{n}$ có chứa một phân tử thì chắc chắn sẽ xảy ra ít nhất là một va chạm. Nếu gọi thời gian giữa hai va chạm liên tiếp $\delta t = \tau$ thì từ (5.3.9) ta nhận được thể tích chiếm bởi một phân tử là:

$$\frac{1}{n} = \pi d^2 v \tau \quad (5.3.10)$$

và quãng đường tự do λ giữa hai va chạm được tính theo công thức:

$$\lambda = v\tau = \frac{1}{\pi n d^2} = \frac{kT}{\pi p d^2} \quad (5.3.11)$$

Khi tính toán chính xác người ta nhận được quãng đường tự do trung bình giữa hai lần va chạm liên tiếp là:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi p d^2} \quad (5.3.12)$$

hay:
$$\lambda = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{p(\text{Torr})} \text{ cm} \quad (5.3.13)$$

Đối với phân tử khí ($d = 3,7 \text{ \AA}$) ở nhiệt độ phòng, áp suất $p = 10^{-10} \text{ Torr}$ thì $\lambda = 500 \text{ km}$.

Ví dụ: Tìm thời gian cần thiết để hình thành một lớp đơn nguyên tử oxy ở các áp suất khác nhau: $p = 1; 10^{-6}$ và 10^{-10} Torr

Giải: Giả thiết là có N_s nguyên tử, đường kính hiệu dụng phân tử oxy là $3,64 \text{ \AA}$, số phân tử oxy trên một đơn vị diện tích là $8,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Thời gian cần thiết để tạo thành lớp đơn nguyên tử (phủ kín 100%) sẽ là:

$$t = \frac{N_s}{\phi} = \frac{N_s \sqrt{2\pi m k T}}{p}$$

Với:

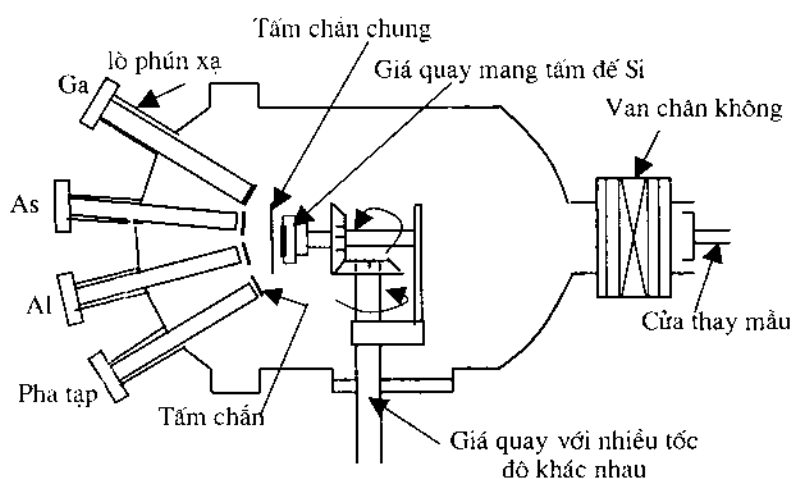
$$\begin{aligned} t &= 2,43 \cdot 10^{-6} \text{ s} \approx 2 \mu\text{s} \quad \text{ở } 1 \text{ Torr} \\ &= 2,43 \text{ s} \quad \text{ở } 10^{-6} \text{ Torr} \\ &= 6 \text{ h} \quad \text{ở } 10^{-10} \text{ Torr} \end{aligned}$$

Để tránh nhiễm bẩn trong quá trình epytaxi chùm phân tử người ta phải duy trì buồng bốc hơi ở độ chân không siêu cao, $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$.

5.3.2. Thiết bị công nghệ epytaxi bằng chùm phân tử (MBE)

Epytaxi bằng chùm phân tử là quá trình epytaxi được tạo thành bởi một hay nhiều chùm của nguyên tử hay phân tử đậu trên bề mặt tinh thể trong điều kiện chân không cực cao ($\sim 10^{-10} \text{ Torr}$). Phương pháp này cho phép kiểm soát cả hai thông số: là lượng pha tạp và thành phần hoá học của chúng. Các cấu trúc nhiều lớp đơn tinh với thông số chiều

đầy mỗi lớp cỡ nguyên tử, bắt buộc phải dùng phương pháp MBE này. Hệ thống thiết bị mô tả trên hình 5.3.2. Sơ đồ hệ thiết bị này thường được dùng để tạo màng epytaxi GaAs và các hợp chất thuộc nhóm III - V như là $Al_xGa_{1-x}As$. Các lò phún xạ được làm từ loại gốm nitơric - bo để chứa các chất phản ứng như: gali, asen và các chất pha tạp khác. Tất cả các lò phún xạ được đặt trong buồng chân không cực cao ($\sim 10^{-10}$ Torr). Nhiệt độ của mỗi lò phún xạ được điều chỉnh sao cho phù hợp với tốc độ bay hơi của từng chất phản ứng. Các đế bán dẫn được gá trên một đĩa quay liên tục nhằm đạt được độ đồng đều tuyệt đối của từng lớp epytaxi (với lượng pha tạp sai số $\pm 1\%$, chiều dày $\pm 0.5\%$).



Hình 5.3.2. Mô tả sơ đồ thiết bị epytaxi bằng chùm phân tử.

Khi thay đổi vật liệu bay hơi thì lò được đóng chặt để duy trì chân không cho đế. Để lớp GaAs có thể mọc được thì phải duy trì độ quá áp đối với As. Bởi vì, khi đó hệ số liên kết của gali với GaAs là bằng không, trừ khi trước đó đã có một lớp gali được phủ lên mặt đế. Trong hệ thiết bị tạo epytaxi bằng chùm phân tử đối với Si, người ta dùng súng điện tử để làm cho Si bay hơi cùng với một hoặc nhiều lò phún xạ để pha các tạp chất.

Để làm sạch bề mặt đế trước khi tiến hành epytaxi bằng chùm phân tử người ta dùng hai cách: một là nung đế ở nhiệt độ cao để phân huỷ các oxyt đã bám trên bề mặt, còn các chất hấp thụ khác hoặc bị bay hơi hoặc bị khuếch tán vào trong đế. Cách thứ hai là dùng các chùm ion năng lượng thấp của khí trơ để thổi sạch bề mặt sau đó ủ ở nhiệt độ thấp để tái hồi phục cấu trúc mạng lớp bề mặt.

Epytaxi bằng chùm phân tử được dùng rộng rãi hơn để pha tạp các loại tạp chất so với epytaxi từ pha hơi, vì có thể kiểm soát rất chính xác lượng pha tạp. Tuy nhiên, quá trình pha tạp giống như quá trình mọc từ pha hơi, đó là thông lượng hơi các nguyên tử tạp bay đến bề mặt đế đang phát triển sẽ được sắp xếp vào mạng tinh thể. Việc kiểm soát vì lượng tạp có thể được thực hiện bằng cách điều chỉnh thông lượng tạp tương ứng với

thông lượng các nguyên tử Si (nếu là màng epytaxi silic) hoặc các nguyên tử gali (nếu là màng epytaxi GaAs). Người ta cũng có thể được dùng để pha tạp cho màng epytaxi bằng cách dùng chùm ion năng lượng thấp đồng nhỏ để cấy tạp.

Nhiệt độ đế trong công nghệ epytaxi chùm phân tử được duy trì trong khoảng từ $400 \div 900^{\circ}\text{C}$; tốc độ mọc duy trì ở $0,001 \div 0,3\mu\text{m/phút}$. Ở điều kiện nhiệt độ và tốc độ mọc này trong các công nghệ tạo lớp epytaxi từ pha hơi hoặc từ pha lỏng là không thể thực hiện được. Epytaxi bằng chùm phân tử đã chế tạo được nhiều cấu trúc mới, như là tạo ra các siêu mạng (superlattice) gồm nhiều lớp khác nhau, cực mỏng, xen kẽ có chu kỳ bé hơn khoảng cách tự do trung bình điện tử (ví dụ, đối với hợp chất $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ có chiều dày bé hơn hoặc bằng $100\text{\AA}$) hoặc tạo ra lớp tiếp xúc dị thể trong công nghệ MESFET.

Bài tập: Tính tốc độ mọc lớp epytaxi chùm phân tử thực hiện trong lò phún xạ đối với GaAs ở nhiệt độ 900°C . Giả thiết rằng diện tích cửa sổ $A = 5\text{cm}^2$, khoảng cách giữa đỉnh lò và đế GaAs, $L = 10\text{cm}$.

Giải: Như ta đã biết khi nung GaAs thì As bị bay hơi trước làm cho dung dịch giàu gali, vì vậy ta chỉ quan tâm đến áp suất đã được chỉ ra trên hình 4.3.2 phân giàu gali. Ở nhiệt độ 900°C ta nhận được áp suất $p = 5,5 \cdot 10^{-7}\text{at}$ ($4,2 \cdot 10^{-4}\text{ Torr}$) đối với gali, và $p = 1,1 \cdot 10^{-5}\text{at}$ ($8,31 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$) đối với asen (As_2). Tốc độ bay đến có thể nhận được từ tốc độ va chạm, (phương trình 5.3.8a) và nhân thêm với thừa số $A/\pi L^2$.

$$\text{Tốc độ bay đến} = 3,51 \cdot 10^{22} \left(\frac{P_{\text{torr}}}{\sqrt{MT}} \right) \cdot \left(\frac{A}{\pi L^2} \right) \text{ phân tử/cm}^2\text{s}$$

Trọng lượng phân tử M là 69,72 đối với Ga và $74,92 \times 2$ đối với As_2 . Thay các giá trị p , M và $T(1173\text{ K})$ vào phương trình này ta được:

$$\begin{aligned} \text{Tốc độ bay đến} &= 8,2 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2\text{s đối với Ga} \\ &= 1,1 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2\text{s đối với As}_2. \end{aligned}$$

Tốc độ mọc của GaAs được chi phối bởi tốc độ bay đến của gali. Từ mật độ bề mặt của nguyên tử gali khoảng $6 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-2}$ và chiều dày trung bình của lớp đơn nguyên tử là $2,8\text{\AA}$. Tốc độ mọc sẽ là:

$$\frac{8,2 \cdot 10^{14} \times 2,8}{6 \cdot 10^{14}} \approx 3,8\text{\AA/s} = 230\text{\AA/phút}$$

Từ đó ta có nhận xét tốc độ mọc này tương đối thấp so với tốc độ mọc trong phương pháp epytaxi từ pha hơi.

VẬT LIỆU GỐM VÀ VÔ ĐỊNH HÌNH

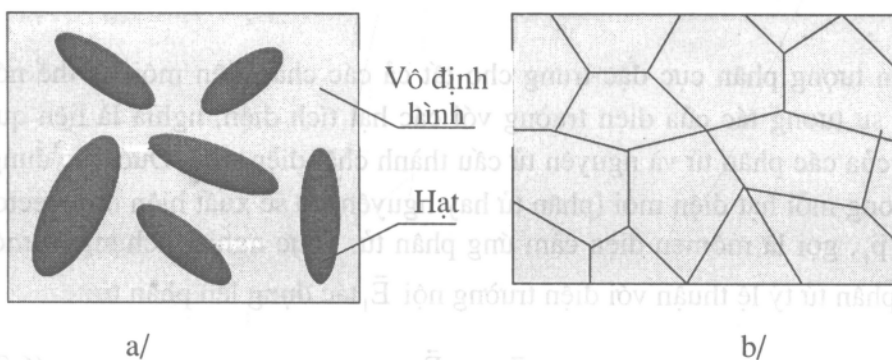
Chương 6

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU GỐM

§6.1. Một số khái niệm mở đầu

Danh từ “gốm” nguyên thủy được dịch từ chữ Hylạp: “keramikos”, nghĩa là vật liệu “nung”, các tính chất cần thiết của vật liệu đạt được sau khi xử lý ở nhiệt độ cao, gọi là “thiêu kết”. Tuy nhiên, công nghệ gốm ngày nay đã rất phát triển, người ta đã mở rộng khái niệm vật liệu gốm đối với cả các vật liệu không phải qua công đoạn “nung”.

Xét về mặt cấu trúc vĩ mô, vật liệu gốm là “cuội kết” của các hạt đơn tinh thể sắp xếp hỗn loạn trong pha vô định hình, hình 6.1.1a, hoặc cuội kết kiểu đa tinh thể, hình 6.1.1b. Cách đây 50-60 năm, vật liệu gốm chủ yếu là các loại gốm cổ truyền, trong đó nguyên liệu chính ban đầu là đất sét, đó là các đồ gốm sứ mỹ nghệ, sành, gạch ngói v.v...



Hình 6.1.1. Cấu trúc vĩ mô của vật liệu gốm.

Ngày nay công nghệ vật liệu gốm phát triển rất nhanh và khái niệm về vật liệu gốm cũng được mở rộng rất nhiều. Căn cứ vào khả năng ứng dụng mà người ta phân loại gốm thành những nhóm sau:

- Thuỷ tinh, gốm thuỷ tinh;
- Ximăng, bột mài (chúng ta không xét);
- Sản phẩm đất sét: các loại gốm truyền thống như gạch ngói, đồ sành sứ, sứ mỹ nghệ...
- Gạch chịu lửa: sét chịu nhiệt, silica, gạch chịu tải trọng và chịu nhiệt, gạch đặc biệt...
- Các loại gốm kỹ thuật: Gốm áp điện, gốm fero-điện, gốm tụ, gốm cách điện, gốm ferit, gốm bán dẫn, gốm siêu dẫn v.v...

Vật liệu gốm là một lớp thuộc vật liệu điện môi. Vì thế nên chúng ta cũng cần nhắc lại một số khái niệm về các tính chất tổng quát của điện môi.

§6.2. Những tính chất cơ bản của vật liệu điện môi

6.2.1. Sự phân cực điện môi

Tất cả các vật liệu điện môi khi đặt vào trong điện trường ngoài thì chúng sẽ bị phân cực, nghĩa là trong điện môi xuất hiện vector phân cực $\vec{P}$ tỷ lệ thuận với điện trường ngoài $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (6.2.1)$$

trong đó $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ là hằng số điện môi của chân không; χ là độ cảm điện môi tỷ đối.

Hiện tượng phân cực đặc trưng cho tất cả các chất điện môi, vì thế nó phải liên quan đến sự tương tác của điện trường với các hạt tích điện, nghĩa là liên quan đến sự phân cực của các phân tử và nguyên tử cấu thành chất điện môi. Dưới tác dụng của điện trường, trong mỗi hạt điện môi (phân tử hay nguyên tử) sẽ xuất hiện một vector phân cực cảm ứng $\vec{p}_i$, gọi là mômen điện cảm ứng phân tử. Thực nghiệm chứng tỏ mômen điện cảm ứng phân tử tỷ lệ thuận với điện trường nội $\vec{E}_i$ tác dụng lên phân tử:

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_i, \quad (6.2.1a)$$

trong đó α là hệ số phân cực phân tử, (đơn vị là F.m^2). Khi đó vector phân cực $\vec{P}$ tại mỗi điểm trong chất điện môi được xác định bằng công thức

$$\vec{P} = \sum_{\delta V} \vec{p}_i, \quad (6.2.2)$$

trong đó: $\sum \vec{p}_i$ là tổng hợp các mômen điện phân tử cảm ứng trong thể tích δV quanh điểm đang xét.

1/ Các hạt liên kết đàn hồi và các hạt liên kết yếu

Để phân loại các dạng phân cực ta để ý đến đặc tính của các hạt điện môi trong điện trường. Tất cả các hạt điện môi có khả năng dịch chuyển hay đổi hướng dưới tác dụng của điện trường ngoài có thể chia ra làm hai nhóm: các hạt liên kết mạnh (hay còn gọi là liên kết đàn hồi) và các hạt liên kết yếu.

Đối với các hạt liên kết mạnh, lực đàn hồi sẽ cản trở sự dịch chuyển của chúng. Các hạt liên kết đàn hồi dao động nhiệt quanh vị trí cân bằng, dưới tác dụng của điện trường các hạt sẽ dịch khỏi vị trí cân bằng một khoảng rất nhỏ và điều này dẫn đến sự phân cực điện môi. Ví dụ: Lực đàn hồi hay nói đúng hơn là lực giả đàn hồi sẽ liên kết vỏ electron và hạt nhân trong các nguyên tử; liên kết các nguyên tử trong phân tử; liên kết các ion dương và các ion âm trong tinh thể ion; liên kết các phân tử trong chất rắn v.v...

Khác với các hạt liên kết mạnh, các hạt liên kết yếu có nhiều vị trí cân bằng (ít nhất là hai) khi không có điện trường ngoài, do tác dụng của chuyển động nhiệt chúng nhảy từ vị trí cân bằng này sang vị trí cân bằng khác, và vì vậy chúng chiếm các vị trí cân bằng với xác suất như nhau. Bây giờ nếu ta đặt chúng vào điện trường ngoài, năng lượng của các hạt ở các trạng thái cân bằng sẽ thay đổi, do đó xác suất để hạt chiếm các vị trí cân bằng cũng thay đổi. Kết quả là các hạt điện tích dương sẽ dịch chuyển so với các hạt điện tích âm (một khoảng dài hơn khi dịch đàn hồi). Sự phân bố của các hạt bây giờ sẽ bất đối xứng, nghĩa là điện môi bị phân cực. Chuyển động nhiệt một mặt có tác dụng đẩy có hướng các hạt trong điện trường và mặt khác cũng có tác dụng đưa các hạt về phân bố hỗn loạn khi bỏ điện trường ngoài. Như vậy chuyển động nhiệt không chỉ “giúp” mà còn “cản trở” quá trình dịch chuyển hay quay các hạt trong điện trường.

Với hình ảnh như trên người ta chia ra hai loại phân cực: phân cực đàn hồi liên quan đến các hạt liên kết mạnh và phân cực hồi phục liên quan đến các hạt liên kết yếu.

2/ Các cơ chế phân cực

a/ Các dạng phân cực đàn hồi

***Phân cực đàn hồi electron:** đó là hiện tượng dịch vỏ electron của nguyên tử so với hạt nhân (coi là đứng yên) khi đặt nguyên tử vào điện trường ngoài, hình 6.2.2a. Phân cực đàn hồi electron tồn tại trong tất cả các chất điện môi ở mọi trạng thái vật chất. Vì khối lượng của electron rất nhỏ nên loại phân cực này được thiết lập trong thời gian rất ngắn, cỡ $10^{-15} \div 10^{-16}$ s.

Hệ số phân cực đàn hồi electron α_e có thể tính được một cách dễ dàng trên quan điểm cơ học cổ điển, kết quả thu được:

$$\alpha_e = \frac{e^2}{m\omega_0^2}, \quad (6.2.3)$$

trong đó e , m là điện tích và khối lượng của electron; ω_0 là tần số dao động của electron trong nguyên tử. Nếu điện trường tác dụng biến thiên theo thời gian theo quy luật $E=E_0\exp(i\omega t)$ (trong đó i là số ảo) thì α_e cũng sẽ phụ thuộc vào tần số của điện trường ngoài tác dụng. Khi đó α_e được tính theo công thức:

$$\alpha_e = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (6.2.4)$$

Như vậy hệ số phân cực có đặc trưng cộng hưởng.

***Phân cực nguyên tử:** Phân cực nguyên tử được hình thành do sự xô dịch các nguyên tử của phân tử trong điện trường, hình 6.2.2b. Nguyên nhân: khi tạo thành phân tử từ các nguyên tử riêng biệt sẽ xảy ra quá trình phân bố lại các electron giữa các nguyên tử trong phân tử. Một số electron chuyển từ nguyên tử này sang nguyên tử khác, vì thế một số nguyên tử trong phân tử sẽ tích điện dương hơn và số nguyên tử còn lại sẽ tích điện âm hơn. Khi đặt trong điện trường các nguyên tử sẽ xô dịch so với nhau trong phân tử, nghĩa là xuất hiện mômen điện cảm ứng.

***Phân cực đàn hồi ion:** là trường hợp riêng của phân cực đàn hồi nguyên tử. Loại phân cực này tồn tại ở các tinh thể ion như muối ăn. Khi đặt các tinh thể ion vào trong điện trường ngoài, các ion âm và dương sẽ xô dịch khỏi vị trí cân bằng hình 6.2.2b, làm cho điện môi bị phân cực. Thời gian thiết lập độ phân cực lớn hơn so với phân cực đàn hồi electron, cỡ $10^{-13} \div 10^{-14}$ s.

Hệ số phân cực đàn hồi ion α_i cũng có thể tính tương tự như phân cực đàn hồi electron. Xét trường hợp tinh thể ion điển hình là muối ăn NaCl, gồm hai loại ion Na^+ khối lượng m_1 , điện tích $+e$ và ion Cl^- khối lượng m_2 , điện tích $-e$, hệ số phân cực nguyên tử α_i được tính bằng công thức:

$$\alpha_i = \frac{e^2}{\omega_0^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}. \quad (6.2.5)$$

Phân cực đàn hồi ion thường tồn tại ở những điện môi không cực tính có liên kết ion giữa các nguyên tử. Ở các điện môi này ta thấy có sự tán sắc hằng số điện môi và hấp thụ cộng hưởng trong vùng phổ hồng ngoại (tần số $\nu \sim 10^{12} \div 10^{14}$ Hz).



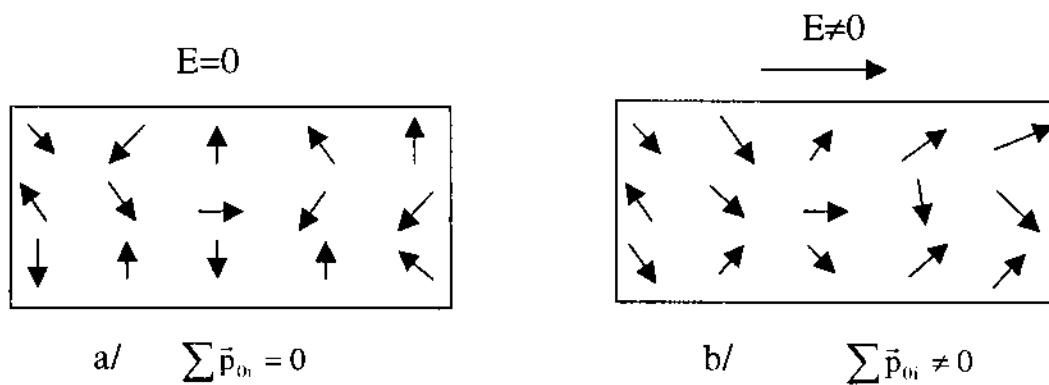
Hình 6.2.2. Vài dạng phân cực đàn hồi

- a) phân cực đàn hồi electron;
b) phân cực đàn hồi nguyên tử và ion.

b/ Các dạng phân cực hồi phục

Tuỳ theo khoảng cách dịch chuyển và loại hạt hồi phục mà người ta chia chúng ra một số loại sau:

**Phân cực hồi phục lưỡng cực (còn gọi là phân cực định hướng)*. Một số điện môi có chứa các phân tử có cực tính, nghĩa là các phân tử có sẵn mômen lưỡng cực điện $\vec{p}_0$, gọi là lưỡng cực điện phân tử. Trong tinh thể, mỗi mômen có hai hoặc nhiều trạng thái cân bằng. Khi điện trường ngoài bằng không, các mômen này định hướng một cách hỗn loạn trong tinh thể nên tổng hợp các mômen điện này bằng không, hình 6.2.3a. Nếu ta đặt tinh thể vào điện trường ngoài thì các mômen điện sẽ định hướng lại ưu tiên theo hướng điện trường làm cho điện môi bị phân cực, hình 6.2.3b. Thời gian thiết lập cỡ $10^{-2} \div 10^{-10} \text{s}$.



Hình 6.2.3. Phân cực định hướng lưỡng cực.

Debye là người đầu tiên nghiên cứu loại phân cực này và đã giải thích tại sao nước đá và một số chất lỏng lại có hằng số điện môi lớn. Dựa trên lý thuyết xác suất và hàm phân bố Boltzmann, Ông đã tính được hệ số phân cực phân tử α_{db} (phân cực định hướng):

$$\alpha_{dh} = \frac{p_o^2}{3kT} \quad (6.2.6)$$

trong đó k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối.

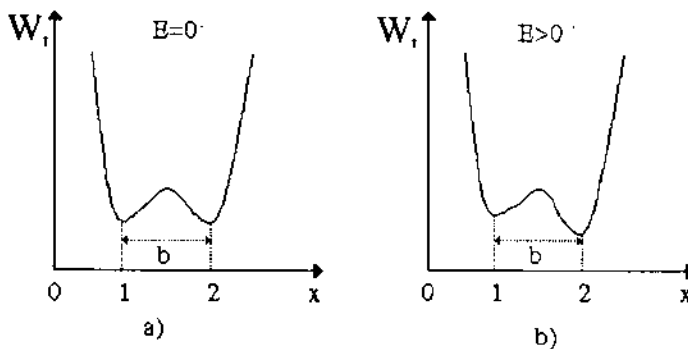
Khác với các biểu thức của α_c và α_i , hệ số α_{dh} phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng thì α_{dh} giảm, nghĩa là chuyển động nhiệt hỗn loạn của phân tử sẽ cản trở các mômen điện định hướng theo điện trường ngoài. Ở nhiệt độ phòng giá trị của α_{dh} cùng bậc với α_c và α_i .

**Phân cực hồi phục ion:* Các ion liên kết yếu có một số vị trí cân bằng trong mạng tinh thể, dưới tác dụng của chuyển động nhiệt nó có thể nhảy từ vị trí cân bằng này sang vị trí cân bằng khác, xác suất chiếm các vị trí cân bằng là như nhau. Khi đặt tinh thể vào điện trường ngoài sẽ tạo hướng ưu tiên trong quá trình nhảy nhiệt hỗn loạn của các ion liên kết yếu, xác suất chiếm các vị trí cân bằng sẽ thay đổi làm trọng tâm của ion bị xô dịch một khoảng rất nhỏ theo hướng tác dụng của điện trường. Ở trạng thái dừng, trong điện môi sẽ xuất hiện vectơ phân cực. Dạng phân cực này phụ thuộc vào chuyển động nhiệt của các ion nên còn gọi là phân cực ion nhiệt.

Để tính hệ số phân cực ion nhiệt, người ta thường giả thiết rằng các ion liên kết yếu có hai vị trí cân bằng ứng với hai hố thế 1 và 2 có cùng thế năng hình 6.2.4a.

Khi đặt tinh thể vào điện trường ngoài như hình 6.2.4b, hố thế 1 dâng lên, hố thế 2 giảm xuống (giả sử ion nhiệt là ion dương), xác suất ion nhiệt vượt từ vị trí 1 sang vị trí 2 sẽ tăng lên còn theo chiều ngược lại từ 2 sang 1 sẽ giảm. Kết quả là trọng tâm của ion sẽ bị dịch khỏi vị trí cân bằng động ban đầu. Dựa vào mô hình trên có thể tính được hệ số phân cực hồi phục ion nhiệt, và kết quả thu được:

$$\alpha_{inh} = \frac{q^2 b^2}{12kT} \quad (6.2.7)$$



Hình 6.2.4. Mô hình hai hố thế để tính hệ số phân cực ion nhiệt
a/ khi $E=0$, b/ khi $E \neq 0$.

trong đó q là điện tích của ion; b là khoảng cách giữa hai hố thế 1 và 2; k là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối.

Ta nhận thấy nhiệt độ càng cao thì α_{inh} càng giảm bởi vì khi nhiệt độ tăng thì chuyển động nhiệt của ion càng mạnh, làm cản trở chuyển động trật tự của nó. Loại phân cực này thường thấy ở điện môi vô định hình (thủy tinh) và điện môi vô cơ đa tinh thể (gốm sứ). Ở điện môi tinh khiết thì loại phân cực này không xảy ra.

**Phân cực giữa các lớp:* Phân cực này thấy ở các điện môi không đồng nhất. Nguyên nhân là độ dẫn và hằng số điện môi không đồng nhất ở các phần riêng biệt (các hạt hay các cấu tử). Trong các điện môi như vậy, khi đặt vào điện trường ngoài, trên biên các cấu tử khác nhau sẽ tích điện, nó tương ứng với sự thiết lập độ phân cực. Phân cực giữa các lớp thuộc về dạng phân cực hồi phục vì quá trình thiết lập phụ thuộc vào thời gian theo qui luật hàm mũ. Phân cực này không bao gồm quá trình quay lưỡng cực điện cũng như quá trình dịch chuyển các hạt liên kết yếu.

Phân cực giữa các lớp phụ thuộc rất mạnh vào hình dạng, mật độ và các đặc trưng riêng của các cấu tử. Nói chung nghiên cứu dạng phân cực này rất phức tạp.

**Phân cực cao von:* Đây là quá trình dịch vĩ mô các hạt tích điện trong điện môi dưới tác dụng của điện trường mạnh. Kết quả là các ion và các electron sẽ tạo thành các điện tích không gian dương ở catốt, âm ở anốt. Nó tạo thành điện trường ngược với điện trường ngoài. Bề ngoài nó cũng tương đương với phân cực.

Quá trình thiết lập phân cực cao von mang tính chất hồi phục, thời gian thiết lập phân cực lớn cỡ hàng giây, phút thậm chí hàng giờ. Sau khi bỏ điện trường ngoài, các điện tích không gian phân tán dần dưới tác dụng của trường nội, phân cực biến mất sau một thời gian dài. Phân cực này có thể thấy ở nhiều tinh thể điện môi.

Chú ý: về hình thức, hiện tượng phân cực điện môi giống như hiện tượng điện hưởng xảy ra khi đặt kim loại vào trong điện trường, chúng đều do sự dịch chuyển các điện tích trong không gian dưới tác dụng của điện trường. Tuy nhiên, về bản chất hai hiện tượng này rất khác nhau:

+Trong hiện tượng phân cực các điện tích xuất hiện trên mặt điện môi là các điện tích liên kết, nói chung chúng chỉ xê dịch một khoảng rất nhỏ, không vượt ra khỏi nguyên tử (xê dịch vĩ mô). Trong khi đó các điện tích xuất hiện trên mặt kim loại ở hiện tượng điện hưởng là các điện tích tự do, chúng xê dịch trên khoảng không gian lớn chiếm toàn vật dẫn (xê dịch vĩ mô).

+Phân cực xảy ra đối với tất cả các điện tích trong phân tử , nguyên tử (có tính chất tập thể), còn trong hiện tượng điện hướng chỉ có một số ít các electron tự do tham gia (mang tính chất cá thể).

3/ Trường vĩ mô trong chất điện môi

Trong các điện môi đồng tính đẳng hướng (tuyến tính), vectơ phân cực $\vec{P}$ tỷ lệ thuận với cường độ điện trường:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (6.2.8)$$

nghĩa là $\vec{P}$ và $\vec{E}$ trùng nhau và χ là đại lượng vô hướng. Nhưng trong điện môi dị hướng thì $\vec{P}$ và $\vec{E}$ không trùng nhau và χ sẽ là tensor bậc hai, nghĩa là:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (6.2.9)$$

trong đó χ_{ij} là tensor độ cảm điện môi.

Ngoài ra còn có đại lượng đặc trưng nữa là vectơ điện cảm hay còn gọi là điện dịch $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (6.2.10)$$

Mặt khác, theo định nghĩa:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (6.2.11)$$

ta suy ra

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (6.2.12)$$

Trong điện môi bất đẳng hướng ta có:

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j = \epsilon_0 E_i + \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (6.2.13)$$

ϵ_{ij} là tensor hằng số điện môi và được xác định bằng:

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \chi_{ij} \quad (6.2.14)$$

Từ các phương trình trên ta có thể thu được:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (6.2.15)$$

Mối liên hệ giữa hằng số điện môi ϵ và hệ số phân cực phân tử α được biểu diễn qua phương trình Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \quad (6.2.16)$$

trong đó n là mật độ phân tử. Nhờ phương trình này ta có thể xác định được hệ số phân cực phân tử và mômen lưỡng cực điện phân tử của một số chất.

6.2.2. Tính cách điện của điện môi đối với dòng điện không đổi

Điện môi hoàn toàn sạch và hoàn hảo là chất cách điện hoàn toàn, nghĩa là dòng điện $I_d = 0$. Tuy nhiên trên thực tế không có điện môi sạch và hoàn hảo lý tưởng nên $I_d \neq 0$. Dòng dò bao gồm dòng dò khối I và dòng dò bề mặt I_s : $I_d = I + I_s$, hình 6.2.5a.

-Điện trở khối:

$$R = U/I = \rho \frac{l}{S} \quad (6.2.17)$$

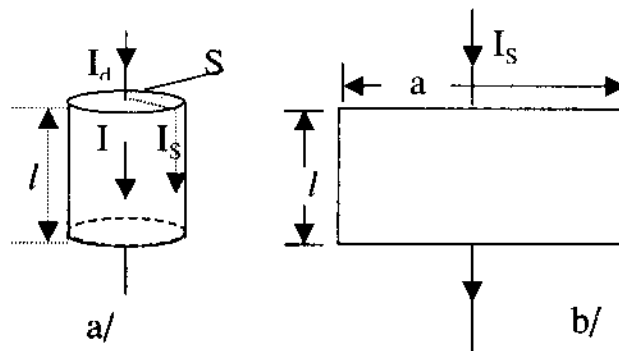
trong đó: ρ là điện trở suất khối (Ωm); S là diện tích diện cực; l là chiều dài của mẫu.

-Điện trở bề mặt:

$$R_s = U/I_s$$

Ta nhận thấy R_s tỷ lệ với (l/a) , a và l là cạnh của bề mặt hình chữ nhật mà dòng điện chạy qua, hình 6.2.5b:

$$R_s = \left(\rho_s \cdot \frac{l}{a} \right) \quad (6.2.18)$$



Hình 6.2.5. Mô hình tính điện trở cách điện.

-Điện trở của điện môi thường rất lớn nên khi chế tạo mẫu đo cũng như xây dựng phép đo điện trở cần phải chú ý trừ khử dòng dò trên bề mặt mẫu cũng như trong mạch điện (xem chương 10).

6.2.3. Tổn hao điện môi

Khi đặt điện môi trong điện trường xoay chiều sẽ có dòng điện xoay chiều chạy qua chất điện môi. Ở điện môi lý tưởng, dòng điện sẽ vượt điện áp một góc là $\pi/2$, khi đó chỉ có dòng hư kháng I_x , còn dòng thực hiệu I_a bằng không. Tuy nhiên đối với điện môi thực, dòng điện I chỉ vượt điện áp một góc $\varphi < \pi/2$ hình 6.2.6. Góc δ là góc phụ với góc φ , góc δ gọi là góc hao, còn $\text{tg}\delta$ đặc trưng cho sự phân tán năng lượng trong điện môi, nên $\text{tg}\delta = \frac{I_x}{I_a}$ gọi là tang góc hao. Công suất tổn hao sẽ là:

$$W = UI_a = UI_x \text{tg}\delta \quad (6.2.19)$$

Để nghiên cứu tổn hao người ta thường dùng các sơ đồ tương đương, có thể từ đơn giản đến phức tạp. Ở đây sẽ dẫn ra hai loại sơ đồ tương đương đơn giản và phổ biến.

*Sơ đồ tương đương song song của tụ đối với dòng xoay chiều được chỉ ra trên hình 6.2.7. Đối với mạch song song ta có:

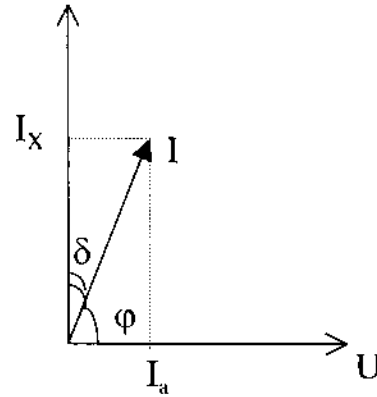
$$I_a = I_R = \frac{U}{R_p} \quad (6.2.20)$$

$$I_x = I_C = \omega C_p U \quad (6.2.21)$$

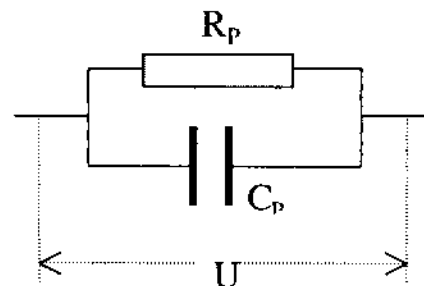
do đó:

$$\text{tg}\delta = \frac{I_x}{I_a} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (6.2.22)$$

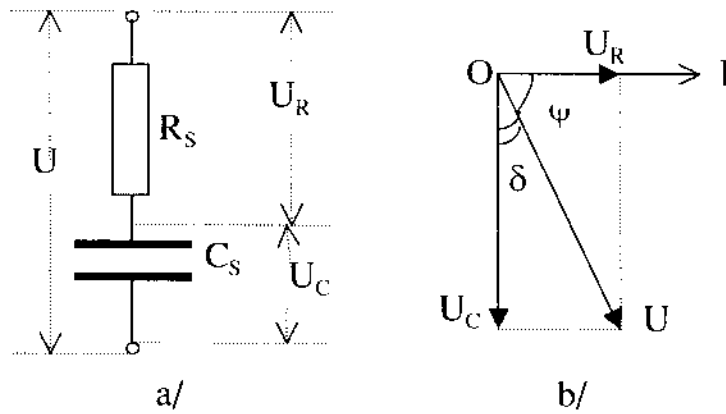
*Sơ đồ tương đương nối tiếp của tụ đối với dòng xoay chiều được chỉ ra trên hình 6.2.8. Khi đó ta có:



Hình 6.2.6. Biểu đồ dòng điện trong điện môi có tổn hao.



Hình 6.2.7. Sơ đồ tương đương song song.



Hình 6.2.8. a/ Sơ đồ tương đương nối tiếp và b/ giản đồ vectơ.

$$U_R = R_s I \quad (6.2.23)$$

$$U_C = \frac{I}{\omega C_s} \quad (6.2.24)$$

và do đó:

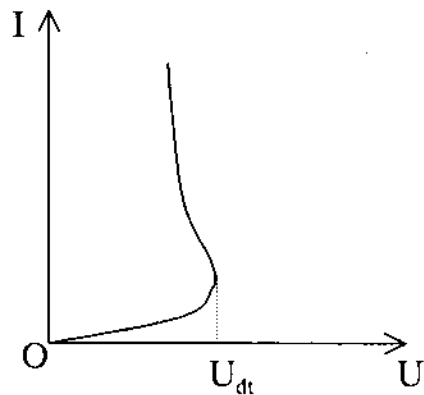
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{U_R}{U_C} = \omega C_s R_s \quad (6.2.25)$$

Đối với cùng một tụ và ở cùng một tần số ω thì:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p} = \omega C_s R_s \quad (6.2.26)$$

Ở những tụ có tổn hao không lớn thì C_p và C_s không khác nhau nhiều, còn ở những tụ có tổn hao nhỏ thì có thể coi $C_p \approx C_s$ và $R_p \gg R_s$.

Nguyên nhân gây ra tổn hao điện môi: trong điện trường xoay chiều sẽ có sự chậm pha của các dạng phân cực so với điện áp đặt vào, do đó R_p hoàn toàn khác với điện trở cách điện R trong dòng điện một chiều.



Hình 6.2.9. Đặc trưng Von-Ampe.

Đại lượng $Q = 1/\text{tg}\delta$ gọi là hệ số phẩm chất điện, có thể đo bằng Q-mét.

6.2.4. Đánh thủng điện môi

Nếu ta tăng điện áp đặt vào điện môi thì cuối cùng điện môi sẽ bị đánh thủng, dòng điện qua chất điện môi sẽ rất lớn, gây ra đoản mạch và điện môi bị phá huỷ. Đặc trưng Von-Ampe được biểu diễn trên hình 6.2.9. Tại điểm đánh thủng ta có:

$$\frac{dI}{dU} \rightarrow \infty \quad (6.2.27)$$

Điện áp cực đại dẫn đến hiện tượng đánh thủng điện môi gọi là điện áp đánh thủng U_{dt} .

Rõ ràng là U_{dt} tăng khi bề dày của lớp điện môi tăng lên, điện trường cực đại ứng với U_{dt} gọi là “độ bền điện” E_{dt} :

$$E_{dt} = U_{dt}/d \quad (6.2.28)$$

Thông thường điện môi làm việc ở điện trường E_v nhỏ hơn nhiều so với E_{dt} và tỷ số E_{dt}/E_v gọi là “hệ số an toàn điện”.

Các cơ chế đánh thủng điện môi: ở các điện môi rắn có ba cơ chế đánh thủng chính:

***Đánh thủng điện:** đó là sự phá huỷ trực tiếp điện môi do lực điện trường, các quá trình khác (nóng, phản ứng hoá học v. v..) sẽ không kể đến trong cơ chế này. Đánh thủng điện xảy ra do các electron bị bứt ra khỏi nguyên tử trong điện trường mạnh và dẫn đến quá trình tăng thác lũ các hạt tải trong điện môi. Vì vậy người ta còn gọi đánh thủng loại này là đánh thủng electron. Quá trình đánh thủng điện có những đặc trưng sau:

- Thời gian phát triển đánh thủng rất nhỏ ($\sim 1\mu s$ và nhỏ hơn). Nếu đánh thủng điện không xảy ra ngay sau khi đặt điện trường thì sẽ không xảy ra về sau.

- Độ bền điện ít phụ thuộc vào tần số, nhiệt độ và ít chịu ảnh hưởng của kích thước điện môi và điện cực.

***Đánh thủng nhiệt-điện:** Khi điện môi đặt trong điện trường, do có tổn hao nên dẫn dẫn điện môi bị nóng lên. Nhưng nhiệt độ của điện môi tăng lên lại làm tăng tổn hao. Nếu điện áp còn nhỏ thì cuối cùng sẽ thiết lập sự cân bằng nhiệt, nghĩa là nhiệt lượng sinh ra trong điện môi bằng nhiệt lượng tỏa ra từ điện môi vào môi trường. Nếu ta

tăng điện áp lên nữa sẽ có thể xảy ra quá trình đánh thủng nhiệt-điện do các nguyên nhân sau:

- Do sự phá huỷ cân bằng nhiệt, điện môi nóng lên đến mức làm giảm mạnh khả năng cách điện và điện môi bị đánh thủng. Đây là đánh thủng nhiệt-điện loại I.

- Do điện môi bị phá huỷ nhiệt ở điện áp mà sự cân bằng nhiệt vẫn được đảm bảo. Đây là đánh thủng nhiệt-điện loại II.

- Vì điện trường bị biến dạng do các lớp ở phía trong nóng lên. Khi đó điện áp ở các lớp gần điện cực đạt đến giá trị điện áp đánh thủng. Đây là đánh thủng nhiệt-điện loại III. Trong thực tế đa phần xảy ra quá trình đánh thủng nhiệt-điện loại I và đây cũng là quá trình được giải thích cặn kẽ hơn cả.

**Đánh thủng điện-hoá:* Quá trình đánh thủng phát triển chậm do thay đổi tính chất hoá học trong chất điện môi dưới tác dụng của điện trường. Loại đánh thủng này rất quan trọng trong kỹ thuật cao thế, đặc biệt đối với tụ cao thế có giấy tẩm cách điện.

S6.3. Cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu gốm

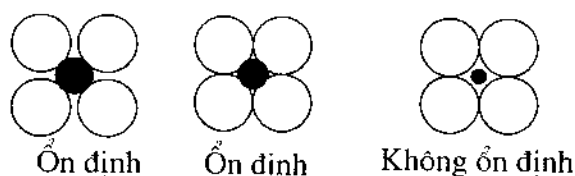
6.3.1. Cấu trúc tinh thể

Vật liệu gốm là vật liệu vô cơ phi kim loại. Phần lớn chúng được cấu tạo từ các nguyên tố kim loại và phi kim loại, trong đó mối liên kết giữa các nguyên tố là liên kết ion hay một phần là liên kết ion. Đa phần cấu trúc tinh thể gốm có cấu tạo từ các ion kim loại tích điện dương gọi là cation và các ion phi kim loại tích điện âm gọi là anion.

Hai đặc điểm cơ bản của các ion cấu thành vật liệu gốm là độ lớn điện tích của mỗi ion cấu thành và kích thước tương đối của các cation và anion.

Đặc trưng thứ nhất: Tinh thể phải trung hoà về điện cho nên độ lớn điện tích của mỗi ion sẽ quyết định thành phần hợp thức (công thức hoá học) của tinh thể. Thí dụ: Trong hợp chất canxi-florit, mỗi ion canxi có điện tích dương 2 (Ca^{2+}) liên kết với ion flo có điện tích là âm 1 (F^-), do đó 1 canxi sẽ kết hợp với 2 flo. Vì thế công thức hoá học của nó sẽ là CaF_2 .

Đặc trưng thứ hai: Tỷ số bán kính cation r_c và bán kính anion r_a : r_c/r_a liên quan đến số phối trí: mỗi cation đều có xu hướng muốn có càng nhiều anion bao quanh càng tốt và ngược lại, các anion cũng muốn có càng nhiều cation bao quanh càng tốt. Một cấu trúc tinh thể ổn định được hình thành khi các anion bao quanh cation đều tiếp xúc với cation, nếu ngược lại thì sẽ không ổn định, hình 6.3.1.



Hình 6.3.1. Cấu hình phối trí ổn định và không ổn định của anion-cation.

Số phối trí: Số phối trí của một cation trong mạng tinh thể là số anion gần nhất bao quanh cation đó hay ngược lại. Số phối trí phụ thuộc vào tỷ số r_c/r_A và được trình bày trên bảng 6-1. Khi $r_c/r_A > 1$ thì số phối trí sẽ là 12. Đối với các vật liệu gốm thường số phối trí là 4, 6, 8.

Bảng 6.1. Số phối trí phụ thuộc vào tỷ số $\frac{r_c}{r_A}$

Số phối trí	r_c/r_A
2	$<0,155$
3	$0,155 \div 0,225$
4	$0,255 \div 0,414$
6	$0,414 \div 0,732$
8	$0,732 \div 1,0$

Bảng 6.3.1 sẽ cho ta bán kính của một số cation và anion.

Bảng 6.3.1. Bán kính của một số cation và anion

Cation	Al^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	C^{4+}	Cs^{+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ge^{4+}	Fe^{2+}
$R_c(A^0)$	0,53	1,36	1,00	0,16	1,70	0,63	0,72	0,53	0,77

Fe^{3+}	Pb^{2+}	Li^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Nb^{5+}	K^{+}	Si^{4+}	Na^{+}	Sn^{4+}
0,69	1,20	0,68	0,72	0,91	0,69	0,69	1,38	0,40	1,02	0,71

Ti^{4+}	Zr^{2+}	Sr^{2+}	Zn^{2+}
0,61	0,80	1,13	0,74

Anion	Br^{-}	Cl^{-}	F^{-}	I^{-}	O^{2-}	S^{2-}	Sb^{2-}
$R_A(A^0)$	1,96	1,81	1,33	2,20	1,40	1,84	2,45

Biết được công thức hoá học, số phối trí ta có thể dự đoán được cấu trúc mạng tinh thể của gốm. Về mặt lý thuyết ta có thể tính được hằng số mạng và tính khối lượng riêng lý thuyết ρ của vật liệu theo công thức:

$$\rho = \frac{n'(\sum A_c + \sum A_A)}{V_c N} \quad (6.3.1)$$

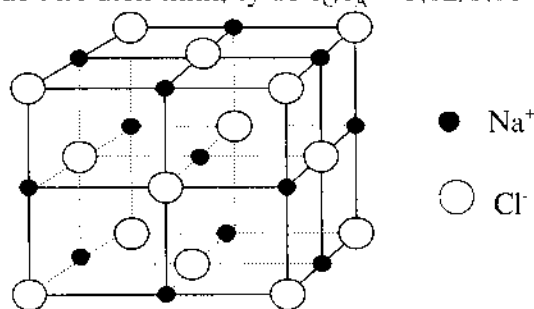
trong đó V_c là thể tích ô mạng cơ bản; $N = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ - số Avogadro; n' là số đơn vị công thức hoá học trong một ô mạng;

$\sum A_c$ - tổng khối lượng các nguyên tử mol của tất cả các cation trong công thức hoá học;

$\sum A_a$ - tổng khối lượng các nguyên tử mol của tất cả các anion trong công thức hoá học.

6.3.2. Xét một số cấu trúc điển hình của tinh thể gồm

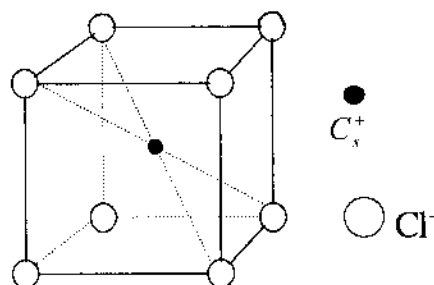
a/ *Cấu trúc halit - NaCl*: Đây là cấu trúc AX điển hình, tỷ số $r_c/r_a = 1,02/1,81 = 0,56$, nằm trong khoảng 0,414 và 0,732, cho nên số phối trí đối với cation và anion đều là 6. Ô mạng tinh thể được trình bày trên hình 6.3.2.



Hình 6.3.2. Cấu trúc mạng tinh thể của muối ăn.

Ta có thể tưởng tượng loại cấu trúc này giống như hai mạng lập phương tâm mặt lồng vào nhau, một mạng gồm các cation và mạng kia là anion. Một số vật liệu gồm có cấu trúc này là MgO, MnS, LiF và FeO.

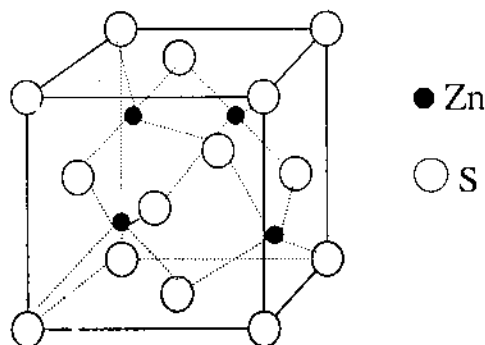
b/ *Cấu trúc xeziclorua CsCl*: Ô mạng của xeziclorua được chỉ ra trên hình 6.3.3. Tỷ số $r_c/r_a = 1,7/1,8 = 0,94$ nên số phối trí là 8.



Hình 6.3.3. Cấu trúc tinh thể của xeziclorua.

Các anion chiếm vị trí các góc của khối lập phương, trong khi ở tâm của khối là cation. Kiểu cấu trúc này có thể coi như hai mạng lập phương nguyên thủy của hai loại nguyên tử lồng vào nhau và cách nhau một đoạn bằng 1/2 đường chéo khối của ô mạng. Các vật liệu có dạng cấu trúc này là các halogenua xezi (trừ CsF)...

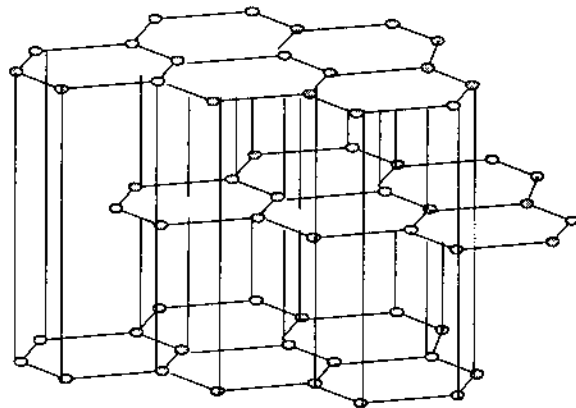
c/ *Cấu trúc sfalerit* (điển hình là ZnS): Ô mạng đơn vị được trình bày trên hình 6.3.4. Tỷ số $r_c/r_a = 0,74/1,84 = 0,402$ nên số phối trí trong trường hợp này là 4. Quanh nguyên tử Zn sẽ có 4 nguyên tử S gần nhất. Tất cả các góc và tâm mặt của khối do lưu huỳnh S chiếm, còn nguyên tử kẽm Zn chiếm vị trí các tứ diện trong. Mỗi liên kết ở đây là mối liên kết nguyên tử rất mạnh, thường là liên kết đồng hoá trị. Cùng loại cấu trúc này có ZnTe, SiC.



Hình 6.3.4. Cấu trúc sfalerit.

d/ Cấu trúc kim cương (diamond): Đây là cấu trúc lập phương, về hình thức nó giống cấu trúc của sfalerit, nhưng trong ô mạng tất cả các vị trí của Zn và S đều được thay thế bằng nguyên tử C. Đây là một biến hình của cacbon. Mỗi liên kết trong mạng là liên kết cộng hoá trị rất mạnh nên kim cương rất cứng, không dẫn điện và trong suốt.

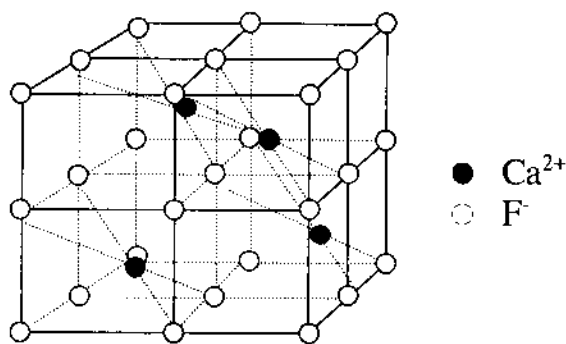
e/ Cấu trúc graphit: Đây là một dạng cấu hình khác của cacbon, nó hoàn toàn khác với cấu trúc diamond. Graphit có cấu trúc lớp, các nguyên tử cacbon trong mỗi lớp gần như nằm trên một mặt phẳng và tạo thành một mạng lưới phẳng gồm những mắt lục giác đều, hình 6.3.5. Lực liên kết giữa các lớp là lực van der Waals yếu, nên các lớp rất dễ trượt với nhau. Nhờ tính chất này mà người ta dùng grafit để bôi trơn.



Hình 6.3.5. Cấu trúc graphit.

Cấu trúc fuleren và ống nano: vào cuối những năm 80 người ta còn phát hiện ra một dạng tinh thể nữa của cacbon, gọi là cấu trúc fuleren, trong đó đơn giản nhất là C_{60} . Sáu mươi nguyên tử cacbon này được xếp khít lại với nhau tròn như một quả bóng đá tạo thành một phân tử lớn, mỗi liên kết trong đó là cộng hoá trị rất vững chắc. Các phân tử lớn này lại có thể liên kết với nhau bằng lực van der Waals, xếp khít lại tạo thành tinh thể lập phương tâm mặt hoặc tâm khối. Khoảng trống giữa các quả bóng trong tinh thể là khá lớn nên có thể pha tạp những nguyên tử to, dễ dàng tạo ra các vật liệu dẫn điện, siêu dẫn hay điện môi.

Năm 1991 người ta lại phát hiện ra một dạng cấu trúc khác của cacbon đó là ống nano: nó là tinh thể cực nhỏ dạng hình ống đường kính cỡ 1,4 nano-mét. Các nguyên tử cacbon được sắp xếp rất trật tự giống như được xếp từ một loại ô cơ bản, thẳng dài theo một chiều nhưng hơi xoắn một chút, hai đầu là hai nửa quả bóng đá fuleren úp lại. Tính chất quan trọng của cấu trúc ống nano là nó có thể là vật liệu



Hình 6.3.6. Cấu trúc fluorit.

siêu bền, siêu cứng: suất Young của nó đạt tới 4.10^{12} Pa và ống chịu được lực kéo rất lớn, cỡ 300 GPa. Ngoài ra, tùy thuộc vào cách tạo thành ống nano mà nó có thể dẫn điện tốt hoặc trở thành chất bán dẫn; ống nano còn dẫn nhiệt tốt dọc theo ống và có tính đàn hồi

rất tốt. Những tính chất đặc sắc của cấu trúc ống nano sẽ hứa hẹn những ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực vũ trụ, điện tử, máy tính v.v.

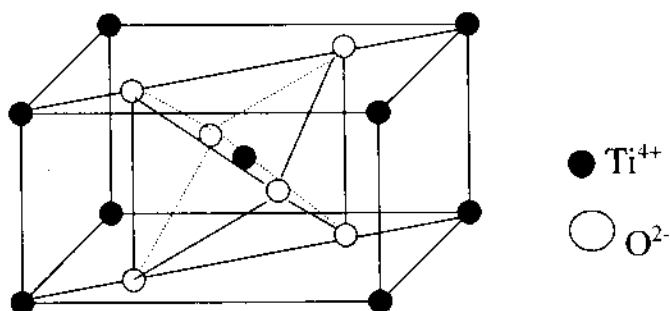
f/ Cấu trúc fluorit – CaF_2

Cấu trúc này thuộc loại A_mX_p với $m = 1$ và $p = 2$. Tỷ số $r_C/r_A \sim 0,8$, nên số phối trí là 8. Ô mạng của CaF_2 được chỉ ra trên hình 6.3.6. Một cách đơn giản, có thể xem cấu trúc này gần giống với cấu trúc xezi-clorua, chúng khác nhau ở chỗ trong cấu trúc fluorit chỉ có 1/2 số vị trí tâm khối là bị Ca^{2+} chiếm.

Các tinh thể florua của Sr, Ba, Ra, Pb, Cd, Hg, UO_2 , PuF₃ và ThO_2 có cấu trúc loại này.

g/ Cấu trúc rutil TiO_2

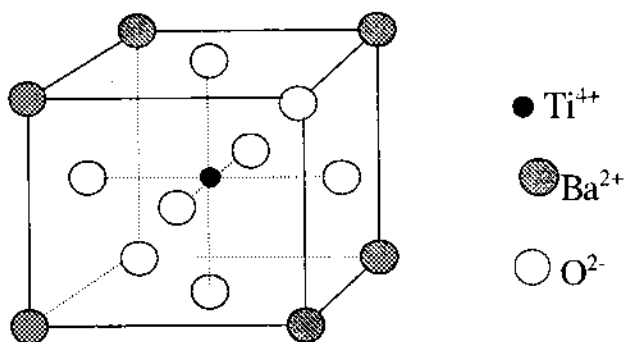
TiO_2 có ba biến hình là rutil, anatax, brukit. Nhưng cấu trúc rutil có ứng dụng hơn cả. Rutil có cấu trúc bốn phương $a=b \neq c$. Các nguyên tử titan nằm ở các đỉnh và tâm khối của ô mạng, còn các nguyên tử oxy nằm ở các đỉnh của một bát diện mà tâm là nguyên tử titan, hình 6.3.7.



Hình 6.3.7. Cấu trúc rutil.

h/ Cấu trúc perovskit ABO_3

Đại diện cho cấu trúc này là CaTiO_3 và loại vật liệu gốm điện tử điển hình là BaTiO_3 . Các vật liệu này có cấu trúc perovskit. Trên nhiệt độ 120°C , tinh thể BaTiO_3 có cấu trúc lập phương, ô mạng cơ bản của nó được trình bày trên hình 6.3.8. Các ion Ba^{2+} nằm ở các đỉnh ô mạng, các ion O^{2-} chiếm các vị trí tâm mặt, còn ion Ti^{4+} nằm ở tâm khối. Số phối trí đối với Ba là 12, đối với Ti và O là 6.



Hình 6.3.8. Cấu trúc perovskit.

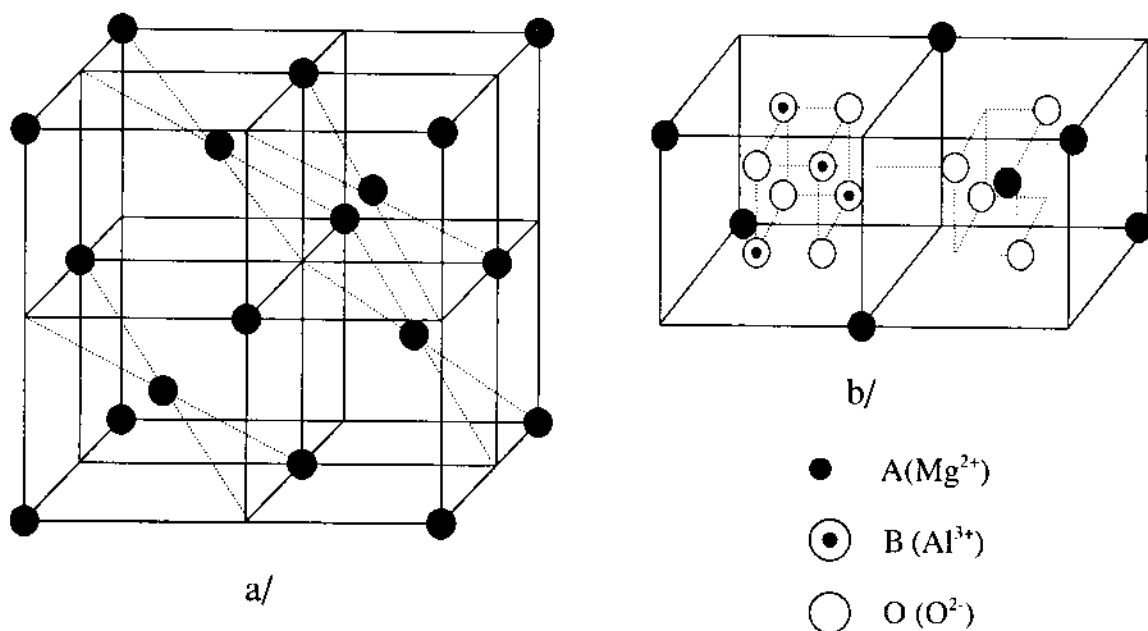
Các vật liệu có cùng cấu trúc này là PbTiO_3 , PbZrO_3 , LaAlO_3 , $\text{La}(\text{Cr,Fe,Ga,Mn})\text{O}_3$.

ii/ Cấu trúc spinel AB_2O_4

Phần lớn các vật liệu gốm từ (ferit) đều có cấu trúc tương tự như cấu trúc spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$). Như trên hình 6.3.9 ta thấy cấu trúc spinel thuộc hệ lập phương. Mạng tinh thể có ba loại nút: 8a, 16d và 32c. Trên hình 6.3.9a vẽ các nút 8a nằm ở tám đỉnh của ô cơ bản, ở tâm mặt và ở tâm của 1/2 số khối con bằng 1/4 ô cơ bản. Như vậy số nút 8a trong ô cơ bản sẽ là: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$.

Trên hình 6.3.9b chỉ ra 1/4 ô cơ bản. Các nút 16d trên hình nằm ở 4 điểm nên có tất cả là 16. Các nút 32c nằm ở tám điểm, do đó tổng cộng có 32.

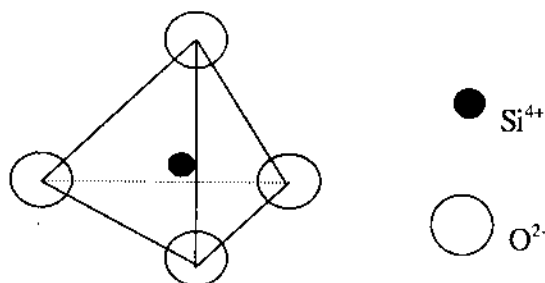
Như vậy cấu trúc spinel có công thức AB_2O_4 và trong thể tích ô cơ bản $V_0 = a^3$ chứa tám nguyên tử spinel. Khối lượng riêng lý thuyết là $6,012 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.



Hình 6.3.9. Cấu trúc tinh thể spinel.

6.3.3. Cấu trúc của gốm silicat

- Silicat là vật liệu cấu tạo từ hai nguyên tố silic và oxy rất giàu trong vỏ trái đất. Chính vì thế phần lớn đất, đá, sét và cát sỏi cũng được hiểu là silicat. Để thuận tiện cho việc phân loại cấu trúc tinh thể của vật liệu theo ô đơn vị người ta thường sử dụng sự sắp xếp khác nhau của tứ diện



Hình 6.3.10. Tứ diện silic-oxy (SiO_4)⁻.

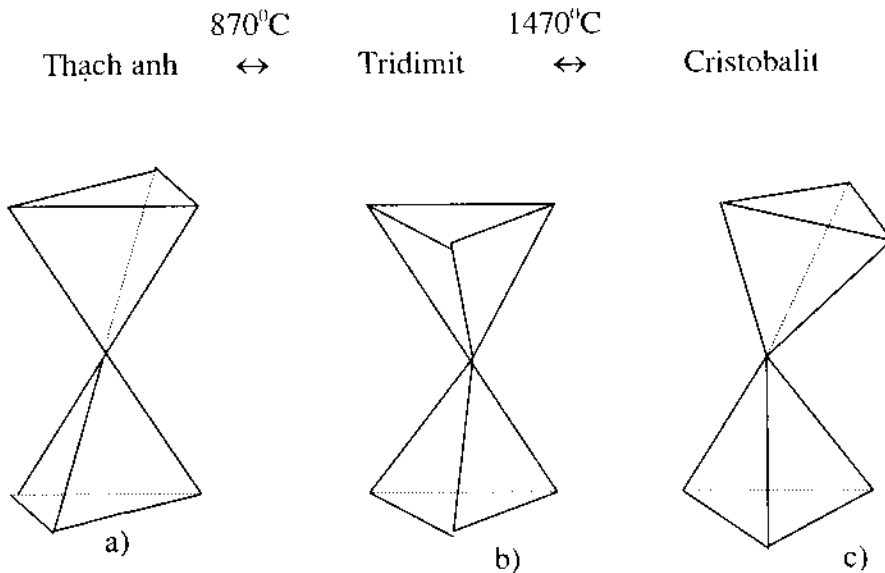
$(\text{SiO}_4)^{4-}$. Đỉnh của tứ diện, hình 6.3.10 là 4 ion oxy O^{2-} , còn tâm là ion Si^{4+} . Tứ diện này được xem là một đơn vị cấu trúc của silicat và tích điện âm.

- Những silicat khác nhau được tạo thành bằng cách sắp xếp khác nhau của tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$, chúng có thể kết hợp với nhau theo một chiều, hai chiều, ba chiều.

a) Silica: Loại vật liệu silicat đơn giản nhất là silica, hay oxit silic SiO_2 . Silica có 3 biến thể do các cách sắp xếp ổn định của các tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$ nói trên: thạch anh, cristobalit và tridimit. Các cấu trúc này tương đối phức tạp. Nếu tách từng cặp hình tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$ kề nhau thì:

- + trong cristobalit hai tứ diện đó đối xứng qua tâm, hình 6.3.11a;
- + trong tridimit hai tứ diện đó đối xứng qua mặt phẳng gương, hình 6.3.11b;
- + trong thạch anh chúng gắn kết theo đường xoắn ốc, hình 6.3.11c.

Sự chuyển pha giữa chúng diễn biến khá chậm theo sơ đồ sau:

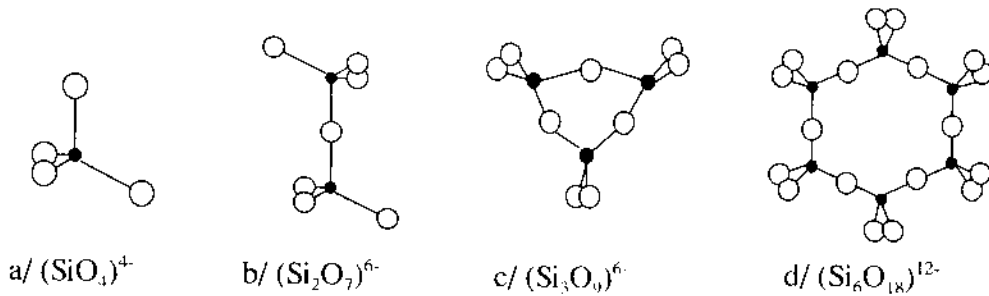


Hình 6.3.11. a) Cristobalit; b) tridimit; c) thạch anh.

- Silica còn có thể tồn tại dưới dạng chất rắn vô định hình hay thủy tinh. Các phân tử sắp xếp hỗn độn giống như chất lưu, vì vậy vật liệu này gọi là silica chảy hay silica thủy tinh. Cũng như silica tinh thể, các tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$ là ô cơ bản, ngoài cấu trúc này ra chúng tồn tại rất mất trật tự.

b) Các loại silicat

Một, hai hoặc ba nguyên tử oxy của tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$ sẽ góp chung với các đỉnh của tứ diện khác tạo thành cấu trúc phức tạp hơn và tùy theo cách sắp xếp của chúng mà ta có các loại silicat khác nhau. Ví dụ: $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$..., hình 6.3.12.



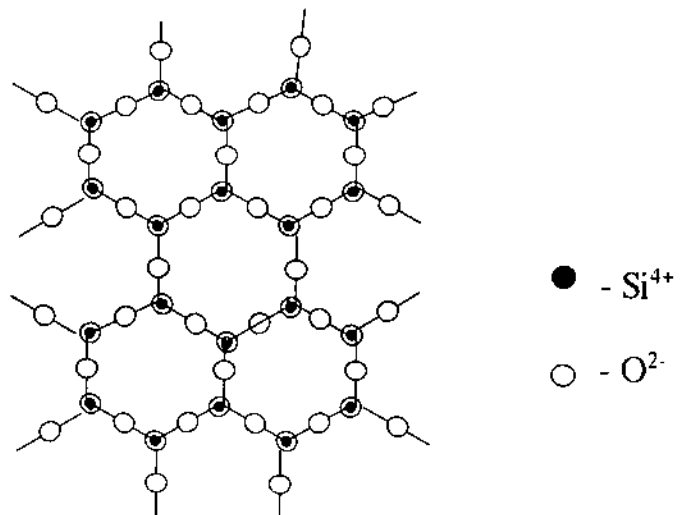
Hình 6.3.12. Bốn cấu trúc silicat được hình thành từ các tứ diện $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

* Một số silicat đơn giản

+ Fosterit (Mg_2SiO_4): Một số loại silicat đơn giản nhất về cấu trúc được phát triển từ những tứ diện cô lập hình 6.3.12a. Ví dụ như fosterit (Mg_2SiO_4). Cứ hai ion Mg^{2+} kết hợp với một tứ diện sao cho mỗi Mg^{2+} có 6 oxy gần nhất.

+ Akecmalit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$): Một số cấu trúc được hình thành từ ion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ví dụ như akecmalit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), cứ hai ion Ca^{2+} và một ion Mg^{2+} kết hợp với một ion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

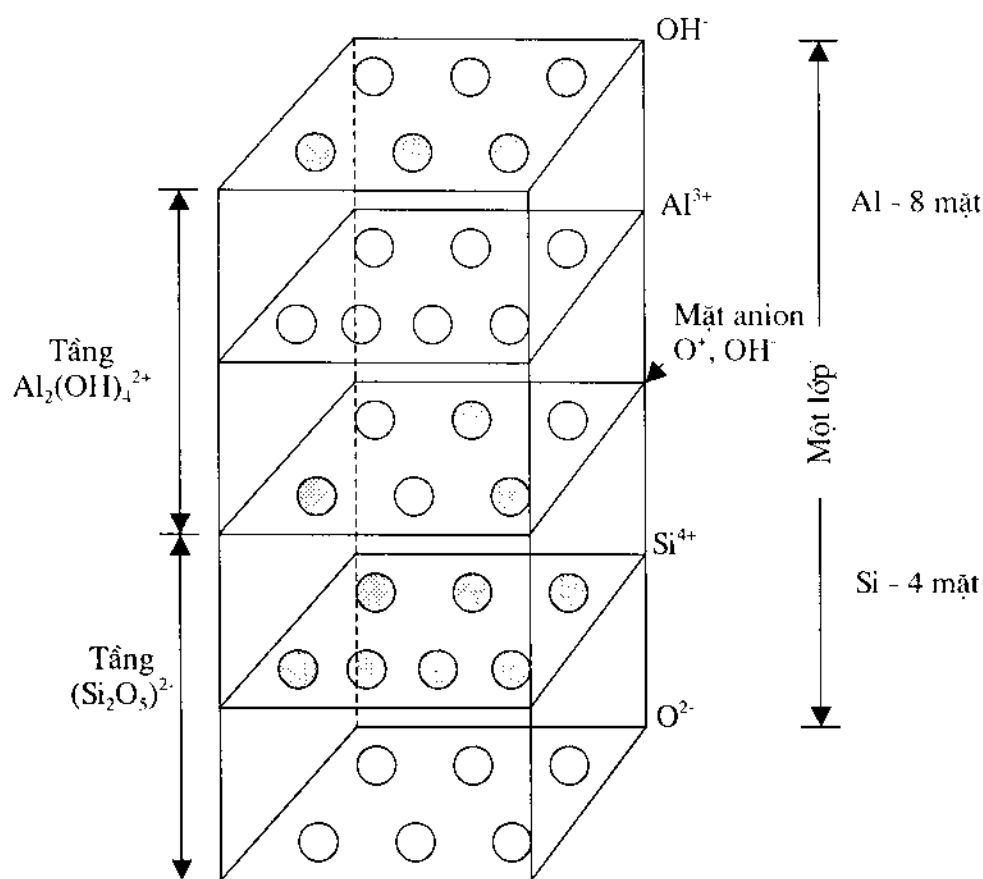
*Silicat lớp: Một tấm hai chiều hay cấu trúc lớp cũng có thể được tạo nên do sự góp chung ba (trong bốn) nguyên tử ôxy của mỗi tứ diện, tạo thành một mạng lưới phẳng vô hạn, hình 6.3.13. Điện tích âm của nguyên tử ôxy còn lại chưa bị trung hoà do đó mạng lưới phẳng này mang điện tích âm ở một phía (phía đỉnh tự do của các tứ diện). Như vậy ở cấu trúc này, công thức đơn vị lặp lại là $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Lớp phẳng này (mang điện tích âm) sẽ kết hợp với một lớp phẳng thứ hai, nằm ở phía dưới



Hình 6.3.13. Sơ đồ cấu trúc lớp silicat hai chiều có công thức lặp $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

có dư cation và tạo thành một tấm trung tính. Loại vật liệu này được gọi là silicat lớp hay silicat tấm. Đây là cấu trúc đặc trưng của đất sét và các khoáng vật khác.

Ví dụ: Cao lanh là một trong những khoáng sét thông dụng nhất có cấu trúc lớp silicat hai tầng, hình 6.3.14. Sét cao lanh có công thức $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, trong đó tầng tứ diện $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ được trung hoà điện với tầng bát diện $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. Liên kết giữa hai tầng là liên kết ion-đồng hoá trị rất mạnh, còn các lớp hai tầng liên kết với nhau yếu chỉ bằng lực van der Waals. Nếu ta hoà nước vào, cao lanh trở thành bột dẻo và trở nên nhão, chụp ảnh hiển vi điện tử ta quan sát thấy các hạt có dạng vảy lục giác, đường kính cỡ 1µm. Cấu trúc lớp loại này còn có: đá tan (talc) $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$; mica (muscovit)- $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; ...



Hình 6.3.14. Mô hình cấu trúc một lớp của cao lanh.

Chương 7

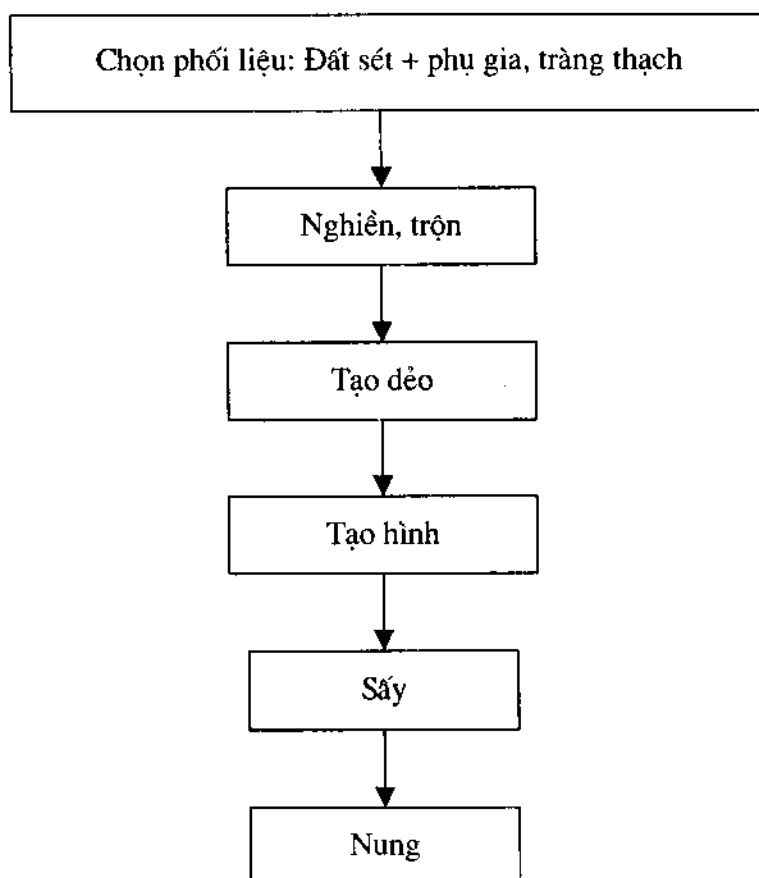
CÔNG NGHỆ GỐM

§7.1. Công nghệ gốm cổ truyền

Các sản phẩm gốm lâu đời và thông dụng nhất được chế tạo từ đất sét vì đất sét rất sẵn, rẻ tiền, dễ chế tạo và sản phẩm đa dạng.

Sản phẩm sét được chia làm hai loại: sản phẩm xây dựng như gạch, ngói, ống nước...; sản phẩm gốm trắng như sứ, bát, cốc, chén, sứ mỹ nghệ và các vật liệu cách điện...

Công nghệ gốm sét gồm các khâu sau:



Hình 7.1.1. Sơ đồ chế tạo gốm sét.

7.1.1. Nguyên liệu

a- Nguyên liệu chính là đất sét, đó là silicat nhôm, được cấu tạo từ oxit nhôm Al_2O_3 , oxit silic SiO_2 và nước. Các tạp chất thường là các hợp chất của Ba, Ca, Na, P, Fe. Loại khoáng sét thông dụng nhất và được quan tâm nhiều nhất là sét cao lanh, có thành phần cấu tạo $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 = \text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Đất sét có hai đặc điểm rất nổi bật: thứ nhất là các loại sét có cấu trúc lớp. Khi thêm nước, các phân tử nước len lỏi vào giữa các lớp, bao quanh các hạt sét tạo thành một màng mỏng làm cho các hạt sét trở nên linh động và tạo tính dẻo cho sét. Tính chất này rất quan trọng trong quá trình tạo hình. Thứ hai là sét nóng chảy trong khoảng nhiệt độ rộng, do đó trong khi nung sét không bị nóng chảy hoàn toàn nên độ đậm đặc và độ bền của khối gốm vẫn đạt được như ý muốn và hình dạng của vật phẩm không bị biến dạng. Tất nhiên khoảng nhiệt độ nóng chảy này phụ thuộc vào thành phần của sét. Hai đặc điểm trên của sét làm cho công nghệ gốm sét trở nên đơn giản.

b/ Phụ gia và tác nhân chảy: Để tạo ra các sản phẩm gốm khác nhau, đặc biệt là sứ trắng, ngoài đất sét người ta còn thêm vào các phụ gia và chất chảy.

- Thành phần tạo cứng: đó là các hạt thạch anh nhỏ tròn, sỏi (flint). Chúng có đặc điểm là rẻ, cứng, trơ về hoá học, nhiệt độ nóng chảy cao, vì vậy chúng có tác dụng làm tăng độ cứng của sứ.

- Chất chảy: Đặc điểm của chúng là có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp. Chất chảy thông thường là fenpat hay còn gọi là tràng thạch. Đây là nhóm vật liệu silicat chứa các ion K^+ , Na^+ , Ca^+ , ví dụ như octocla – $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$; natri-anbit – $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$; canxi-anoclit – $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$... Chất chảy có tác dụng tạo ra pha vô định hình vì khi nung nó bị nóng chảy ở nhiệt độ tương đối thấp sẽ luồn lách vào những chỗ trống làm cho gốm đậm đặc hơn.

Các loại gốm có thành phần: sét + SiO_2 + fenpat được gọi là gốm fenpat và được sản xuất rất nhiều để làm vật liệu cách điện. Tương quan phần trăm của 3 thành phần trên có ảnh hưởng lớn đến quá trình sấy, nung và cả các tính chất của sản phẩm gốm cuối cùng. Loại gốm tiêu chuẩn có thành phần như sau: 50% sét, 25% SiO_2 , 25% fenpat.

7.1.2. Nghiền trộn

Các thành phần nguyên liệu được nghiền riêng biệt, kích thước hạt của từng thành phần cần được kiểm tra thường xuyên. Quá trình nghiền giã được tiến hành cho đến khi kích thước hạt đạt yêu cầu cần thiết và kích thước hạt của từng thành phần gần bằng nhau. Sau đó các bột đã nghiền được trộn vào nhau cùng với nước. Quá trình

nghiên trộn với nước phải kéo dài cho đến khi các thành phần được hoà lẫn hoàn toàn đều vào nhau. Sau đó là quá trình rút nước.

7.1.3. Tạo hình

Có ba phương pháp tạo hình:

- Phương pháp nặn: Phối liệu sau khi nghiền trộn và tách nước vừa đủ độ dẻo được tạo hình bằng cách nặn thành những sản phẩm có hình dạng khác nhau. Đây là phương pháp thường được dùng đối với các sản phẩm gia dụng, tuy nhiên chúng có độ bền kém.

- Phương pháp đùn-ép: Đây là phương pháp được dùng nhiều nhất. Khối phối liệu sét đã tạo dẻo được ép qua miệng khuôn có hình dạng thích hợp. Thông thường khối bột dẻo được nén qua miệng khuôn nhờ một ống xoắn ruột gà có motor quay (tương tự như cối xay thịt).

- Phương pháp đúc: Bột sét và các phụ gia được hoà vào nước dưới dạng lỏng huyền phù rồi được rót vào khuôn thẩm thấu có hình dạng thích hợp. Nước sẽ thấm qua khuôn, để lại một lớp rắn trên thành khuôn, độ dày của nó phụ thuộc vào thời gian. Quá trình này có thể tiếp diễn cho đến khi vật liệu hoá rắn trong toàn bộ lỗ khuôn (đúc đặc), hoặc cũng có thể cho quá trình dừng lại khi vật liệu kết rắn thành một lớp theo thành khuôn với độ dày xác định bằng cách đổ thể lỏng còn dư ra khỏi khuôn. Đây là cách đúc thành rỗng.

Yêu cầu đối với thể lỏng huyền phù: nó phải có tỷ trọng càng cao càng tốt, nhưng cũng phải đủ lỏng để có thể rót vào khuôn một cách dễ dàng. Ngoài ra việc chọn vật liệu làm khuôn cũng cần chú ý đến những yêu cầu sau: dễ thẩm thấu nước, dễ chế tạo thành những hình dạng phức tạp và có thể sử dụng lại nhiều lần.

Yêu cầu quan trọng đối với vật đúc là không có bọt khí, ít bị co ngót khi sấy và có độ bền tương đối cao.

7.1.4. Sấy

Sau khi tạo hình, phối gốm còn chứa nhiều nước, xốp và độ bền kém nên phải sấy để làm tăng độ bền và khối lượng riêng. Sản phẩm đã sấy khô nhưng chưa nung gọi là “sản phẩm xanh”. Khi sấy các màng phân tử nước bao quanh các hạt sét sẽ mất dần đi, các hạt sét tiến sát lại với nhau làm cho vật phẩm bị co ngót. Nếu sự co ngót không đồng đều sẽ làm phát sinh ra các khuyết tật, vết nứt... Vì vậy cần coi trọng quá trình sấy vật phẩm.

Trong quá trình sấy, các phân tử nước sẽ bay hơi từ bề mặt vật phẩm và các phân tử nước ở phía trong vật phẩm sẽ khuếch tán ra bề mặt rồi bay hơi tiếp. Nếu quá trình bay hơi nước trên bề mặt vật phẩm quá nhanh so với quá trình khuếch tán nước từ phía trong ra thì lớp bề mặt sẽ khô nhanh hơn các lớp phía trong vật phẩm, điều này gây ra ứng suất không đồng đều và rất dễ tạo ra các khuyết tật, vết nứt. Vì vậy cần điều khiển tốc độ bay hơi nước trên bề mặt sao cho nhỏ hơn hoặc bằng tốc độ khuếch tán nước từ trong vật phẩm ra bề mặt. Ta có thể điều khiển tốc độ bay hơi nước bằng cách thay đổi nhiệt độ sấy, độ ẩm và tốc độ thổi khí.

Ngoài ra sự co ngót còn chịu ảnh hưởng bởi các nhân tố khác mà ta cần phải chú ý:

- + Các vật phẩm phức tạp, có bề dày khác nhau thì mức độ co ngót ở những phần khác nhau cũng khác nhau, ta phải rất thận trọng khi sấy.

- + Vật phẩm chứa nước càng nhiều thì co ngót càng nhiều. Vì vậy bột dẻo phải chứa nước ở mức độ thấp nhất có thể.

- + Kích thước hạt sét càng nhỏ thì co ngót càng nhiều. Vì vậy nên giữ kích thước hạt sét ở mức độ vừa phải và có thể thêm phụ gia khác có kích thước hạt tương đối lớn hơn.

7.1.5. Nung

Sau khi sấy khô, vật phẩm được nung ở nhiệt độ 900⁰-1400⁰C. Nhiệt độ nung phụ thuộc vào thành phần và tính chất cần thiết của sản phẩm gốm cuối cùng. Trong khi nung khối lượng riêng và độ bền cơ tăng lên.

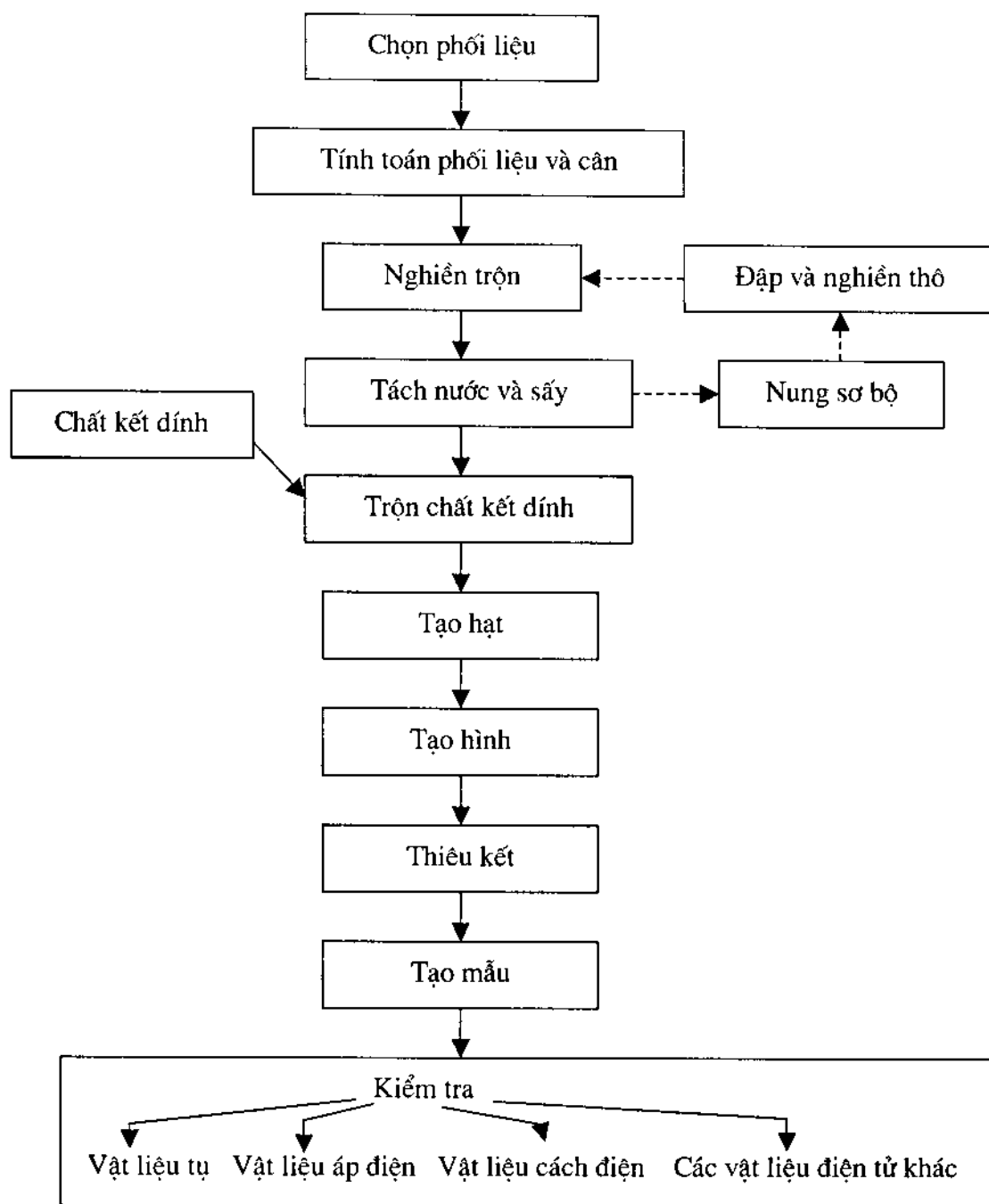
Khi vật liệu trên cơ sở sét được nung đến nhiệt độ cao sẽ xảy ra một số các phản ứng khá phức tạp, một trong số đó là sự thủy tinh hoá, pha thủy tinh lỏng hình thành dần dần, nó sẽ chảy và lấp đầy vào các khoảng trống. Mức độ thủy tinh hoá phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung cũng như thành phần của vật phẩm. Nhiệt độ nóng chảy của pha thủy tinh sẽ giảm xuống khi thêm vào các tác nhân chảy như fenpat. Do sức căng mặt ngoài hoặc mao dẫn mà pha chảy sẽ bao quanh các hạt rắn và lấp đầy các lỗ trống trong vật phẩm. Khi làm nguội, pha chảy sẽ tạo thành nền thủy tinh làm cho sản phẩm gốm bền chắc và đặc. Cấu trúc vi mô cuối cùng của gốm bao gồm pha thủy tinh, các hạt cứng (thạch anh) và một số lỗ khí.

Mức độ thủy tinh hoá sẽ quyết định các tính chất của sản phẩm gốm ở nhiệt độ phòng như độ bền, tuổi thọ, mật độ, vẻ đẹp... Nhiệt độ nung được xác định trong khoảng xảy ra phản ứng thủy tinh hoá, nghĩa là mức độ thủy tinh hoá tăng lên khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên phải tránh sự thủy tinh hoá hoàn toàn vì vật phẩm sẽ trở nên mềm, biến dạng, vênh cong...

S7.2. Công nghệ gốm kỹ thuật điện tử

Các loại gốm kỹ thuật điện tử như gốm fero-điện, áp điện, gốm tụ, gốm cách điện, cao tần, gốm bán dẫn, siêu dẫn, gốm ferit... được ứng dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, thông tin, kỹ thuật vi điện tử ...

Công nghệ chế tạo gốm nói chung được chỉ ra trên hình 7.2.1.



Hình 7.2.1. Sơ đồ công nghệ chế tạo gốm kỹ thuật điện tử.

Từ sơ đồ công nghệ ta thấy có công nghệ nung một lần và công nghệ nung hai lần (cũng có thể nhiều lần). Chúng có những ưu nhược điểm sau:

** Công nghệ nung một lần*

Ưu điểm:

- + Giảm được một số thao tác cho nên giảm khả năng nhiễm bẩn.
- + Nghiên cứu cho thấy mật độ gốm hầu như không phụ thuộc vào áp suất nén do đó giảm một phần sự nứt khe của công nghệ.

Nhược điểm:

- + Nếu gốm có thành phần phức tạp thì có nguy cơ thay đổi thành phần hợp thức.
- + Sự co ngót tương đối mạnh cho nên dễ làm biến dạng mẫu.
- + Khó khống chế được sự phân bố kích thước hạt của bột.

** Công nghệ nung hai lần*

Ưu điểm:

- + Ít xảy ra sự sai lệch về thành phần hợp thức nên việc tính toán phối liệu đơn giản hơn.
- + Ít co ngót nên mẫu có biến dạng nhỏ, mật độ của gốm cao.
- + Có thể chọn sự phân bố hạt theo kích thước một cách dễ dàng.

Nhược điểm:

- + Số thao tác tăng lên cho nên cũng làm tăng khả năng thêm tạp bẩn.
- + Nghiên cứu cho thấy mật độ gốm phụ thuộc vào áp suất nén.

Tuỳ theo loại vật liệu và các yêu cầu về tính chất của vật liệu mà ta chọn công nghệ nung một lần hay hai lần. Thông thường đối với các loại gốm có thành phần hợp thức đơn giản thì dùng công nghệ nung một lần, còn đối với các loại gốm có thành phần phức tạp thì nên dùng công nghệ nung hai lần. Sau đây ta sẽ xét kỹ từng khâu công nghệ.

7.2.1. Chọn phối liệu

Tuỳ theo công thức hoá học (thành phần hợp thức) mà chọn các loại oxit và các nguyên liệu khác thích hợp. Để chế tạo được loại gốm có chất lượng cao cần thiết thì các phối liệu ban đầu phải có kích thước hạt tương đối nhỏ (không lớn hơn vài ba micromét) và chỉ chứa các tạp chất cho phép đối với từng loại gốm cụ thể.

Ví dụ: để chế tạo gốm BaTiO_3 ta chọn các nguyên liệu ban đầu là BaCO_3 , TiO_2 và các phụ gia; để chế tạo gốm PZT $[\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3]$ ta có thể chọn nguyên liệu ban đầu là Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 và các phụ gia.

Thêm các phụ gia nhằm tăng cường các tính chất cần thiết của vật liệu, thay đổi điều kiện công nghệ như giảm nhiệt độ thiêu kết, giảm điều kiện khắt khe trong công nghệ... Khi chọn nguyên liệu cần chú ý đến những điểm sau:

- Độ tinh khiết của nguyên liệu quyết định đến tính chất của gốm. Nói chung độ sạch của nguyên liệu phải trên 99% và không được chứa các oxit làm ảnh hưởng đến chất lượng gốm.

- Nguồn cung cấp nguyên liệu phải được ổn định lâu dài. Nguyên liệu phải ghi rõ nguồn gốc, nhà chế tạo, thời gian chế tạo, thành phần tạp chất... Nếu nguyên liệu ban đầu bị thay đổi (nhà cung cấp thay đổi, tiêu chuẩn thay đổi...) sẽ làm cho công nghệ chế tạo gốm cũng thay đổi, ảnh hưởng lớn đến tính chất của gốm.

- Việc cất giữ nguyên liệu cũng cần được lưu ý: mỗi nguyên liệu phải được cất giữ riêng, đảm bảo không bị nhiễm bẩn, không có bụi rơi vào và thuận tiện khi cân đong.

7.2.2. Tính toán phối liệu

Để chế tạo một loại gốm nào đó phải căn cứ vào thành phần hợp thức (công thức hoá học) để tính toán khối lượng của các nguyên liệu ban đầu. Ví dụ, ta cần chế tạo loại gốm Barititanat BaTiO_3 (ký hiệu là BT) có thành phần sau:



từ các nguyên liệu ban đầu BaCO_3 , SrCO_3 và TiO_2 .

Trước tiên cần tính khối lượng phân tử gam của chúng, cụ thể là:

Khối lượng phân tử gam của BaCO_3 bằng: $137,34 + 14 + 16 \times 3 = 197,35$

Khối lượng phân tử gam của SrCO_3 bằng: $87,62 + 14 + 16 \times 3 = 135,62$

Khối lượng phân tử gam của TiO_2 bằng: $47,9 + 16 \times 2 = 79,9$

Từ công thức hoá học của gốm ta thấy tỷ số phân tử phải là:

$$\text{BaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{TiO}_2 = 0,86 : 0,14 : 1,00.$$

Tỷ số khối lượng này được tính toán và đưa vào bảng 7.2.1.

Khi tính toán phần trăm khối lượng cần chú ý là tổng của chúng phải rất gần 100, nếu không ta cần phải tính lại.

Tính toán và cân đong nguyên liệu ban đầu là rất quan trọng vì nếu tính toán và cân đong cầu thả thì dù những giai đoạn công nghệ sau đó có chính xác cẩn thận đến mấy cũng là vô ích. Cho nên công đoạn này phải được giao cho nhân viên có trách nhiệm, cẩn thận, có lương tâm. Trong công đoạn này cần chú ý:

Bảng 7.2.1

Nguyên liệu ban đầu	Tỷ số phân tử x	Khối lượng phân tử gam	xM	$w = \frac{xM}{\sum xM}$ (% khối lượng)
BaCO_3	0,86	197,35	169,72	62,79
SrCO_3	0,14	147,63	20,67	7,65
TiO_2	1,00	79,90	79,90	29,56
$\sum xM = 270,29$				100%

- Tính toán bao giờ cũng có sai số, thường tổng $\sum w \neq 100\%$. Sai số này sẽ giảm đi nếu cân theo $\sum xM$ hoặc bội số của nó mà không cân theo 100g hay 1kg...

- Cân sấy khô nguyên liệu trước khi cân. Nên dùng một cân, cùng một chén cân và cân có độ chính xác đạt trên 0,2%.

- Cân tính đến độ sạch của nguyên liệu. Ở bảng 7.2.1 ta đã giả thiết độ sạch của nguyên liệu là 100%.

7.2.3. Nghiền trộn

Để trộn mẻ nguyên liệu nhỏ trong phòng thí nghiệm thường dùng cối nghiền bi hình trống. Trên thị trường thường có bán các loại cối trống đường kính 90, 120, 150, 180, 210, 240 và 360cm, có loại bằng sứ hoặc bằng nhựa. Bi nghiền cũng có các loại kích cỡ khác nhau và được làm bằng sứ coridon hoặc mã não... Trong quá trình quay cối, bi đập vào nhau và đập vào thành cối làm mòn bề mặt cối và bi, đưa các tạp bẩn vào phối liệu. Vì bi bị mòn nhiều hơn thành cối nên để giảm tạp bẩn cần dùng bi có độ

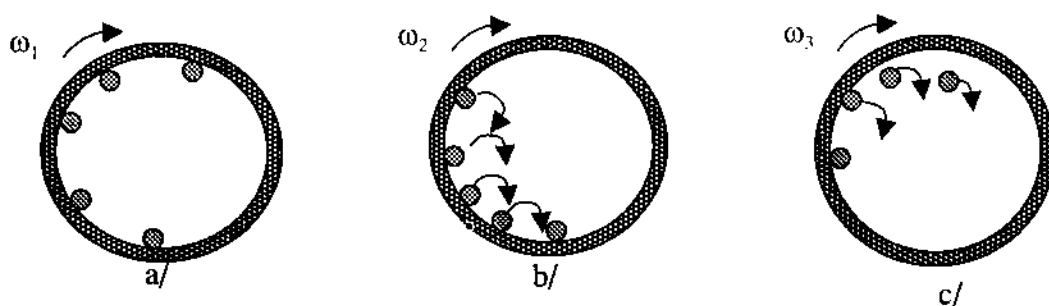
chống mòn cao gần với mã nã. Trường hợp đặc biệt khi cần thiết, ví dụ vật liệu cối có ảnh hưởng đến tính chất của gôm thì mặt trong của cối người ta tráng một lớp cao su hay chất dẻo chống bào mòn.

Khi nạp chất vào cối nên tuân theo tỷ lệ sau: Khối lượng chất nghiền: khối lượng bi: khối lượng nước = 1:1:1. Toàn bộ khối hỗn hợp trên chiếm một nửa thể tích cối.

Hiệu quả của quá trình nghiền trộn không chỉ phụ thuộc vào kích thước, khối lượng bi và lượng chất nạp vào mà còn phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ quay của cối. Thông thường kèm theo cối có một thiết bị để quay cối và có thể điều chỉnh một cách liên tục tốc độ quay của cối.

Cần phải chọn tốc độ quay của cối tối ưu để hiệu quả nghiền trộn cao nhất và không được để tần số quay của cối lệch khỏi tần số tối ưu đó.

Gọi tốc độ quay của cối là ω , khối lượng của viên bi là m , gia tốc trọng trường là g và đường kính của cối là D . Nếu chọn tốc độ quay cối quá cao ω_1 , hình 7.2.2a thì bi quay cùng với cối; nếu chọn tốc độ quay cối quá thấp ω_2 thì bi sẽ nằm ở phía dưới là chủ yếu, hình 7.2.2b. Cả hai trường hợp trên đều cho hiệu quả nghiền rất kém. Nếu tần số quay cối tối ưu với ω_3 , hình 7.2.2c, bi sẽ dâng lên đến điểm cao nhất rồi rơi xuống, khi đó hiệu quả của quá trình nghiền là cao nhất vì các bi sẽ xiết vào nhau và vào cối đồng thời bi rơi sẽ đập vào nhau. Như vậy trong trường hợp này sẽ có cả hiệu ứng xiết và hiệu ứng đập. Tùy theo loại nguyên liệu (cứng hay dòn) mà ta có thể chọn tốc độ quay cối nhỏ hơn hoặc lớn hơn ω_3 một chút.



Hình 7.2.2. Chuyển động của bi phụ thuộc vào tốc độ quay.

Có thể đánh giá tốc độ góc quay tối ưu của cối như sau: ở tốc độ quay ω_3 lực trọng trường của bi sẽ lớn hơn lực ly tâm một chút. Lực ly tâm được tính theo công thức:

$$F_{lt} = m r \omega^2 = m \frac{D}{2} \omega^2 < mg \quad \text{hay} \quad \omega < \sqrt{\frac{2g}{D}}$$

$$\text{hay} \quad \omega_3 = \eta \sqrt{\frac{2g}{D}} \quad (7.2.1)$$

Số vòng quay trên một phút sẽ được tính:

$$N = 60 \cdot \frac{\omega_3}{2\pi} = \eta \cdot \frac{60}{2\pi} \sqrt{\frac{2g}{D}}. \quad (7.2.2)$$

Thông thường lấy $\eta=0,66 \div 0,75$. Nếu lấy $g=9,8\text{m/s}^2$ thì

$$N \approx \frac{32}{\sqrt{D}} \text{ (vg/ph)}. \quad (7.2.3)$$

Tuy nhiên trong thực tế cũng phải điều chỉnh tốc độ quay cối thông qua kết quả thực nghiệm đối với từng vật liệu cụ thể.

Khi cần chế tạo một lượng nguyên liệu nhỏ, cỡ 20g, người ta thường dùng cối mã não và nghiền bằng tay, thời gian nghiền vào khoảng 30 ph.

Trong sản xuất công nghiệp, khi khối nguyên liệu lên tới 50 kg đến hàng tấn người ta thường dùng cối trống to, thời gian nghiền trộn kéo dài 10- 20 h.

Trong quá trình nghiền trộn cần phải thường xuyên kiểm tra kích thước hạt. Nói chung, phần lớn các hạt phải có đường kính nhỏ hơn 1µm (hay bề mặt riêng cỡ $20000 \div 35000\text{cm}^2/\text{g}$).

7.2.4. Tách nước và sấy

Sau khi nghiền trộn xong ta phải tách nước và sấy. Đối với một lượng nhỏ phối liệu ta dùng giấy lọc để tách nước. Trong sản xuất, với lượng phối liệu lớn người ta thường dùng phương pháp lọc-ép: vải lọc được căng trên một khung gang, từ một ống trung tâm, phối liệu được đưa vào buồng lọc và được bơm đến áp suất cỡ 1MPa. Ở áp suất này nước được loại ra, bột phối liệu tập trung trên mặt vải lọc thành một lớp. Tùy thuộc vào loại nguyên liệu ban đầu mà quá trình lọc-ép có thể kéo dài 0,5÷3 h. Đặc biệt nếu trong phối liệu có chứa các chất keo thì thời gian lọc-ép phải tăng lên.

Sau khi tách nước bột phối liệu được đưa sang buồng sấy, nhiệt độ sấy cỡ 150°C.

Chú ý: a/ Ngoài phương pháp nghiền trộn ướt như đã trình bày ở trên còn có phương pháp nghiền trộn khô: Thường dùng loại cối rung, cối hình trụ được treo bằng những lò xo và chuyển động nhờ một cơ cấu quay không đồng trục. Trong cối chứa bột phối liệu cần nghiền trộn và các bi thép hoặc bằng sứ coridon. Khi cối rung, các viên bi

chuyển động với tốc độ cao, chúng va đập vào nhau và va đập vào thành bình, do vậy mà phối liệu được nghiền và trộn. Cối rung dùng để nghiền là chủ yếu, song trong quá trình nghiền bao giờ cũng có trộn. Tuy nhiên có thể nghiền nguyên liệu bằng cối rung, sau đó trộn khô bằng cối trống.

Nghiên khô có ưu điểm là không phải tách nước và sấy. Tuy nhiên hiệu quả của quá trình trộn khô luôn kém hơn trộn ướt.

b/ Nghiên sau khi nung sơ bộ (cho công nghệ nung hai lần).

Sau khi nung sơ bộ khối vật liệu được đập ra nhờ máy nén ép, máy đập... được sàng qua sàng rồi cho vào cối nghiền bi.

Nguồn tạp bắn trong quá trình nung sơ bộ, nghiền sau nung sơ bộ và cách trừ khử:

+ Nguồn bắn do bột đệm oxit nhôm khi đặt vào hộp nung sơ bộ. Ta phải dùng bàn chải chải thật sạch bột dính vào khối vật liệu.

+ Nhiệt độ nung sơ bộ càng cao thì vật liệu sau nung sơ bộ càng cứng, do đó thời gian nghiền lại càng phải lâu, làm tăng khả năng đưa tạp bắn vào phối liệu (ví dụ tăng sự bào mòn cối và bi...). Cho nên cần chọn nhiệt độ nung sơ bộ tối ưu, nghĩa là tìm biện pháp công nghệ để giảm nhiệt độ nung sơ bộ nhưng vẫn đảm bảo được tính chất cần thiết của vật liệu.

+ Khi thao tác đập, nghiền ...cần chú ý không để bụi bắn rơi vào phối liệu.

7.2.5. Tạo hạt

Khác với gốm sét, đối với gốm điện tử bột nguyên liệu sau khi sấy sẽ rất khô và mịn, không có tính dẻo. Nếu đem bột đó ép thành viên ngay (tạo hình) thì mẫu gốm sẽ bị tách lớp, nứt, vỡ vùng biên... không thể có độ bền mong muốn. Nguyên nhân là các hạt quá khô khi ép không dính vào nhau, hơn nữa khi ép không khí khó thoát từ trong khối ra ngoài được do bề mặt khối bị đặc trước.

Để tạo tính dẻo và tạo điều kiện cho không khí trong khối dễ thoát ra ta phải thêm chất kết dính và tạo thành những hạt có kích thước lớn, cỡ $177 \div 840 \mu\text{m}$.

a/ Chất kết dính: người ta thường dùng rượu polivilin, dextrin, tinh bột hay các vật liệu khác. Các yêu cầu đối với các chất kết dính:

- Tạo độ bền cơ học cho phối khi được tạo hình;

- Phân huỷ và bay hơi ở nhiệt độ thấp, không chứa các chất vô cơ và đọng lại trong vật liệu sau khi nung.

- Để pha trộn vào bột nguyên liệu và không dính vào bề mặt cối kim loại.

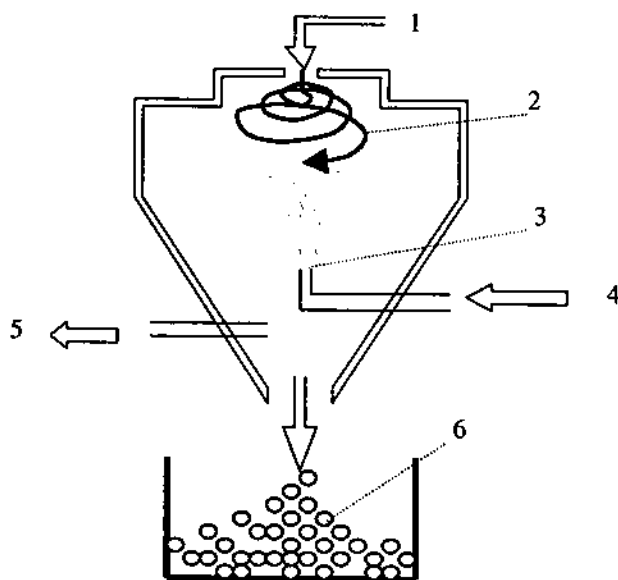
- Cho phép tạo hạt với lượng chất kết dính nhỏ nhất, bởi vì nghiên cứu cho thấy khi thêm chất kết dính càng nhiều thì độ xốp vật liệu càng tăng và khối lượng riêng ρ và hằng số điện môi ϵ giảm.

Lượng chất kết dính đưa vào phụ thuộc vào các nguyên liệu và loại chất kết dính. Đối với gốm PZT và BT, khi dùng PVA+glicerol thì lượng chất kết dính đưa vào là 1÷3% khối lượng.

b/ Các phương pháp tạo hạt

Cần tạo thành những hạt có kích thước lớn, tương đối đồng đều cỡ 200÷800 μm (hình cầu là tốt nhất).

- Phương pháp tạo hạt đơn giản: Trộn đều bột nguyên liệu với chất kết dính rồi rây qua sàng vụn lỗ (177÷ 840 μm). Các hạt được tạo nên nhờ lực hút của chất kết dính, tuy nhiên mật độ khối của hạt không cao.



Hình 7.2.3. Sơ đồ máy tạo hạt sấy-phun:

1-luồng khí nóng thổi vào;

2-dòng khí xoáy theo hình lò xo;

3-vòi phun; 4-bột phối liệu;

5-không khí thoát ra; 6- hạt tạo thành.

- Phương pháp tạo hạt nén: thường dùng trong sản xuất, bột được trộn với chất kết dính rồi ép thành viên với áp suất cỡ 1 tấn/cm^2 , sau đó đập và rây trên sàng vụn lỗ. Các hạt được tạo thành có kích thước đồng đều và có mật độ khối cao hơn.

- Phương pháp sấy phun: Trên hình 7.2.3 chỉ ra sơ đồ của máy tạo hạt loại sấy phun: hỗn hợp bột phối liệu đã trộn đều với chất kết dính được phun qua vòi phun 3 (hoặc máy phun loại quay tay) vào trong phần trên của buồng tạo hạt. Trong buồng này nhờ dòng khí nóng và xoáy các hạt nhỏ kết dính với nhau tạo thành những hạt lớn rồi rơi xuống bình chứa 6 nhờ lực trọng trường. Không khí được thoát ra theo ống 5.

Ưu điểm của phương pháp là hạt tạo thành có dạng tròn và có độ linh động cao, tuy nhiên cũng cần chú ý chọn các thông số kỹ thuật tối ưu (như lượng chất kết dính, áp suất khí thổi vào, tốc độ phun bột phối liệu...) nếu không hạt sẽ có mật độ thấp. Phương pháp này được dùng khi cần chế tạo vật liệu có chất lượng cao.

7.2.6. Tạo hình

Bột sau khi tạo hạt có thể giữ trong bình kín khoảng 24 h, hạt sẽ ổn định hơn, rồi được đem tạo hình, nghĩa là ép thành những sản phẩm có hình dạng khác nhau như đĩa, trụ, xuyên, khối lập phương...

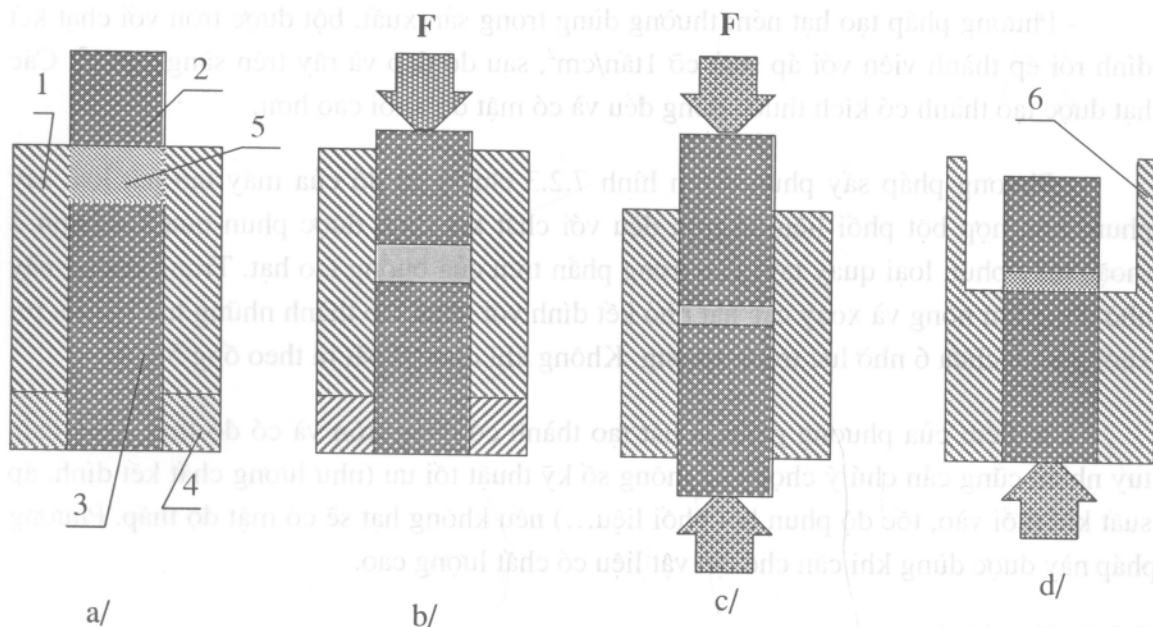
a/ Phương pháp tạo hình thông thường: Bột phối liệu được ép nhờ bộ khuôn cối và chày có cấu tạo thích hợp.

- Ép một phía: Cối đứng yên chỉ có chày di động. Phương pháp này có ưu điểm là dễ chế tạo khuôn ép, rẻ tiền. Tuy nhiên có nhược điểm lớn là mật độ không đồng đều, đặc biệt đối với mẫu dày.

- Ép hai phía: Cối được tự do chuyển động so với mẫu cho nên các phôi có độ nén đồng đều, do đó mật độ mẫu đồng đều hơn. Tuy nhiên ép bằng phương pháp này có giá thành cao hơn. Trên hình 7.2.4 trình bày phương pháp ép hai phía.

Bột phối liệu sau khi đã tạo hạt được đổ vào khuôn với lượng xác định, hình 7.2.4a; áp suất được ép sơ bộ từ phía trên nhờ chày trên 2, hình 7.2.4b; sau đó tháo xuyên đỡ cối 4 ra khỏi khuôn và tiến hành ép tiếp đến áp suất cần thiết, hình 7.2.4c, lúc này cối 1 được tự do di động, mẫu được ép từ hai phía. Lấy mẫu ra khỏi khuôn nhờ một xuyên đẩy 6.

Đối với những mẫu gốm thông thường thì áp suất nén cần thiết khoảng từ 30 đến 50MPa, trong một số trường hợp đặc biệt áp suất nén có thể lên đến 800MPa.



Hình 7.2.4. Sơ đồ ép hai phía

1- cốt; 2- chày trên; 3- chày dưới; 4- xuyên đỡ; 5- hạt bột; 6- xuyên đẩy.

Trong sản xuất, khi chế tạo các phần tử tự điện dạng đĩa tròn hoặc vuông người ta thường dùng phương pháp ép tự động, năng suất khoảng 50 đến 100 mẫu trong một phút.

Ngoài ra còn dùng phương pháp cán (bề dày có thể đạt tới 0,2mm), phương pháp đùn, kéo trong các trường hợp chế tạo tụ ống, các bimorph, ống sứ nhiều lỗ ...

Khi ép mẫu cần chú ý giảm tối đa sự chênh lệch áp suất giữa các phần trong mẫu vì nó làm mật độ của mẫu không đồng đều: mật độ ở vùng ngoài biên sẽ lớn hơn ở vùng trung tâm mẫu. Trong công nghệ người ta chú ý các biện pháp sau:

+Tăng tối đa khối lượng riêng của hạt khi tạo hạt;

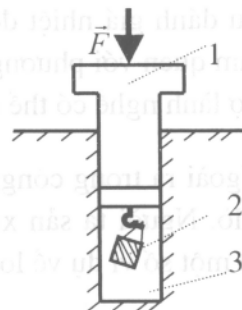
+Giảm ma sát giữa hạt bột và thành cối (có thể bôi trơn thành cối bằng các vật liệu loại dầu hoả; thành cối phải nhẵn, cối-chày phải khít và ít bị bào mòn...);

+Trong quá trình ép, cối phải di động được so với mẫu (ép hai phía và cối được đặt lên một lò xo).

b/ Ép thuỷ tĩnh

Phương pháp ép thuỷ tĩnh được Kavaxima và Saito nghiên cứu đầu tiên. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp được mô tả trên hình 7.2.5. Mẫu 2 sau khi ép tạo dáng sơ bộ

được bọc vào túi cao su rồi treo vào cối có chứa chất lỏng 3 (ví dụ như nước hay glicerol...). Khi tác dụng lực nén lên chày 1 thì áp suất của chất lỏng sẽ tăng, mẫu bị nén đều đặn từ tất cả các phía, nhờ thế mà áp suất nén sẽ phân bố đều hơn trong mẫu. Tuy nhiên khi ép sơ bộ trong mẫu đã xuất hiện sự chênh lệch áp suất và không thể trừ khử hoàn toàn được. Thực nghiệm cho thấy các mẫu ép bằng phương pháp thủy tĩnh có sự chênh lệch áp suất (cũng như mật độ của mẫu) thấp hơn so với các mẫu ép theo khuôn. Đặc biệt đối với những mẫu dài (chiều dài lớn hơn chiều rộng rất nhiều) thì phương pháp ép thủy tĩnh sẽ phát huy lợi thế.



Hình 7.2.5. Sơ đồ ép thủy tĩnh:
1-chày; 2-mẫu; 3-chất lỏng.

7.2.7. Thiêu kết (nung)

Đây là khâu quan trọng nhất trong công nghệ gốm. Đối với mỗi loại gốm cụ thể ta phải tìm ra được qui trình nung tối ưu nhất.

a/ Lò nung

- Trong công nghệ gốm để đốt lò người ta dùng điện, dầu mazút, khí đốt, than. Tuy nhiên người ta hay dùng lò điện. Trong lò điện, thường dùng các thanh điện trở cacbit silic (SiC) để đốt lò. Lò điện có thể làm việc đến 1500°C trong không khí. Khác với các điện trở kim loại, điện trở của cacbit silic phụ thuộc vào điện áp đặt vào, đặc biệt là ở nhiệt độ cao. Vì thế người ta dùng biến áp để điều chỉnh điện áp khi tăng nhiệt độ.

Trong chân không và khí trơ người ta dùng điện trở than (graphit) để đốt nóng, nhiệt độ tối đa có thể đạt đến 2000°C . Khi thiêu kết các loại gốm cao nhôm (coridon) cần phải dùng lò mazút.

- Xác định và điều khiển nhiệt độ lò bằng cặp nhiệt platin-platin rodi.

- Có thể đánh giá nhiệt độ lò bằng hỏa kế hoặc bằng mắt. Dựa vào màu của bức xạ ta có thể đánh giá được nhiệt độ lò nhờ định luật Wien: $\lambda_m T = 2883,6 \mu\text{m.K}$. Ở nhiệt độ 6500°C ta sẽ thấy ánh sáng phát ra màu trắng như ánh sáng mặt trời, khi nhiệt độ giảm thì bước sóng dài ra, dịch về phía đỏ. Ví dụ: nhìn bằng mắt thường, nhiệt độ trong lò 500°C sẽ thấy màu đỏ sẫm, 700°C – màu đỏ, 800°C – màu đỏ huyết, 900°C – màu đỏ anh đào, 1000°C – màu đỏ sáng, 1100°C – màu vàng chanh, 1200°C – màu vàng sáng, 1300°C – màu trắng, 1500°C – màu trắng chói.

Nếu đánh giá nhiệt độ bằng mắt thường, ta phải nhìn vào thành lò hay vật nung. Khi đã làm quen với phương pháp nhìn ta có thể đoán nhiệt độ chính xác đến $\pm 20K$, còn những thợ lành nghề có thể đoán chính xác đến $\pm 10K$.

- Ngoài ra trong công nghiệp gốm thường dùng côn nhiệt (côn zeger) để đánh giá nhiệt độ lò. Người ta sản xuất hàng loạt côn nhiệt và được chuẩn nhiệt độ. Bảng 7.2.2 giới thiệu một số ví dụ về loại côn nhiệt của Nhật.

Bảng 7.2.2. Mã số côn zeger và nhiệt độ gục của côn

Mã số	0a	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7
Nhiệt độ gục, $^{\circ}C$	1080	1100	1120	1140	1160	1180	1200	1230

8	9	10	11	12	13	14	15
1250	1280	1300	1320	1350	1380	1410	1435

Các côn nhiệt thích hợp được đặt vào trong lò nung như hình 7.2.6: khi nhiệt độ lò đạt đến nhiệt độ dẻo của côn thì côn sẽ gục xuống, từ đó ta có thể biết được nhiệt độ lò.

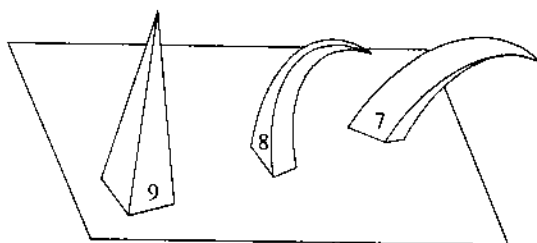
Ví dụ: Côn số 9 ứng với nhiệt độ $1280^{\circ}C$ chưa bị gục;

Côn số 8 ứng với nhiệt độ $1250^{\circ}C$ đang bị gục;

Côn số 7 ứng với nhiệt độ $1230^{\circ}C$ đã gục hoàn toàn.

Như vậy nhiệt độ lò đang cỡ $1250^{\circ}C$.

- Chén nung và bột lót: Khi nung gốm phải được xếp vào hộp (chén) nung sạch (thường dùng chén coridon, niken, platin). Ưu điểm của các loại chén này là dẫn nhiệt tốt cho nên phân bố nhiệt trong chén là đồng đều.



Hình 7.2.6. Côn zeger trong lò.

Các phôi gốm không được đặt trực tiếp vào chén mà phải dùng bột lót ở đáy chén và giữa các phôi. Phải chọn loại bột lót không tác dụng hoá học với chén và với phôi gốm.

b) Chế độ nâng nhiệt

Đối với mỗi sản phẩm gốm nhất định phải tìm được chế độ nâng nhiệt tối ưu. Trên hình 7.2.7 đưa ra một ví dụ về chế độ nâng nhiệt.

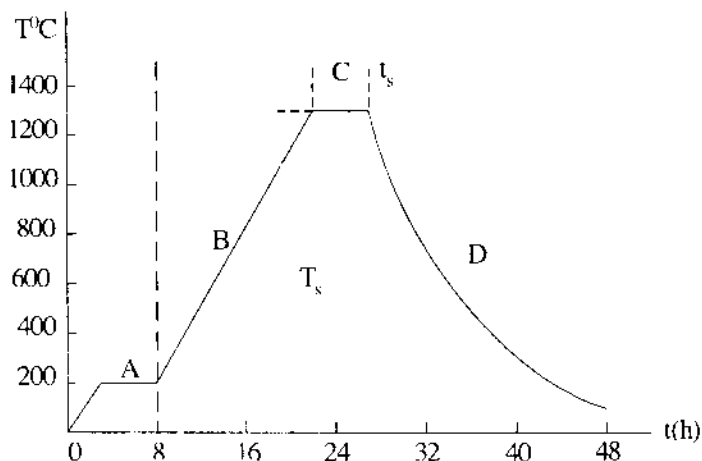
- Đoạn A: trong công nghiệp gốm gọi là giai đoạn sấy. Giữ ở nhiệt độ này (cỡ 150-200⁰C) để tách ẩm và các chất hữu cơ. Lượng mẫu trong lò càng nhiều, mẫu càng lớn và dày thì càng phải kéo dài giai đoạn này.

- Đoạn B: đây là giai đoạn nung nhiệt. Chi tiết càng lớn thì tốc độ nung nhiệt phải càng chậm. Trong vùng nhiệt

độ này sẽ xảy ra các quá trình giãn nở mạnh cũng như co ngót mạnh cho nên việc nung nhiệt càng phải rất thận trọng. Đường nung nhiệt có thể không phải là đường thẳng.

- Đoạn C: giữ nhiệt độ lò không đổi T_s gọi là nhiệt độ lưu. T_s là nhiệt độ nung cực đại được chọn cho từng loại vật liệu, thời gian giữ ở nhiệt độ T_s là thời gian lưu t_s , thường khoảng từ 0,5 đến 2 giờ. Đây là giai đoạn tạo gốm, kích thước hạt tăng dần. Một điều quan trọng trong giai đoạn này là giữ cho nhiệt độ trong lò ổn định, nhiệt độ cực đại được cân bằng trong toàn lò. Nếu trong thời gian lưu nhiệt độ trong lò tăng lên dù trong một thời gian ngắn thì điều kiện nung đã thay đổi và tất nhiên có thể làm thay đổi tính chất của vật liệu.

- Đoạn D: là giai đoạn hạ nhiệt độ. Phải giảm nhiệt độ từ từ để tránh nứt, cong vênh mẫu gốm, đặc biệt thận trọng đối với các sản phẩm có kích thước lớn.



Hình 7.2.7. Đường cong nung nhiệt khi nung: đoạn A-sấy; B-nung nhiệt; C-lưu; D-làm nguội.

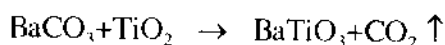
c/ Các quá trình xảy ra khi nung

Vấn đề đặt ra là các quá trình nào xảy ra khi thiêu kết? Giải thích được các quá trình này ta sẽ hiểu được các hiện tượng xảy ra khi thiêu kết gốm và tìm được công nghệ nung gốm thích hợp.

Để làm ví dụ, ta xét sự hình thành gốm bari titanat- BaTiO_3 khi nung. Trên hình 7.2.8 chỉ ra sự thay đổi các đặc tính của mẫu hỗn hợp BaCO_3 và TiO_2 trong quá trình nung với tốc độ nung nhiệt 300K/h.

Hình 7.2.8 cho thấy từ nhiệt độ phòng đến khoảng 700⁰C sự giãn nở mẫu hầu như tuyến tính, đây là giai đoạn thoát ẩm, phân huỷ chất kết dính.

Bắt đầu từ 700°C thì dần nở mạnh lên và bắt đầu xảy ra phản ứng tạo pha rắn, kèm theo thải khí CO₂:



Khi đó CO₂ bay ra, ρ giảm, BaCO₃ giảm, TiO₂ giảm còn BaTiO₃ tăng.

Đến nhiệt độ 1100°C thì dần nở đạt cực đại khoảng (7-8%) tương ứng với việc kết thúc phản ứng tạo pha rắn BaTiO₃.

Khi nhiệt độ lớn hơn 1100°C mẫu bắt đầu co ngót mạnh tương ứng với quá trình tạo thành gốm, mật độ khối ρ của gốm tăng mạnh. Đến khoảng 1340-1400°C thì s và ρ, ε đều ít thay đổi.

Lưu ở nhiệt độ 1380°C càng lâu thì nhiệt độ trong lò càng đồng đều trong toàn lò, hạt gốm càng phát triển. Tùy theo yêu cầu mà ta quyết định thời gian lưu.

Chú ý: Các quá trình động trên cũng sẽ thay đổi nếu thay đổi ít nhiều chế độ nung (như tốc độ nâng nhiệt chẳng hạn), hoặc thay đổi các bước công nghệ khác.

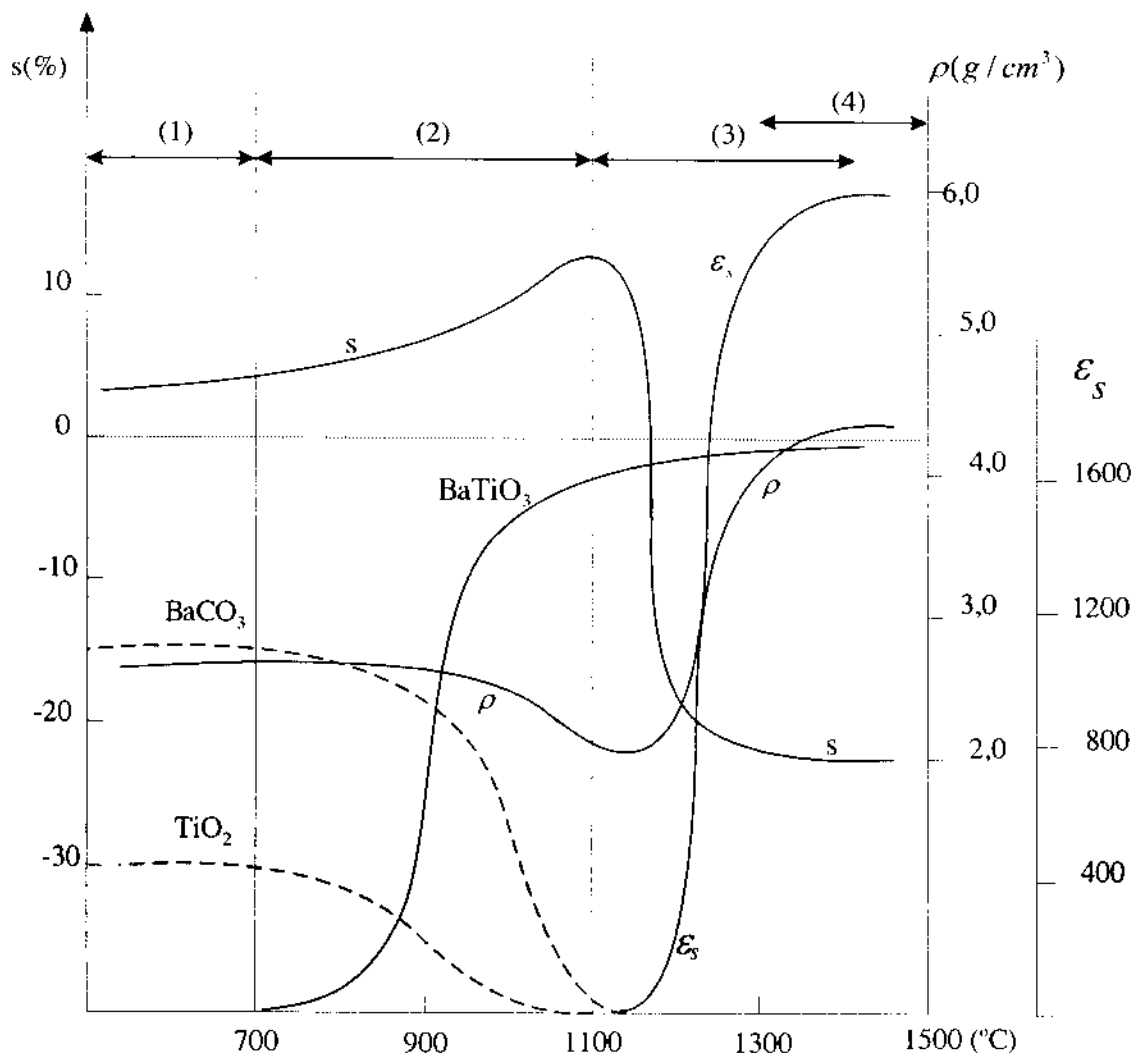
Tóm lại, quá trình nung gốm chia làm bốn khoảng:

- (1) Khoảng dần nở tuyến tính: kích thước mẫu tăng do dần nở tuyến tính. Khi đó ẩm bay hơi, phân huỷ chất kết dính.
- (2) Khoảng phản ứng tạo pha rắn: dần nở mạnh (ví dụ đối với BaTiO₃ cỡ 700-1100°C, thải CO₂).
- (3) Khoảng co ngót mạnh sau phản ứng tạo pha rắn để tạo thành gốm.
- (4) Khoảng phát triển hạt đơn tinh thể.

Bốn khoảng này cũng đặc trưng cho các loại gốm khác. Tuy nhiên đối với các vật liệu khác có thể có đôi chút khác biệt: phản ứng tạo pha rắn và các hiện tượng khác xảy ra không được tách bạch rõ nét, chúng có thể chồng chéo lên nhau, nhưng để nghiên cứu thuận tiện người ta vẫn chia quá trình nung gốm thành bốn giai đoạn như trên.

Các phương pháp thường dùng để nghiên cứu động học phản ứng trong thiêu kết gốm là phương pháp nhiệt vi sai, phương pháp Rơnghen, đo hệ số dẫn nở nhờ tia laser.

Các đường cong trên hình 7.2.8 mô tả sự thay đổi từ mẫu phối bột sang khối rắn với các định hướng tinh thể khác nhau. Nhờ phân tích rơnghen mà ta có được định hướng: BaCO₃(111); TiO₂(101); BaTiO₃(100).



Hình 7.2.8. Quá trình chuyển từ mẫu phối bột sang khối rắn BaTiO_3 :

1- đoạn dẫn nở tuyến tính;

2- đoạn dẫn nở mạnh, phản ứng tạo pha rắn;

3- đoạn co ngót, tạo gốm;

4- đoạn phát triển hạt;

s - đường cong co-dãn trong lò, đo bằng dụng cụ quang học;

ρ - khối lượng riêng của mẫu;

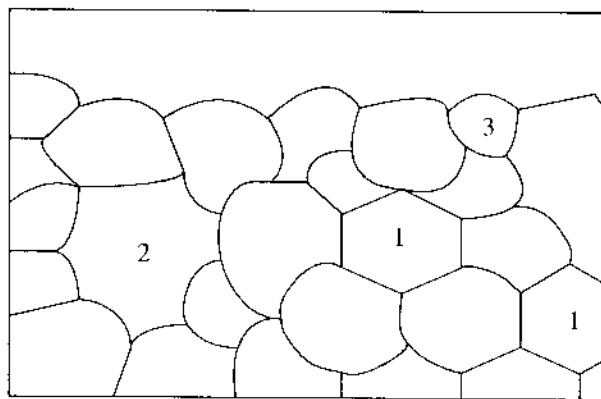
ϵ_s - hằng số điện môi.

7.2.8. Sự phát triển của hạt khi thiêu kết và ảnh hưởng của biên hạt lên tính chất của gốm

a) Sự phát triển của hạt gốm khi thiêu kết

Nếu quan sát các hạt đơn tinh thể trên một mặt cắt mẫu đã được đánh bóng ta có thể thấy như sau: ở những kim loại được ủ tốt thì các lát cắt hạt tinh thể con thường có hình lục giác, biên của ba hạt kề nhau hội tụ tại một điểm với các góc bằng nhau và bằng 120° .

Trên hình 7.2.9 vẽ ra sơ đồ các biên hạt của gốm đang lưu, ta có thể thấy một số hạt là lục giác đều (hạt 1), một số hạt có số cạnh lớn hơn 6 (hạt 2), một số hạt có số cạnh nhỏ hơn 6 (hạt 3). Nếu nhìn từ tâm hạt ta thấy các hạt có số cạnh lớn hơn 6 thì biên hạt có dạng lõm, còn các hạt có số cạnh nhỏ hơn 6 thì biên hạt có dạng lồi. Theo quan điểm năng lượng thì trạng thái nhiệt động ổn định khi năng lượng tự do cực tiểu. Trong trường hợp đang xét, hạt sẽ phát triển sao cho năng lượng bề mặt biên hạt đạt cực tiểu, nghĩa là hệ sẽ thay đổi sao cho làm giảm mật độ của biên. Như vậy các biên hạt sẽ chuyển động về phía tâm cong của chúng, có nghĩa là các hạt có số cạnh lớn hơn 6 sẽ phát triển còn các hạt có số cạnh nhỏ hơn 6 sẽ bị teo đi hoặc sát nhập với nhau để tạo thành những hạt đơn tinh lớn hơn.



Hình 7.2.9. Mô hình biên hạt trong gốm.

Tốc độ chuyển động của biên hạt sẽ tỷ lệ với độ cong của biên hạt. Như vậy tốc độ phát triển trung bình của hạt tinh thể sẽ tỷ lệ nghịch với đường kính của hạt. Nếu gọi đường kính trung bình của hạt là D ta có thể viết:

$$\frac{dD}{dt} \propto \frac{1}{D}$$

tích phân hai vế ta được:

$$D - D_0 = k t_x^{1/2}, \quad (7.2.4)$$

trong đó D_0 đường kính của hạt lúc thời gian lưu $t_x = 0$. Nếu xây dựng đồ thị $\ln(D - D_0)$ phụ thuộc vào $\ln t_x$ thì góc nghiêng sẽ phải bằng $1/2$. Tuy nhiên trong thực tế góc nghiêng đó khác $1/2$, cho nên về mặt thực nghiệm ta viết:

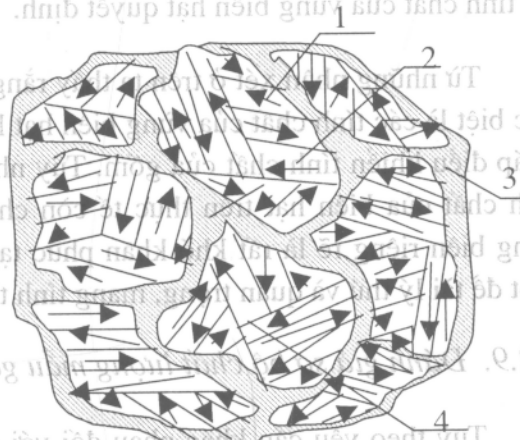
$$D - D_0 = k t_x^{1/n}, \quad (7.2.5)$$

trong đó : n nằm trong khoảng từ 2 đến 5. Từ công thức ta thấy về nguyên tắc, kích thước hạt có thể phát triển đến khi toàn bộ mẫu trở thành đơn tinh thể. Tuy nhiên trên thực tế không thể xảy ra vì trong mẫu gốm có chứa các tạp chất mà các biên hạt rất khó vượt qua. Các phép đo lường thực nghiệm cho thấy rằng sự phụ thuộc của $\lg D$ vào $\lg t_x$ sẽ tiến đến bão hoà khi $t > t_{s0}$ nào đó.

b) Ảnh hưởng của vùng biên hạt lên tính chất của gốm

Hình 7.2.10. Cấu trúc vi mô của $BaTiO_3$

- 1- vectơ phân cực phát P_s ;
- 2- hạt tinh thể;
- 3- lớp biên hạt (thuận điện);
- 4- vách đômên.



Gốm kỹ thuật là cuối kết dạng đa tinh thể: gồm các hạt tinh thể nhỏ cỡ $3\div 10\mu m$ và sắp xếp một cách ngẫu nhiên trong không gian, trên hình 7.2.10 giới thiệu mô hình vi cấu trúc của gốm $BaTiO_3$. Chính vì vậy các tính chất cơ, lý, hoá của gốm (đa tinh thể) khác với các tính chất của đơn tinh thể tương ứng. Ví dụ, các đơn tinh thể có tính dị hướng, còn đối với gốm, các hạt tinh thể nhỏ sắp xếp hỗn loạn, cho nên các hằng số của gốm có thể xem là các giá trị trung bình hoá theo mọi phương của đơn tinh thể. Tuy nhiên, sự trung bình hoá ở đây là phức tạp, phải tính đến các điều kiện cụ thể. Có thể chỉ ra rằng, nhiều tính chất cơ bản của gốm như hằng số điện môi, hệ số đàn hồi, độ cứng v.v... phụ thuộc vào sự cuối kết các tinh thể con. Nhiều người cho rằng để hiểu một cách sâu sắc các tính chất của gốm thì cần phải nghiên cứu kỹ càng các tính chất của đơn tinh thể. Tuy nhiên, trên thực tế vẫn đề lại không đơn giản như vậy, bởi vì giữa các hạt tinh thể có vùng biên hạt, chúng có ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của gốm.

Các tính chất vận chuyển trong vùng biên và trong hạt tinh thể rất khác nhau:

- + (Hiện tượng khuếch tán: thông thường tốc độ khuếch tán trong vùng biên lớn hơn trong tinh thể.
- + Tính dẫn nhiệt, dẫn điện trong đa tinh thể thường kém hơn trong đơn tinh thể bởi vì ở vùng biên hạt các electron, phonon phân tán hỗn loạn.
- + Độ cứng của đa tinh thể lớn hơn của đơn tinh thể. Lý do là vùng biên cản trở chuyển động của lệch mạng.
- + Trong vùng biên có tồn tại ứng suất, tạp chất nên làm tăng cục bộ năng lượng tự do, dẫn đến hoạt tính hoá học dạng tâm thực tăng lên. Nhờ hiệu ứng tâm thực này ta có thể quan sát dễ dàng hạt tinh thể và biên hạt nhờ phương pháp replic trong hiển vi điện tử.

+ Nghiên cứu cho thấy tính dẫn điện và độ bền điện ở các điện môi gồm chủ yếu do tính chất của vùng biên hạt quyết định.

Từ những nhận xét ở trên ta thấy rằng sự hiểu biết sâu sắc cấu trúc vi mô của gốm, đặc biệt là các tính chất của vùng biên hạt là vô cùng quan trọng. Từ đó ta có những biện pháp điều khiển tính chất của gốm. Tuy nhiên mối liên quan giữa các đặc trưng điện và tính chất của biên hạt trên thực tế còn chưa được nghiên cứu, bởi vì việc nghiên cứu vùng biên riêng rẽ là rất khó khăn phức tạp. Chính vì thế, nghiên cứu vùng biên hạt là một đề tài lý thú và quan trọng, mang tính thời sự.

7.2.9. Đánh giá sơ bộ chất lượng mẫu gốm

Tuỳ theo yêu cầu khác nhau đối với các loại gốm mà tiến hành đo đạc các thông số cần thiết của chúng như: tính chất cơ (độ cứng, hệ số đàn hồi...), tính chất điện (hằng số điện môi, tang góc hao, độ bền điện...), tính chất điện cơ (hệ số áp điện, hệ số liên kết điện cơ...), tính chất nhiệt (độ dẫn nhiệt, nhiệt dung riêng, ẩn nhiệt chuyển pha...)

Tuy nhiên, sau mỗi một mẻ gốm được sản xuất ra cần phải đánh giá sơ bộ như sau:

- Quan sát bằng mắt: loại bỏ tất cả các sản phẩm cong vênh, nứt nẻ, có mẫu không đồng đều v.v...

- Đánh giá độ hút nước: Trước tiên thử bằng cách rắc một giọt mực lên bề mặt mẫu, nếu giọt mực bị loang ra thì mẫu gốm phải bị loại bỏ. Sau đó đánh giá độ ngấm nước như sau: Cho mẫu gốm vào một cốc nước thuỷ tinh, đem đun sôi hàng giờ rồi lấy mẫu ra lau thật sạch, cân mẫu bằng cân phân tích ta được trọng lượng mẫu là A. Sau đó sấy mẫu trong lò sấy ở nhiệt độ $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ trên 12 giờ, cân mẫu ta được trọng lượng B. Khi đó độ ngấm nước được tính theo công thức:

$$\frac{A - B}{B} \cdot 100\% . \quad (7.2.6)$$

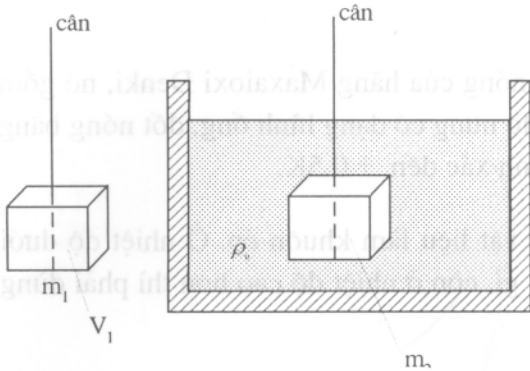
Độ ngấm nước phải nhỏ hơn 0,1%.

- Xác định khối lượng riêng của gốm: Mẫu được buộc vào một sợi chỉ rất mảnh, dùng cân phân tích cân mẫu trong không khí ta được khối lượng mẫu là m_1 , sau đó cân mẫu đó được nhúng vào chất lỏng có khối lượng riêng đã biết là ρ_0 , ta được khối lượng của mẫu là m_2 , hình 7.2.11.

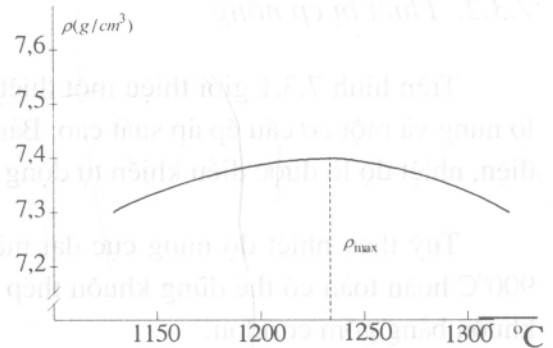
Giả thiết thể tích của mẫu là V, khối lượng riêng của mẫu ρ được tính theo công thức:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_0}{m_1 - m_2} \quad (7.2.7)$$

Khối lượng riêng của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết và thời gian lưu. Ví dụ: khối lượng riêng của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết T_s được chỉ ra trên hình 7.2.12. Thực nghiệm cho thấy các tính chất của gốm sẽ có giá trị tốt nhất ở chung quanh giá trị cực đại của ρ .



Hình 7.2.11. Phương pháp đánh giá khối lượng riêng của mẫu gốm.



Hình 7.2.12. Sự phụ thuộc vào T_s .

§7.3. Ép nóng

Để kết thúc chương này ta xét qua một công nghệ tạo hình và thiêu kết đồng thời mới được nghiên cứu ứng dụng cho công nghệ gốm, đó là phương pháp ép nóng.

7.3.1. Đặc điểm của phương pháp ép nóng

Đây là phương pháp ép đồng thời với nung nhiệt độ và thiêu kết. Phương pháp này không phải là mới trong luyện kim bột, tuy nhiên đối với các loại gốm như BT, PZT... cần phải ép và nung trong bầu khí quyển oxy hoá trong khuôn cối chày bằng gốm coridon. Vì vậy cần phải nghiên cứu nó như một phương pháp mới. Qua nhiều nghiên cứu cho thấy phương pháp ép nóng có những ưu điểm sau:

1/ Do tính chảy dẻo nên gốm đạt độ đậm đặc cao, khối lượng riêng có giá trị gần với lý thuyết.

2/ Vì áp suất tác dụng ở nhiệt độ cao nên các hạt dễ tiếp xúc với nhau và khuếch tán tăng nhanh cho nên nhiệt độ thiêu kết và thời gian lưu đều giảm.

3/ Hạt phát triển chậm nên có thể tạo ra gốm có cấu trúc hạt mịn, mặt khác lại có thể chọn chế độ ép nóng thích hợp, kích thích sự phát triển đột biến của hạt để nhận được gốm có kích thước hạt lớn.

4/ Có thể làm giảm sự bay hơi PbO và giảm khả năng thay đổi thành phần hợp thức đối với các loại gốm có chứa chì.

5/ Vì phương pháp này không cần đến chất kết dính cho nên giảm được một nguyên nhân làm xốp gốm và làm thay đổi các thông số của gốm.

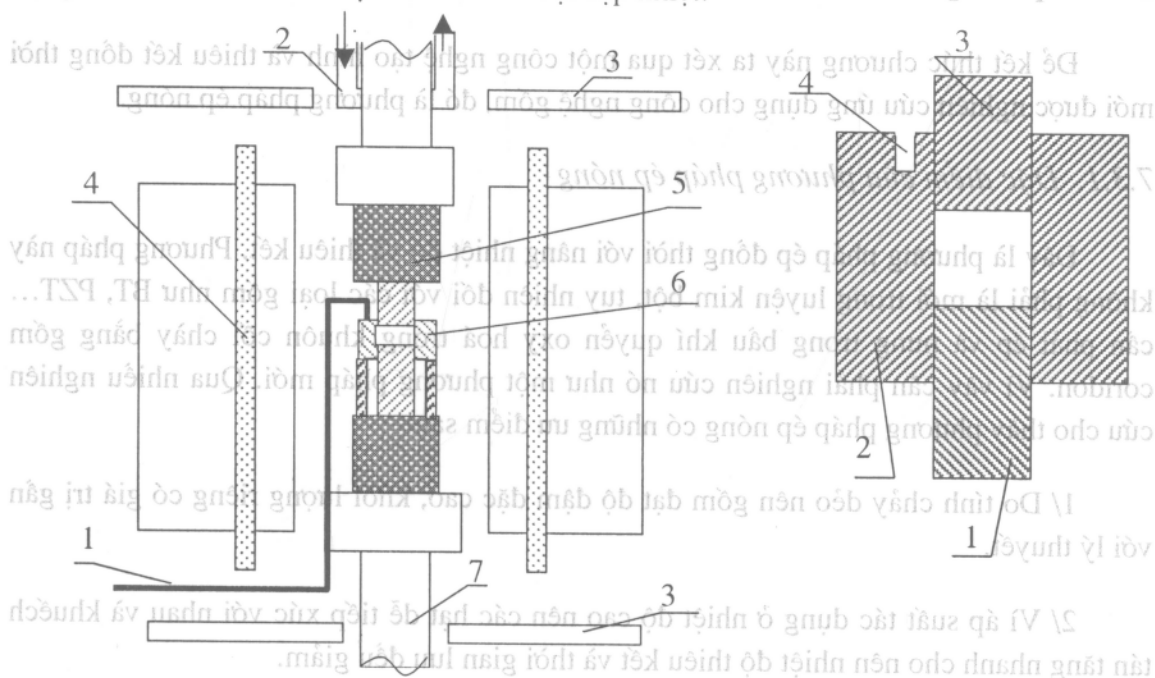
6/ Đối với một số vật liệu có thể xảy ra hiệu ứng định hướng tinh thể.

7.3.2. Thiết bị ép nóng

Trên hình 7.3.1 giới thiệu một thiết bị ép nóng của hãng Maxaioxi Đenki, nó gồm lò nung và một cơ cấu ép áp suất cao. Bản thân lò nung có dạng hình ống, đốt nóng bằng điện, nhiệt độ lò được điều khiển tự động và chính xác đến $\pm 0,5K$.

Tuỳ theo nhiệt độ nung cực đại mà chọn vật liệu làm khuôn ép. Ở nhiệt độ dưới $900^{\circ}C$ hoàn toàn có thể dùng khuôn thép không gỉ, còn ở nhiệt độ cao hơn thì phải dùng khuôn bằng gốm coridon.

Một trong những khó khăn của phương pháp ép nóng là việc chế tạo khuôn, nó phải không được phản ứng với mẫu ở nhiệt độ cao đồng thời lại phải có độ bền cơ cao. Hình 7.3.2 trình bày một loại khuôn ép nóng đã được dùng: gồm cối tròn và hai chày di động, trên khuôn cối có một lỗ nhỏ 4 để đặt cặp nhiệt.



Hình 7.3.1 Sơ đồ thiết bị ép nóng:

1- cặp nhiệt; 2- nước làm nguội; 3- tấm kim loại phản xạ nhiệt; 4- thanh đốt lò; 5- thanh coridon mật độ cao; 6- khuôn ép; 7- chày di động.

Hình 7.3.2 Khuôn ép nóng:

1- chày dưới; 2- thân khuôn; 3- chày trên; 4- khe đặt cặp nhiệt.

7.3.3. Công nghệ ép nóng

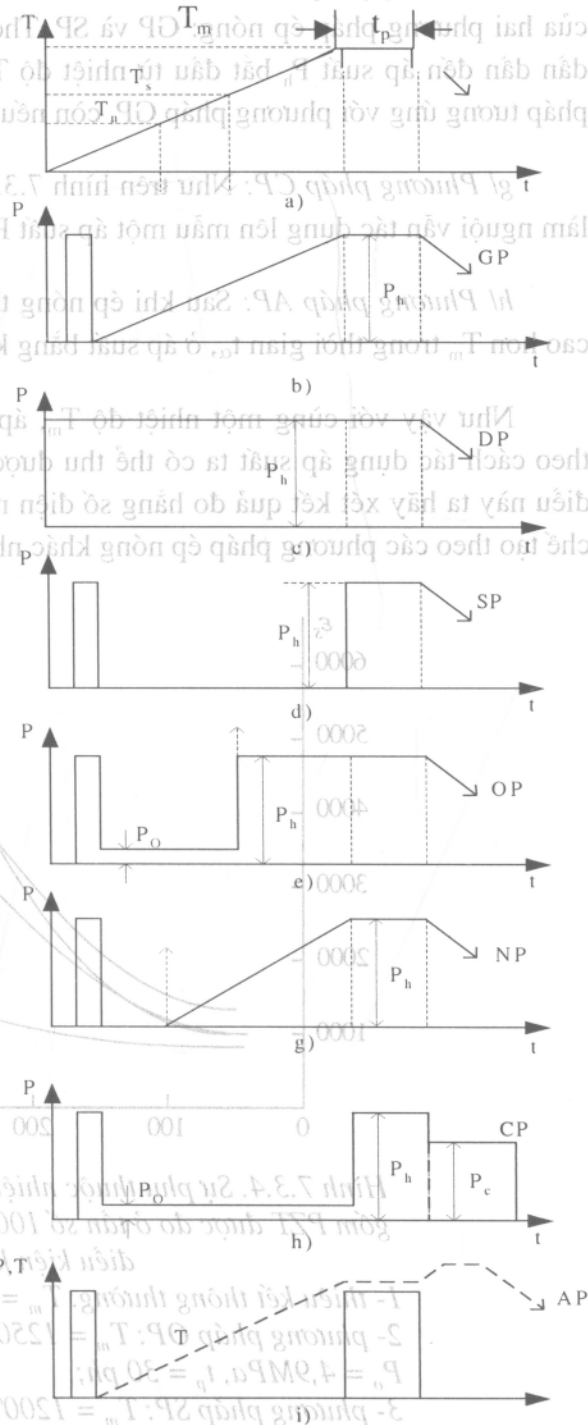
Trước khi thực hiện ép nóng cần phải ép mẫu sơ bộ ở nhiệt độ phòng, sau đó mới đặt mẫu vào khuôn để ép nóng. Khi ép nóng cần phải xác định ba thông số sau: nhiệt độ cực đại T_m , áp suất nén cực đại P_h ở nhiệt độ T_m ; thời gian lưu ở nhiệt độ cực đại và áp suất cực đại t_p .

Ngoài ba thông số kể trên, cách tác dụng áp lực khi nâng nhiệt cũng đóng vai trò quan trọng. Nhiệt độ trong ép nóng phải nâng từ từ, tránh đột biến như chỉ ra trên hình 7.3.3a. Tùy thuộc vào chế độ tác dụng áp suất mà tính chất của vật liệu cũng thay đổi. Ép nóng có thể thực hiện theo các phương pháp sau đây:

a/ Phương pháp GP: chế độ nâng áp suất được mô tả trên hình 7.3.3b. Một áp suất xác định được thiết lập ở nhiệt độ thấp, sau đó nâng từ từ nhiệt độ lò và giữ nguyên chày dưới, chày trên. Do mẫu bị giãn nở nhiệt mà áp suất sẽ tăng dần, đến nhiệt độ T_m thì áp suất đạt giá trị P_h .

b/ Phương pháp DP: Như chỉ ra trên hình 7.3.3c, áp suất P_h được đặt vào mẫu ngay từ nhiệt độ phòng và giữ ở áp suất đó trong suốt quá trình nâng nhiệt độ đến T_m , nghĩa là áp suất không đổi. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy sự phát triển hạt có thể đột biến.

c/ Phương pháp SP: Trong phương pháp này áp suất P_h được đặt vào mẫu sau khi nhiệt độ nung đã đạt được T_m (hình 7.3.3d) trong thời gian t_p . So với hai phương pháp trên, trong trường hợp này dễ thiêu kết hơn và dễ đạt độ đậm đặc hơn.



Hình 7.3.3. Các phương pháp ép nóng.

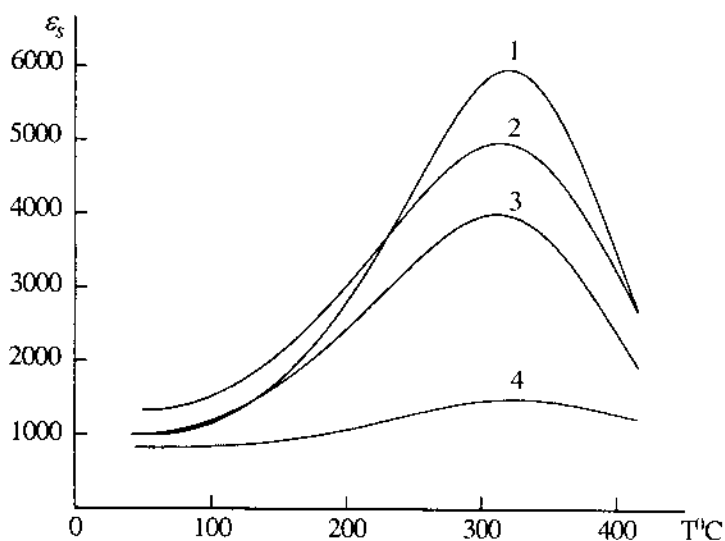
d/ *Phương pháp OP*: Như chỉ ra trên hình 7.3.3e, một áp suất rất nhỏ P_0 được đặt vào mẫu từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ T_s , sau đó áp suất được nâng lên áp suất P_h trong khoảng nhiệt độ từ T_s đến nhiệt độ T_m . Phương pháp này có hiệu quả đối với các vật liệu có chì, nó cản trở sự bay hơi ôxit chì ở nhiệt độ cao.

e/ *Phương pháp NP*: Như chỉ ra trên hình 7.3.3g, phương pháp này là sự kết hợp của hai phương pháp ép nóng: GP và SP. Theo phương pháp này áp suất được nâng lên dần dần đến áp suất P_h bắt đầu từ nhiệt độ T_n đến nhiệt độ T_m . Nếu $T_n = 0$ thì phương pháp tương ứng với phương pháp GP, còn nếu $T_n = T_m$ thì đó là phương pháp SP.

g/ *Phương pháp CP*: Như trên hình 7.3.3h chỉ ra, sau khi ép nóng, trong quá trình làm nguội vẫn tác dụng lên mẫu một áp suất P_c .

h/ *Phương pháp AP*: Sau khi ép nóng theo phương pháp SP, nâng nhiệt độ lên T_a cao hơn T_m trong thời gian t_a , ở áp suất bằng không hình 7.3.3i.

Như vậy với cùng một nhiệt độ T_m , áp suất ép cực đại P_h và thời gian ép t_p , tùy theo cách tác dụng áp suất ta có thể thu được kết quả hoàn toàn khác nhau. Để thấy rõ điều này ta hãy xét kết quả đo hằng số điện môi ϵ_s ở tần số 100kHz của gốm PZT được chế tạo theo các phương pháp ép nóng khác nhau như chỉ ra trên hình 7.3.4.



Hình 7.3.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi của gốm PZT được đo ở tần số 100 kHz và được chế tạo ở những điều kiện khác nhau:

- 1- thiêu kết thông thường: $T_m = 1300^\circ\text{C}$, $t_p = 1\text{h}$;
- 2- phương pháp OP: $T_m = 1250^\circ\text{C}$, $T_s = 800^\circ\text{C}$, $P_h = 9,8\text{MPa}$, $P_0 = 4,9\text{MPa}$, $t_p = 30\text{ph}$;
- 3- phương pháp SP: $T_m = 1200^\circ\text{C}$, $P_h = 20\text{MPa}$, $t_p = 30\text{ph}$;
- 4- phương pháp SP: $T_m = 800^\circ\text{C}$, $P_h = 70\text{MPa}$, $t_p = 30\text{ph}$;

Các nghiên cứu cho thấy rằng thiếu kết PZT theo phương pháp ép nóng rõ ràng là sẽ cho những hiệu ứng khác nhau phụ thuộc vào cách tác dụng áp suất. Nhưng một điều quan trọng hơn là trong mọi trường hợp, phương pháp ép nóng sẽ cho ta mật độ gốm tương tự như phương pháp ép thông thường nhưng ở nhiệt độ thấp hơn, có khi chênh lệch đến 400K.

Chương 8

CÁC LOẠI GỐM KỸ THUẬT - ĐIỆN TỬ

§8.1. Gốm áp điện

8.1.1. Hiện tượng áp điện

1/ Hiệu ứng áp điện thuận và ngược

Ở một số tinh thể điện môi khi tác dụng ứng suất, tinh thể không chỉ bị biến dạng mà còn bị phân cực và độ phân cực P tỷ lệ thuận với ứng suất T đặt vào. Đó là hiệu ứng áp điện thuận:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}, \quad \text{với } i, j, k = 1, 2, 3 \quad (8.1.1)$$

trong đó P_i là thành phần của vectơ phân cực, T_{jk} là thành phần của tenxơ ứng suất, d_{ijk} là modun áp điện (tenxơ bậc ba). Các tinh thể có tính chất như thế gọi là các tinh thể áp điện.

Ở các tinh thể áp điện cũng tồn tại hiệu ứng áp điện ngược: khi đặt tinh thể vào trong điện trường thì tinh thể bị biến dạng, biến dạng S cũng tỷ lệ thuận với điện trường E và có cùng hệ số tỷ lệ d như hiệu ứng thuận:

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i, \quad (8.1.2)$$

trong đó S_{jk} là thành phần tenxơ biến dạng, E_i là thành phần của vectơ cường độ điện trường.

Vì T_{ij} và S_{ij} là các tenxơ đối xứng với hai chỉ số ij nên các hiệu ứng áp điện có thể viết dưới dạng ma trận như sau:

$$P_m = d_{mj} T_j \quad (8.1.1a)$$

$$S_j = d_{mj} E_m \quad (8.1.2a)$$

với $m = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Như vậy môđun áp điện từ 27 thành phần giảm xuống còn 18 thành phần. Tuy theo tính đối xứng của tinh thể mà số thành phần độc lập của môđun áp điện còn giảm đi rất nhiều. Nếu kể đến tính chất đàn hồi của tinh thể thì các phương trình áp điện có thể viết dưới dạng sau:

+ Dạng d:

$$D_m = d_{im} T_i + \epsilon_{mn}^T E_n \quad (\text{Hiệu ứng thuận}) \quad (8.1.3)$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{im} E_m, \quad (\text{Hiệu ứng ngược}) \quad (8.1.4)$$

+ Dạng e: tương tự như trên

$$D = eS + \epsilon^S E$$

$$T = c^E S - eE$$

+ Dạng g

$$E = -gT + \beta^T D$$

$$S = s^D T + gD$$

+Dạng h:

$$T = c^D S - hD$$

$$E = -hS + \beta^S D$$

trong đó E và D là điện trường và điện dịch;

S và T là biến dạng và ứng suất;

s^E và c^E là hệ số đàn hồi và suất đàn hồi khi $E = \text{const}$, $s = c^{-1}$;

s^D và c^D là hệ số đàn hồi và suất đàn hồi khi $D = \text{const}$;

ϵ^T và β^T là hệ số điện môi khi $T = \text{const}$, $\beta = \epsilon^{-1}$;

ϵ^S và β^S là hệ số điện môi khi $S = \text{const}$;

d , e , g , h là các môđun áp điện ở những dạng khác nhau.

Tuỳ theo mục đích sử dụng các tinh thể áp điện mà ta chọn phương trình áp điện ở dạng thích hợp.

2/ Hệ số liên kết điện-cơ

Một thông số rất quan trọng của vật liệu áp điện là hệ số liên kết điện-cơ, ký hiệu là k , nó đặc trưng cho khả năng biến năng lượng điện thành năng lượng cơ và ngược lại, và được tính theo công thức:

$$k^2 = \frac{\text{Năng lượng điện biến thành năng lượng cơ}}{\text{Năng lượng điện đưa vào}} \quad (8.1.5a)$$

Thuyết động lực học cũng đã chứng minh được:

$$1 - k^2 = \frac{\epsilon^S}{\epsilon^T} \quad (8.1.5b)$$

trong đó ϵ^S và ϵ^T là hằng số điện môi với điều kiện biến dạng $S = \text{const}$, và ứng suất $T = \text{const}$.

3/ Hiệu ứng áp điện đối với gốm

Gốm áp điện (còn gọi là chất fero-điện) khi chưa phân cực thì không có tính áp điện. Chỉ sau khi phân cực (điện trường E cỡ 2,5÷3kV/mm) thì gốm mới trở thành chất áp điện thuộc nhóm đối xứng trụ, lớp đối xứng 6mm và ma-trận áp điện có dạng:

$$\|d_{ij}\| = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.1.6)$$

Ta thấy đối với gốm áp điện chỉ có 3 môđun áp điện độc lập là d_{33} , d_{31} và d_{15} .

Để nghiên cứu các tính chất áp điện người ta thường dùng các phương pháp cộng hưởng – phản cộng hưởng, phương pháp giả tĩnh... (xem chương 10).

8.1.2. Gốm áp điện trên cơ sở $BaTiO_3$ (ký hiệu là BT)

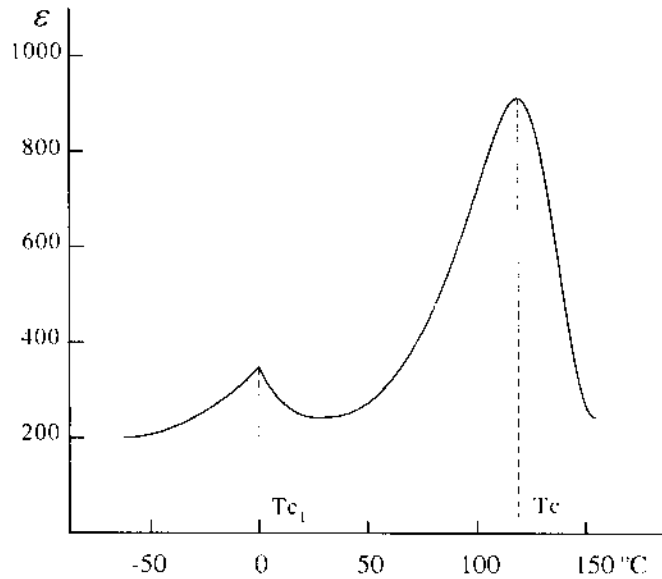
1/ Gốm $BaTiO_3$

Đây là gốm áp điện thông dụng được phát hiện đầu tiên, có hệ số liên kết điện - cơ tương đối cao ($k_p \sim 30\%$) so với tinh thể áp điện điển hình là thạch anh ($k \sim 10\%$). Gốm $BaTiO_3$ có hai điểm chuyển pha fero-điện điển hình là $T_c \approx 120^\circ\text{C}$ và $T_{c1} \approx 0^\circ\text{C}$. Gần điểm chuyển pha các tính chất điện môi và cơ-điện thay đổi rất mạnh. Trên hình 8.1.1 chỉ ra sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ vào nhiệt độ. Thông thường các thiết bị làm việc trong khoảng nhiệt độ từ -55°C đến 85°C , nghĩa là chứa điểm chuyển pha và gây ra sự

bất lợi trong việc ứng dụng gốm. Để dịch điểm chuyển pha ra khỏi vùng nhiệt độ làm việc người ta dùng dung dịch rắn trên cơ sở BaTiO_3 .

2/ Gốm trên cơ sở BaTiO_3

- Hệ gốm $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ hay còn viết $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$: Thực nghiệm cho thấy khi thêm CaTiO_3 vào BaTiO_3 sẽ làm T_{C1} giảm xuống còn T_C hầu như không thay đổi. Thêm 16% mol CaTiO_3 điểm T_{C1} hạ xuống nhiệt độ -55°C . Tuy nhiên k_p cũng sẽ giảm theo cho nên trên thực tế chỉ nên thêm 8% mol CaTiO_3 .



Hình 8.1.1. Hằng số ϵ của BaTiO_3 phụ thuộc vào nhiệt độ.

- Hệ gốm $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$: Nếu thêm PbTiO_3 vào BaTiO_3 thì điểm chuyển pha T_C sẽ dịch về phía nhiệt độ cao hơn 120°C , còn T_{C1} lại dịch về phía nhiệt độ thấp hơn. Thêm 8% mol PbTiO_3 thì $T_C = 158^\circ\text{C}$, còn T_{C1} thấp hơn -55°C . Như vậy tính chất áp điện của vật liệu này trong vùng nhiệt độ làm việc sẽ ổn định hơn, hệ số nhiệt độ giảm. Tuy nhiên càng thêm nhiều PbTiO_3 thì hệ số liên kết điện cơ cũng giảm. Vì vậy trên thực tế người ta chỉ dừng ở 8% mol PbTiO_3 .

- Ngoài ra còn có hệ gốm $(\text{Ba,Pb,Ca})\text{TiO}_3$: Với sự pha tạp Pb và Ca sẽ làm tăng nhiệt độ chuyển pha T_C , giảm nhiệt độ T_{C1} và làm cho việc thiêu kết gốm được dễ dàng hơn. Ví dụ gốm có thành phần 88% mol BaTiO_3 + 8% mol PbTiO_3 + 4% mol CaTiO_3 thì T_C tăng lên 160°C còn $T_{C1} = -50^\circ\text{C}$.

8.1.3. Gốm trên cơ sở $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (ký hiệu là PZT)

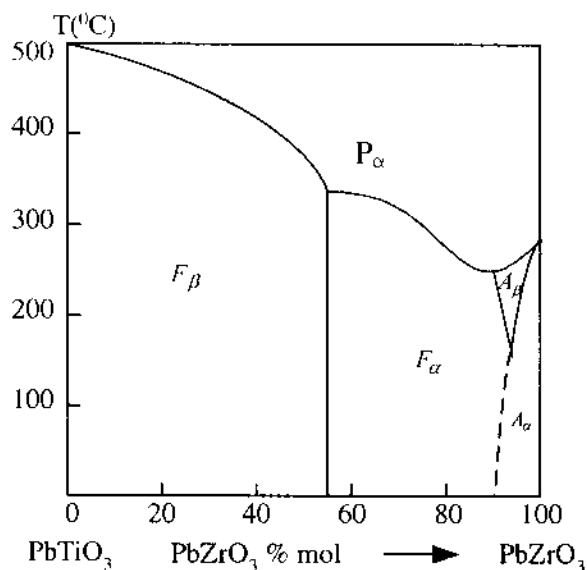
1/ Gốm $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$

Đây là dung dịch rắn có giản đồ pha chỉ ra trên hình 8.1.2. PbZrO_3 là chất phản fero-điện, còn PbTiO_3 là chất fero-điện. Ta nhận thấy pha phản fero-điện chỉ tồn tại trong một vùng nhỏ gần PbZrO_3 .

Ở pha fero-điện với tỷ số $\text{Zr:Ti} = 55:45$ sẽ xuất hiện biên giới phân chia nó thành hai biến thể: pha bốn phương và pha thoi. Như vậy ở đây pha thay đổi theo thành phần

của chúng, chuyển pha loại này gọi là chuyển pha “biến tính”. Thực nghiệm chứng tỏ rằng các tính chất áp điện lớn nhất ở gần biên pha biến tính.

Hình 8.1.2. Giản đồ pha của dung dịch rắn $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$:
 P_α - pha para-điện, lập phương;
 F_α pha fero-điện, thoi;
 F_β pha fero-điện, bốn phương;
 A_β pha phản fero-điện, thoi;
 A_α pha phản fero-điện, gần bốn phương.



Gốm áp điện PZT có nhiều ưu điểm so với gốm áp điện BT: có hiệu ứng áp điện lớn, hệ số liên kết điện-cơ cao, có thể đạt tới 0,7; không có chuyển pha trong khoảng nhiệt độ làm việc của gốm (T_c cỡ 300°C); có độ bền cơ học cao hơn.

2/ PZT biến thể

Đối với PZT thuần khiết (không có phụ gia) thì hệ số điện cơ k_p cao nhất có thể đạt được cỡ 50% ở 52%mol PbZrO_3 . Để thay đổi điều kiện công nghệ cũng như tính chất của gốm người ta pha tạp thêm vào dung dịch rắn các loại oxit thích hợp.

- Nếu thay một số ion Pb^{2+} bằng ion Ba^{2+} thì nhiệt độ chuyển pha T_c sẽ giảm, hằng số điện môi ϵ sẽ tăng lên ở nhiệt độ phòng.

- Nếu thay một số ion Pb^{2+} bằng ion Sr^{2+} thì cũng có những hiệu ứng tương tự như trên và đặc biệt nhiệt độ thiêu kết giảm, dễ thiêu kết. Trên thực tế người ta thay cỡ 1% nguyên tử cho cả hai trường hợp.

- Nếu thêm cỡ 1÷3% khối lượng các oxit Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 hay Bi_2O_3 thì thấy:

- + Trường khử cực E_c giảm, dễ phân cực;

- + Hệ số liên kết điện - cơ k_p tăng, lớn hơn 50%;

- + Điện trở suất ρ tăng 2-3 bậc;
- + Hệ số phẩm chất cơ Q_m giảm một số lần.

Đây là loại vật liệu fero-điện mềm.

- Nếu thêm Fe_2O_3 , NiO : Trường khử cực E_k tăng, khó phân cực; hệ số liên kết điện-cơ k_p giảm; hệ số phẩm chất cơ Q_m tăng. Đây là loại vật liệu fero-điện cứng.
- Thêm Cr_2O_3 , La_2O_3 thì các thông số vật liệu ổn định theo thời gian và nhiệt độ.

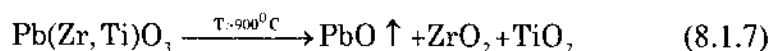
3/ Phân loại PZT

Như vậy tính chất của vật liệu thay đổi mạnh khi thêm các phụ gia khác nhau. Tùy theo mục đích sử dụng mà người ta phân chia vật liệu PZT thành 3 loại:

- Vật liệu fero-điện cứng: có tổn hao cơ nhỏ (hệ số phẩm chất cơ Q_m lớn hơn 300), trường khử cực lớn (chịu được điện áp cao), có k_p tương đối lớn. Loại vật liệu này dùng để chế tạo các đầu phát siêu âm công suất lớn, tạo điện áp cao.
- Vật liệu fero-điện mềm: có Q_m tương đối nhỏ, cỡ 80, nhưng có hệ số liên kết điện-cơ k_p cao. Vật liệu này dùng để chế tạo các đầu cảm biến, đầu thu phát siêu âm công suất nhỏ như microphon...
- Vật liệu có tính chất ổn định cao: hệ số nhiệt độ của các thông số vật liệu phải rất nhỏ (cỡ $10^{-6}/K$), độ hoá già nhỏ. Các vật liệu này dùng cho tụ chuẩn, các bộ lọc tần số...

8.1.4. Đặc điểm công nghệ của gốm PZT

Gốm PZT có thành phần hợp thức tương đối phức tạp và có chứa chì nên khi thiêu kết ở nhiệt độ cao sẽ kèm theo sự bay hơi của PbO , sẽ có thể làm thay đổi thành phần hợp thức và tất nhiên cũng làm thay đổi tính chất của vật liệu: làm giảm tính chất điện-cơ, tính chất điện môi, tính chất cơ...

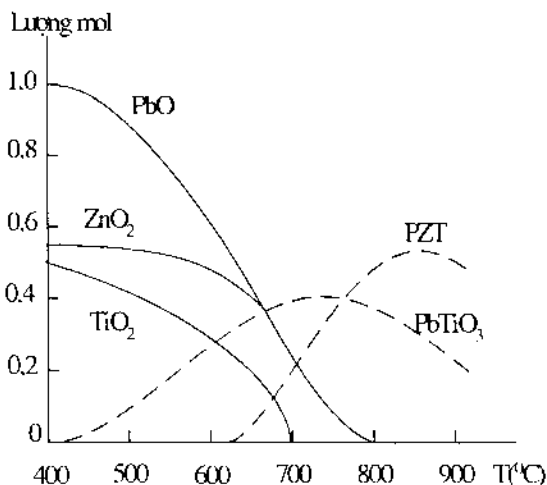


Trong công nghệ chế tạo gốm cần hết sức chú ý đến việc làm giảm và khống chế, điều khiển sự bay hơi của PbO . Như vậy đối với PZT ta phải:

- + Dùng công nghệ nung hai lần: nung sơ bộ và thiêu kết.
- + Áp dụng những biện pháp khống chế sự bay hơi của oxit chì.

II Nung sơ bộ

a/ Mục đích: Tìm nhiệt độ nung cực đại để tạo thành dung dịch rắn PZT nhưng tránh được nguy cơ bay hơi oxit chì. Để hiểu rõ hiện tượng này ta xét sự hình thành PZT phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Trên hình 8.1.3 chỉ ra sự tạo thành PZT từ các nguyên liệu ban đầu PbO, ZrO₂, TiO₂.



Từ các đồ thị trên ta nhận thấy: *Hình 8.1.3. Động học phản ứng trong nung sơ bộ.*

+ PbTiO₃ hình thành sớm hơn (ở nhiệt độ thấp hơn, bắt đầu ngay từ trên 400°C);

+ Dung dịch rắn PZT được hình thành bắt đầu từ nhiệt độ khoảng 670°C và PbTiO₃ cũng giảm dần. Đến nhiệt độ cỡ 900°C thì phản ứng tạo PZT đã đạt trên 90%. Tuy nhiên ở gần nhiệt độ này lại bắt đầu có sự phân huỷ PZT thành PbO, ZrO₂, TiO₂.

Trong thực tế nên chọn nhiệt độ nung sơ bộ cỡ 850 ÷ 880°C, dưới nhiệt độ bay hơi của PbO mà dung dịch rắn PZT đã có thể hình thành trên 90%. Thời gian lưu thường chọn khoảng 2h.

b/ Quy trình nung sơ bộ:

+ Bột nguyên liệu sau khi nghiền trộn được sấy khô, ép thành viên với áp suất cỡ 500kG/cm²;

+ Xếp vào chén nung (có bột lót), đáy kín rồi đưa vào lò nung;

+ Chế độ nâng nhiệt: dưới đây là một ví dụ mô phỏng:

$$T_{\text{nung}} = 850^{\circ}\text{C}, \quad t_{\text{lưu}} = 2\text{h};$$

từ nhiệt độ phòng đến 500°C: 5 ÷ 6 K/ph;

từ 500 đến 850°C: 3 ÷ 4 K/ph.

+ Kiểm tra vật liệu sau khi nung: Màu của mẫu phải đồng đều, sau đó cần xác định lượng chì dư và phải đạt cỡ 1 ÷ 2% khối lượng.

2/ Các nhân tố ảnh hưởng đến sự bay hơi PbO khi thiêu kết PZT

Sau khi nung sơ bộ ta phải đập, nghiền trộn, tạo hạt, tạo hình và thiêu kết. Nhiệt độ thiêu kết gốm cỡ 1200 đến 1380°C, ở nhiệt độ này có nguy cơ phân hủy PZT rất cao. Để khắc phục nguy cơ này ta cần xét các nhân tố ảnh hưởng đến sự bay hơi PbO.

- Ảnh hưởng của áp suất nén mẫu trong tạo hình: Khi nung ở nhiệt độ cao, sự bay hơi PbO xảy ra trước tiên trên bề mặt mẫu, do đó PbO sẽ khuếch tán từ những lớp trong ra bề mặt. Cho nên ta thấy áp suất nén mẫu càng cao, mẫu càng đậm đặc thì quá trình bay hơi do khuếch tán càng chậm. Tuy nhiên ta cũng không thể tăng áp suất nén mẫu lên mãi được vì sẽ làm tách lớp dẫn đến hỏng mẫu. Ta cần chọn áp suất nén mẫu tối ưu.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết T_s và thời gian lưu t_s : Sự bay hơi PbO càng mạnh khi nhiệt độ nung T_s càng cao, và PbO bay hơi càng nhiều khi thời gian lưu t_s càng lâu. Khi nhiệt độ $T > 850^\circ\text{C}$ thì PbO bắt đầu bay hơi, làm giảm trọng lượng mẫu. Vì vậy trong công nghệ cố gắng giảm nhiệt độ thiêu kết và giảm thời gian lưu. Tuy nhiên cũng không thể giảm được mãi vì nó ảnh hưởng đến chất lượng của gốm, cho nên phải tìm được nhiệt độ thiêu kết T_s và thời gian lưu t_s tối ưu.

- Sự bay hơi PbO phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu ban đầu: Để chế tạo PZT có thể dùng nguyên liệu ban đầu là PbO, các cacbonat, hydrat... Thực nghiệm cho thấy nếu dùng PbO làm nguyên liệu ban đầu thì giảm được sự bay hơi của PbO.

- Thực nghiệm cho thấy những mẫu chế tạo theo công nghệ nung hai lần thì sự bay hơi PbO nhỏ hơn so với những mẫu nung theo công nghệ nung một lần. Vì vậy đối với gốm PZT nên dùng công nghệ nung hai lần như đã nói ở trên.

- Thể tích trống trong hộp nung càng lớn thì bay hơi PbO càng mạnh, vì vậy nên xếp mẫu tối đa vào hộp nung.

3/ Khống chế sự bay hơi PbO

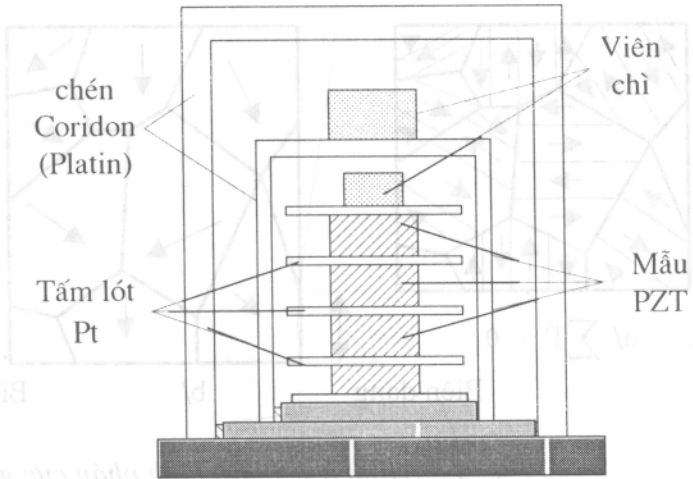
Ở trên ta đã thấy có thể chọn công nghệ tối ưu để giảm sự bay hơi PbO, tuy nhiên ta cũng không thể loại trừ được hiệu ứng này. Vì thế ta phải áp dụng các biện pháp khống chế sự bay hơi PbO khi thiêu kết để đảm bảo thành phần hợp thức của gốm. Có thể dùng các biện pháp sau:

- Thêm một lượng oxit chì dư so với thành phần hợp thức để bù lại sự mất mát chì khi thiêu kết. Tuy nhiên cách này sẽ khó đảm bảo được sự đồng đều trong mẫu.

- Nung mẫu trong bầu khí quyển oxit chì: Để tạo ra bầu khí quyển chì trong hộp nung người ta chế tạo ra những viên chì và xếp vào cùng với mẫu gốm. Các viên chì có

thể chế tạo từ $Pb_3O_4 + ZrO_2$ hoặc từ $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2 + 3ZrO_2$, hỗn hợp trên được ép thành viên với áp suất thấp. Đặc điểm của các viên chì là PbO bay hơi ở nhiệt độ thấp.

Các mẫu gốm và viên chì được xếp vào mẫu như hình 8.1.4. Ở đây nên dùng hộp nung kép gồm hai hộp nung lồng vào nhau để PbO khó thoát ra ngoài không khí.



Hình 8.1.4. Cách xếp mẫu vào hộp nung khi các mẫu có chứa chì.

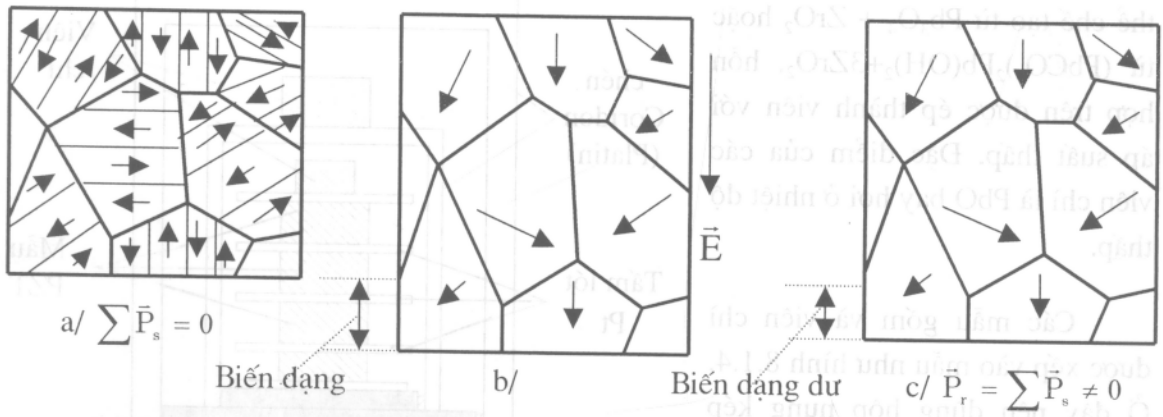
Khi xếp mẫu cần chú ý:

- + Các mẫu xếp sao cho khoảng không gian trống là nhỏ nhất;
- + Lót mẫu bằng bột lót ZrO_2 hoặc bằng lá Ni, Pt;
- + Số lượng viên chì xếp vào được xác định qua thực nghiệm.

8.1.5. Phân cực gốm

II Cơ chế phân cực gốm

Gốm áp điện có cấu trúc gồm các hạt tinh thể, trong mỗi hạt tinh thể lại chia thành các miền hay còn gọi là các đômen, trong đó có vectơ phân cực tự phát $\vec{P}_s$ khác không, hình 8.1.5a. Khi chưa tác dụng điện trường ngoài thì $\sum \vec{P}_s = 0$ do sự sắp xếp hỗn loạn của $\vec{P}_s$ trong khối gốm. Khi tác dụng điện trường vào khối vật liệu gốm thì gốm bị phân cực, cơ chế phân cực gốm khá phức tạp. Ở đây ta chỉ xét đến cơ chế dời vách đômen: khi điện trường ngoài E đủ lớn thì mỗi hạt gốm từ trạng thái đa đômen trở thành đơn đômen, hình 8.1.5b, các vectơ phân cực tự phát sẽ có hướng ưu tiên theo chiều điện trường. Lúc này toàn bộ khối gốm bị biến dạng. Bây giờ ta bỏ điện trường ngoài, khối gốm vẫn còn biến dạng dư và bị phân cực với độ phân cực dư P_r , hình 8.1.5c. Trên hình 8.1.6 chỉ ra vành trễ điện môi của gốm áp điện.



Hình 8.1.5. Mô hình phân cực gồm áp điện

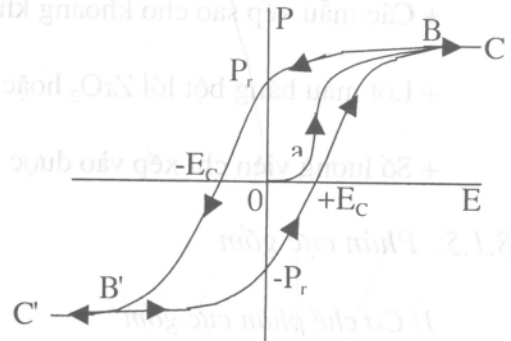
a/ gồm chưa phân cực; b/ gồm đang chịu tác dụng của điện trường ngoài; c/ gồm đã phân cực.

2/ Các phương pháp phân cực gốm

a/ Phân cực ở nhiệt độ phòng: Tác dụng điện trường E lên mẫu gốm ở nhiệt độ phòng trong một khoảng thời gian nào đó. Ví dụ, đối với BT tác dụng $E_p = 2\text{MV/m}$ trong khoảng thời gian 0,5 đến 2 h.

b/ Phân cực ở nhiệt độ cao: Đưa nhiệt độ lên gần nhiệt độ chuyển pha T_C rồi tác dụng điện trường lên mẫu. Khi đó quá trình phân cực sẽ nhanh hơn.

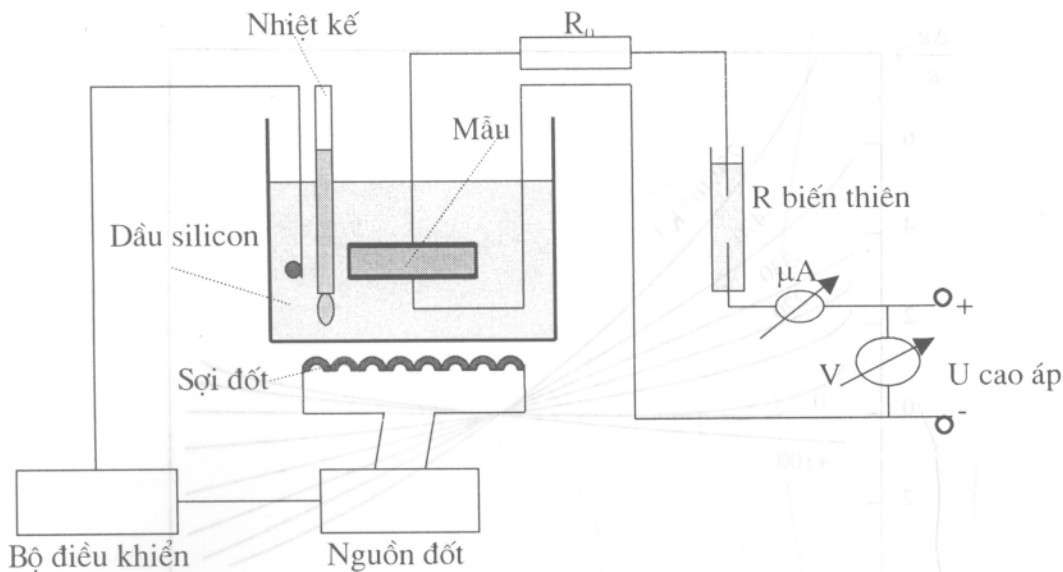
c/ Phương pháp làm nguội trong điện trường: Nâng nhiệt độ mẫu lên trên nhiệt độ chuyển pha T_C , tác dụng điện trường E và làm nguội mẫu trong điện trường.



Hình 8.1.6. Vành trễ điện môi.

3/ Sơ đồ phân cực gốm

Đối với các mẫu mỏng (cỡ 0,2mm trở xuống) có thể tiến hành phân cực ở nhiệt độ phòng bằng cách tác dụng trực tiếp điện áp một chiều lên mẫu. Thông thường các mẫu có bề dày từ 1mm đến 15mm hoặc hơn nữa, khi phân cực phải tác dụng một điện áp rất cao. Cho nên để tránh sự phóng điện do độ dẫn bề mặt cũng như nâng nhiệt độ cho mẫu người ta đặt mẫu trong bể dầu cách điện có điều khiển nhiệt độ. Một trong những sơ đồ phân cực đơn giản nhất được trình bày trên hình 8.1.7.



Hình 8.1.7. Sơ đồ nguyên lý phân cực gôm áp điện.

§ 8.2. Gôm tụ

8.2.1. Các yêu cầu chỉ tiêu kỹ thuật đối với gôm tụ

- Phải có hằng số điện môi ϵ cao, ổn định về nhiệt độ và tần số. Trong một số trường hợp yêu cầu ϵ phải rất ít thay đổi (bằng phẳng) trong khoảng nhiệt độ làm việc, nghĩa là $TK\epsilon$ phải rất nhỏ.

- Tổn hao điện môi càng nhỏ càng tốt (tangent loss nhỏ).

- Độ bền điện $E_{đl}$ cao, điện trở suất ρ lớn, trên $10^7 \Omega m$.

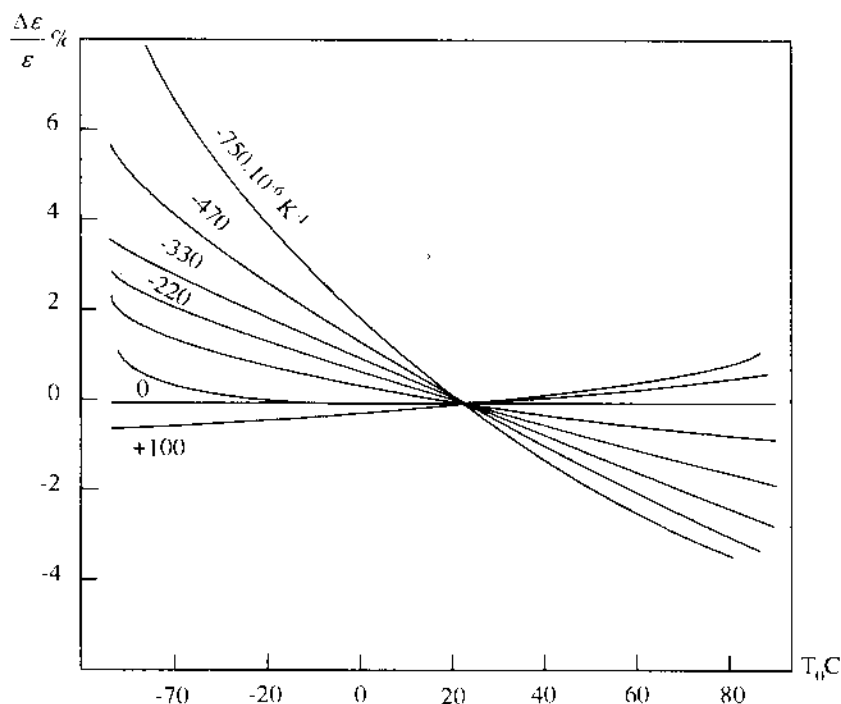
- Độ bền cơ càng cao càng tốt.

- Công nghệ chế tạo càng đơn giản càng tốt, ít những yêu cầu khắt khe về công nghệ.

8.2.2. Vật liệu gôm làm tụ bù nhiệt

Tụ bù nhiệt được sử dụng rộng rãi trong các mạch cộng hưởng LC cũng như trong các mạch đo. Ví dụ: tần số cộng hưởng f_r của khung dao động (hoặc bộ lọc tần số) chứa cuộn cảm L và tụ điện C được tính theo công thức:

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (8.2.1)$$



Hình 8.2.1. Hệ số nhiệt độ của điện dung tụ điện để bù nhiệt độ.
Vì sự phụ thuộc của ϵ không hoàn toàn tuyến tính nên TK_{ϵ} được tính theo công thức:

$$TK_{\epsilon} = \frac{1}{60} \frac{C_{85^{\circ}C} - C_{25^{\circ}C}}{C_{25^{\circ}C}}, K^{-1}.$$

Nếu L thay đổi theo nhiệt độ, ví dụ có hệ số nhiệt độ bằng $+150.10^{-6}K^{-1}$, muốn f_r không thay đổi và không phụ thuộc nhiệt độ thì hệ số nhiệt độ của tụ C cần phải bằng $-150.10^{-6}K^{-1}$. Vật liệu dùng cho tụ bù nhiệt thông dụng nhất là gốm, chúng có nhiều ưu việt: bền về hoá học, không thay đổi theo thời gian, hằng số điện môi phụ thuộc tuyến tính theo nhiệt độ và có tính thuận nghịch, khi mà cực bạc lại làm tăng độ ổn định điện dung.

Yêu cầu hàng đầu của vật liệu loại này là sự phụ thuộc tuyến tính của hằng số điện môi ϵ vào nhiệt độ.

Người ta đã xây dựng những tiêu chuẩn khác nhau về hệ số nhiệt độ của ϵ (TK_{ϵ}) của các vật liệu gốm tụ để bù nhiệt độ: từ $+100$ đến $-750.10^{-6}K^{-1}$, hình 8.2.1. Ngoài ra đôi khi cũng còn dùng những giá trị đặc biệt như -1400 , -2200 , -3300 , $-4700.10^{-6}K^{-1}$. Trên hình 8.2.1 ta thấy: nếu tụ có TK_{ϵ} bằng $-750.10^{-6}K^{-1}$ thì khi nhiệt độ tăng 10K, hằng số điện môi giảm đi 0,75%. Gốm TiO_2 tinh khiết có hệ số nhiệt độ như trên.

Trên thị trường có bán các tụ bù nhiệt với ký hiệu N... hoặc P..., tương ứng với hệ số nhiệt độ âm hoặc dương. Ví dụ: N750 có nghĩa là tụ có hệ số nhiệt độ $TK_C = -750.10^{-6}K^{-1}$; P100 có nghĩa là $TK_C = +100.10^{-6}K^{-1}$; còn NPO nghĩa là $TK_C = 0$.

- Hệ hai cấu tử $MgO-TiO_2$ có thể nhận hệ số nhiệt độ từ N800 đến P160 tùy thuộc vào thành phần của chúng.

- Hệ 3 cấu tử $MgO-TiO_2$ với $0 \pm 10\%$ khối lượng CaO thì TK_C có thể đạt từ N150 đến P100.

- Dung dịch rắn $(Ba, Sr, Ca)TiO_3$ có $TK_C > N2200$

- Hệ $La_2O_3-TiO_2$ có hệ số nhiệt độ TK_C từ NPO đến N750 và có một đặc điểm là hằng số điện môi tăng lên 10-20% so với vật liệu không chứa La_2O_3 .

Ngoài ra còn có rất nhiều hệ vật liệu khác được dùng để chế tạo tụ bù nhiệt độ.

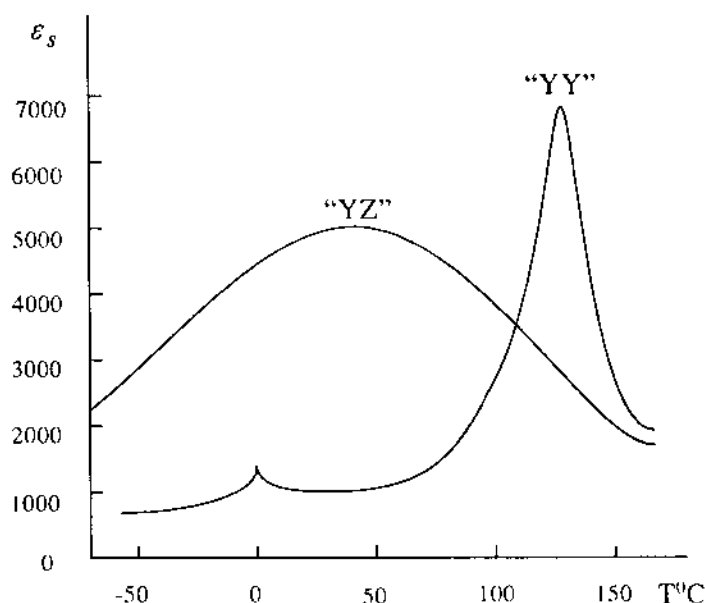
8.2.3. Vật liệu tụ điện có hằng số điện môi cao

Một trong những yêu cầu quan trọng đối với các thiết bị điện tử hiện đại là kích thước nhỏ và gọn nhẹ. Vì vậy các linh kiện điện tử như tụ điện, điện trở, vi mạch... cũng phải thu nhỏ tối đa. Đối với tụ điện, điện dung được xác định bằng công thức:

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \quad (8.2.2)$$

trong đó $\epsilon_0 = 8,86.10^{-12}F/m$ là hằng số điện môi tuyệt đối của chân không, ϵ là

hằng số điện môi tỷ đối của vật liệu trong tụ, S là diện tích má tụ và d là khoảng cách giữa hai má tụ. Từ công thức ta thấy với cùng một điện dung C nếu ϵ tăng lên ngàn lần thì kích thước tụ sẽ giảm đi được ngàn lần. Vật liệu gốm fero-điện đáp ứng tốt nhất yêu cầu trên: ϵ có thể đạt đến hàng chục vạn và có thể điều chỉnh được.



Hình 8.2.2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ϵ của gốm "YY" và "YZ".

1/ Gốm trên cơ sở $BaTiO_3$

a/ Vật liệu loại “YY”

Gốm $BaTiO_3$ tinh khiết có hằng số điện môi ϵ lớn, tại những điểm chuyển pha T_C và T_{C1} , ϵ biến đổi mạnh. Tuy nhiên trong khoảng nhiệt độ làm việc (từ $-55^\circ C$ đến $85^\circ C$) ϵ thay đổi cũng không nhiều, có giá trị vào khoảng 1500, cho nên gốm loại này vẫn được dùng cho tụ điện. Vật liệu loại này (tương tự như $BaTiO_3$) gọi là “vật liệu YY”, hình 8.2.2.

b/ Vật liệu loại “YZ”

Ta nhận thấy nếu bằng cách nào đó dịch được điểm chuyển pha T_C của gốm YY về nhiệt độ phòng và làm từ đều đặn cực đại của ϵ xuống thì gốm sẽ có ϵ tương đối cao, cỡ 3000 đến 7000. Gốm loại này gọi là gốm “YZ”.

Đối với gốm $BaTiO_3$ để giảm T_C xuống gần nhiệt độ phòng người ta thêm vào các phụ gia $SrTiO_3$, $CaSnO_3$, $BaSnO_3$ hay $BaZrO_3$, những chất này gọi là chất “dịch”. Ví dụ nếu thêm 30% mol $SrTiO_3$ thì $T_C \approx 0^\circ C$, $\epsilon > 10000$. Tuy nhiên đường cong $\epsilon(T)$ còn quá dốc, không dùng làm tụ được. Để đường cong $\epsilon(T)$ tù đi và nở rộng ra người ta thêm vào chất “nén”: $MgTiO_3$, $CaTiO_3$. Ví dụ loại dung dịch rắn $(Ba, Sr, Ca)TiO_3$ là loại vật liệu “YZ” có ϵ đạt từ 3000 đến 7000.

Hiện nay do yêu cầu cao về sự thu nhỏ các linh kiện trong các máy móc điện tử người ta đã chế tạo ra các vật liệu “YZ” có $\epsilon = 8000 \div 18000$ ở nhiệt độ phòng.

Vật liệu “YY” và “YZ” là vật liệu một pha, hoặc gần như một pha, nó có mâu thuẫn là muốn tăng ϵ thì cũng sẽ làm tăng $TK\epsilon$. Muốn giảm $TK\epsilon$ thì ϵ cũng sẽ giảm. Trong nhiều trường hợp ứng dụng ta cần vật liệu gốm có hằng số điện môi tương đối cao và đặc biệt ít phụ thuộc nhiệt độ. Vì vậy người ta nghĩ đến việc chế tạo vật liệu gốm hai pha hay nhiều pha. Dưới đây ta xét qua về nguyên tắc chế tạo các vật liệu hai pha.

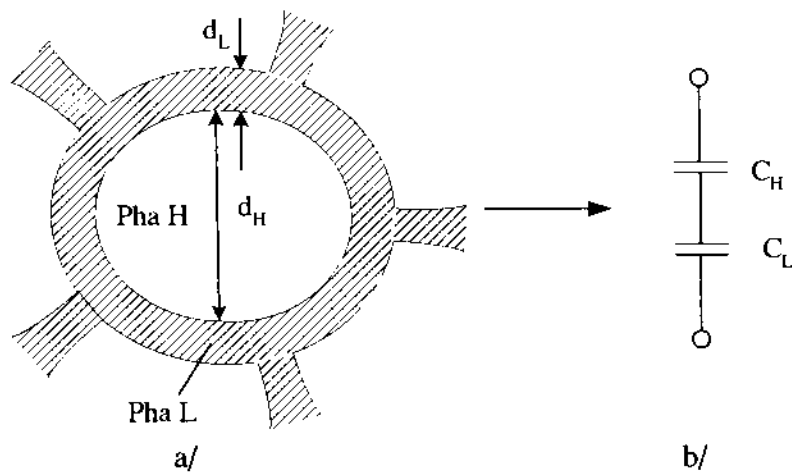
2/ Gốm hỗn hợp hai pha: một pha có ϵ cao và một pha có ϵ thấp

Mô hình: Ta hãy hình dung chế tạo được loại gốm có cấu trúc vi mô như hình 8.2.3a: các hạt có hằng số điện môi cao (gọi là pha H) được bao quanh bởi một lớp điện môi có hằng số điện môi thấp (gọi là pha L). Sơ đồ điện dung tương đương của cấu trúc như thế được chỉ ra trên hình 8.3.3b: C_H là điện dung tương đương của pha H và C_L là điện dung tương đương của pha L. Điện dung tương đương của hai tụ nối tiếp sẽ là

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_H}} \quad (8.2.3)$$

trong đó :

$$C_L \sim \frac{\epsilon_L}{d_L}, C_H \sim \frac{\epsilon_H}{d_H}$$



Hình 8.2.3.

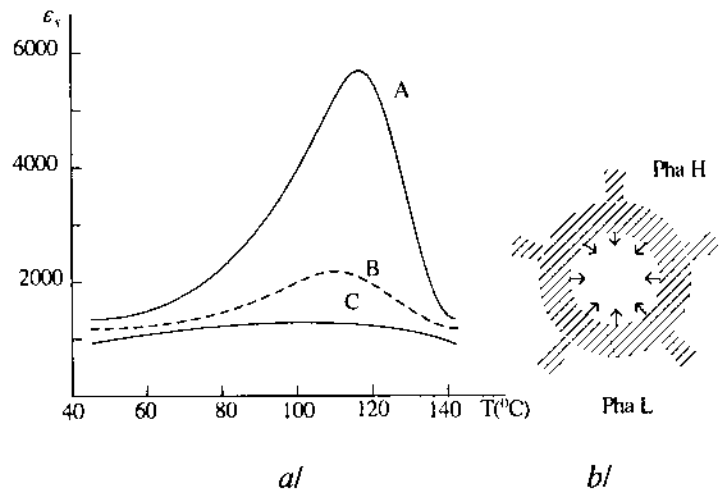
a/ Mô hình cấu trúc 2 pha: pha H và pha L; b/ Sơ đồ tự tương đương.

Ta nhận thấy $d_L \ll d_H$ và $\epsilon_L \ll \epsilon_H$, nên C_H của pha H và C_L của pha L là cùng bậc.

Nếu có một cấu trúc vi mô như vậy ta có thể hy vọng rằng cực đại (pic) của ϵ sẽ bị nén xuống với hai lý do sau:

+ Từ công thức 8.2.3 ta thấy dù C_H có tăng lên rất mạnh thì tự tương đương C cũng tăng lên rất chậm, bởi vì nếu $C_H \rightarrow \infty$ thì C cũng chỉ tăng lên 2 lần.

+ Ảnh hưởng của ứng suất cơ lên ϵ : Khi làm nguội gốm sau khi thiêu kết, độ co ngót của pha H và pha L khác nhau. Thường pha L co ngót mạnh hơn sẽ nén pha H, gây ứng suất cơ trong pha H, hình 8.2.4b. Các nghiên cứu đã chứng tỏ khi tác dụng ứng suất vào pha H thì cực đại của ϵ sẽ tụt đi. Các hiệu ứng trên được mô tả trên hình 8.2.4a.



Hình 8.2.4. Mô hình giải thích sự phụ thuộc nhiệt độ của ϵ .

Đường cong A là sự phụ thuộc ϵ của pha H khi chưa kể đến hai hiệu ứng trên;

Đường cong B là sự phụ thuộc ϵ của pha H khi tính đến công thức 8.2.3;

Đường cong C là sự phụ thuộc ϵ của pha H khi kể cả ứng suất mà pha L gây ra đối với pha H.

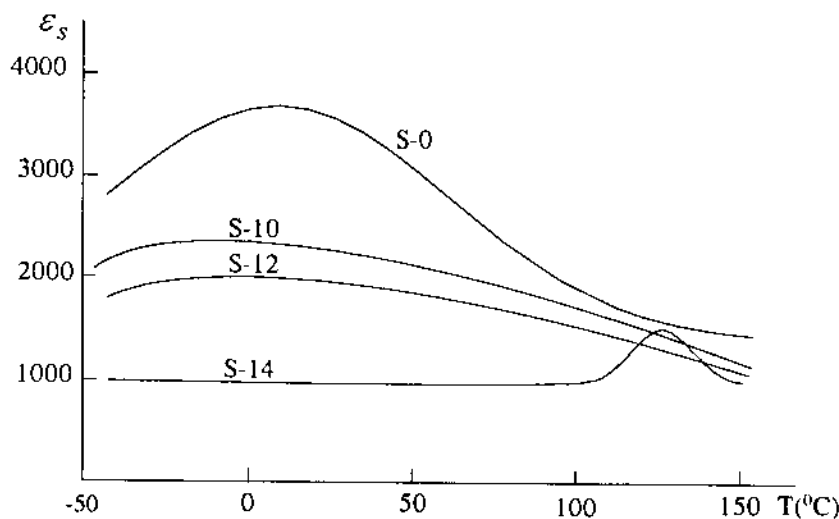
Như vậy về mặt lý luận ta có thể dự đoán rằng có thể chế tạo được loại gốm hai pha: một pha có ϵ cao và một pha có ϵ thấp có $TK\epsilon$ của gốm tổng hợp rất nhỏ.

Phương pháp thực hiện: Một cấu trúc như trên sẽ xuất hiện nếu ở các nhiệt độ nung gốm pha H và pha L không phản ứng với nhau để tạo thành dung dịch rắn và pha L hoá lỏng ở nhiệt độ thấp hơn pha rắn.

Pha H có thể là hạt $BaTiO_3$ hoặc dung dịch rắn $Ba(Sn,Ti)O_3$ có ϵ lớn, còn pha L có thể là các vật liệu $Bi_2(TiO_3)_3$, $Bi_2(SnO_3)_3$. Để làm ví dụ ta hãy xét kết quả nghiên cứu hệ gốm $BaTiO_3 - Bi_2(SnO_3)_3$ được chế tạo theo các công nghệ khác nhau.

Theo kết quả nghiên cứu của Coffin, khi thêm 3%mol $Bi_2(SnO_3)_3$ vào $BaTiO_3$ và với công nghệ thích hợp thì gốm thu được sẽ có ϵ vào cỡ 1000 và rất ít thay đổi trong khoảng nhiệt độ từ $-50^\circ C$ đến $85^\circ C$.

Hình 8.2.5 cho ta sự phụ thuộc ϵ vào nhiệt độ của các mẫu được chế tạo theo các công nghệ khác nhau: thành phần hoá học của các mẫu là như nhau nhưng phương pháp chế tạo thì khác nhau.



Hình 8.2.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ϵ của gốm $97BaTiO_3 - 3Bi_2(SnO_3)_3$ nung ở nhiệt độ $1320^\circ C$ (1kHz).

Mẫu S-0: $97BaCO_3 + 97TiO_3 + 3Bi_2O_3 + 9SnO_2$;

Mẫu S-10: $97BaTiO_3$ (nung sơ bộ ở $1000^\circ C$) + $3Bi_2O_3 + 9SnO_2$;

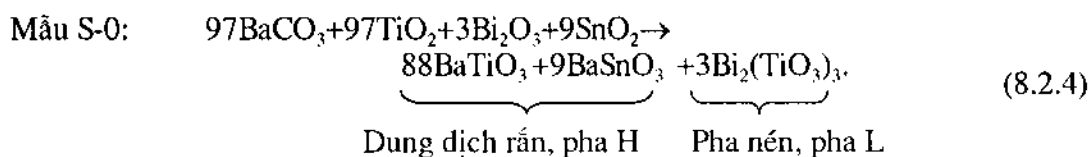
Mẫu S-12: 97BaTiO_3 (nung sơ bộ ở 1200°C) + $3\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 9SnO_2 ;

Mẫu S-14: 97BaTiO_3 (nung sơ bộ ở 1400°C) + $3\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 9SnO_2 .

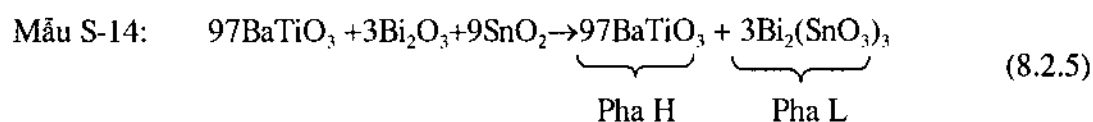
Mẫu S-0: nguyên liệu ban đầu là BaCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 và SnO_2 , còn các mẫu từ S-10 đến S-14: nguyên liệu ban đầu là BaTiO_3 đã thiêu kết ở các nhiệt độ tương ứng 1000, 1200 và 1400°C , sau đó BaTiO_3 lại được nghiền tinh thành bột và nghiền trộn với bột SnO_2 , Bi_2O_3 . Mẫu gốm được ép dạng hình đĩa đường kính 30mm, sau đó được thiêu kết, tốt nhất ở khoảng nhiệt độ $1320\div 1400^\circ\text{C}$, khi đó mẫu có khối lượng riêng là $5,5 \div 5,62\text{g/cm}^3$. Mẫu được phủ điện cực và đo hằng số điện môi ở tần số 1kHz.

Từ kết quả đo trên hình 8.2.5 ta nhận thấy chỉ có mẫu S-14 có sự phụ thuộc ϵ hầu như bằng phẳng trong khoảng nhiệt độ -50°C đến 80°C và chỉ xuất hiện một cực đại nhỏ ở gần 120°C , đó là biểu hiện đặc trưng của BaTiO_3 . Đối với các mẫu S-0, S-10, S-12 thì ϵ đạt cực đại rất từ tại nhiệt độ 25°C .

Ta có thể giải thích kết quả trên nếu xét đến các phản ứng hoá học chủ yếu xảy ra khi nung các mẫu gốm trên.



Ở đây ta thấy BaSnO_3 đóng vai trò như chất “dịch” còn $\text{Bi}_2(\text{TiO}_3)_3$ đóng vai trò như chất “nén” đối với gốm BaTiO_3 (xem mục 8.2.3). Chính vì thế mà cực đại ϵ của BaTiO_3 đã dịch về 25°C và từ đi rất nhiều.



Như vậy sau khi thiêu kết ta được BaTiO_3 có hằng số điện môi cao đóng vai trò pha H, còn $\text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$ có hằng số điện môi và nhiệt độ nóng chảy thấp, sẽ bao quanh lấy hạt BaTiO_3 tạo thành pha L. Bằng phương pháp Ronghen và hiển vi điện tử đã xác nhận thành phần cũng như cấu trúc vi mô của gốm trên.

Các mẫu S-10, S-12 có công nghệ trung gian nên sẽ có các thành phần trung gian giữa các thành phần ở vế phải của hai phương trình (8.2.4) và (8.2.5).

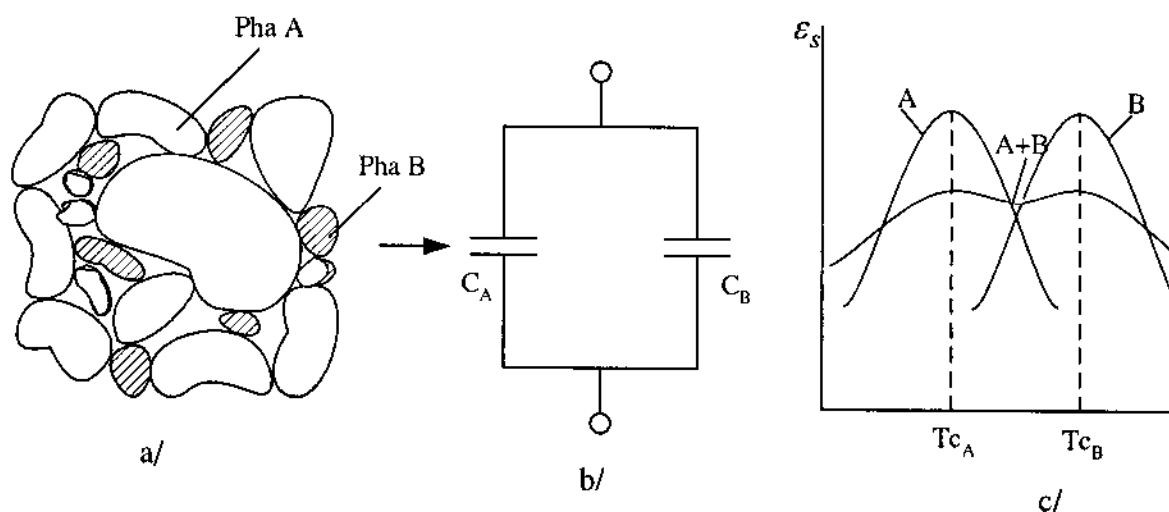
Người ta cũng đã tiến hành chế tạo gốm hệ $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$ với công nghệ như trên và thu được kết quả tương tự như hệ gốm $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$.

Như vậy về nguyên tắc ta có thể chọn thành phần hoá học và công nghệ thích hợp để nhận được gốm chứa hai pha: pha H và pha L. Gốm thu được có hằng số điện môi tương đối cao và rất ít phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ làm việc ($TK\epsilon$ rất nhỏ). Loại vật liệu này thích hợp cho các tụ chuẩn, bộ lọc v. v..

3/ Gốm hỗn hợp hai pha đều có hằng số điện môi cao nhưng có nhiệt độ chuyển pha T_C khác nhau

Mô hình: Giả thiết ta chế tạo được loại gốm bao gồm hai pha A và B có cấu trúc vi mô được chỉ ra trên hình 8.2.6a, trong đó cả hai pha A và B đều là chất fero-điện nhưng có nhiệt độ chuyển pha T_C khác nhau. Sơ đồ tự tương đương của cấu trúc gốm trên chỉ ra trên hình 8.2.6b.

Từ mô hình ta có thể dự đoán là nếu hằng số điện môi của pha A và pha B có cực đại tại T_{CA} và T_{CB} thì hằng số điện môi của hỗn hợp hai pha trên sẽ được biểu diễn bằng đường trung gian AB, hình 8.2.6c. Hằng số điện môi của gốm hỗn hợp hai pha AB sẽ có hai cực đại nhưng tù đi.



Hình 8.2.6. Mô hình gốm hỗn hợp hai pha A và B có ϵ cao:

a/ cấu trúc vi mô; b/ sơ đồ tự tương đương; c/ ϵ phụ thuộc nhiệt độ các pha A và B riêng rẽ, của hỗn hợp hai pha AB.

Điều kiện để có được gốm trên là hai pha A và B phải tồn tại ổn định trong một gốm thống nhất.

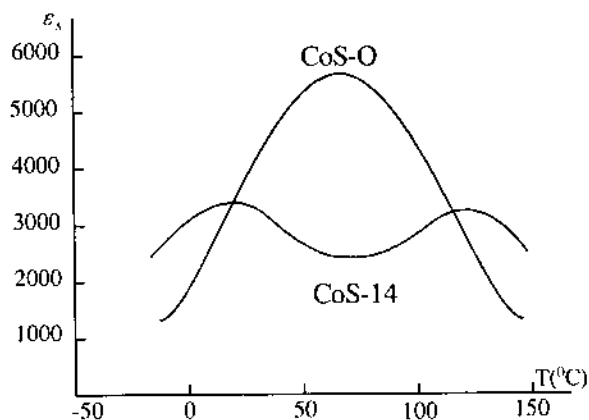
Công nghệ chế tạo: Ta xét gốm hệ $BaTiO_3 - CoO.SnO_2$.

Để có được loại gốm hai pha với điểm T_C khác nhau như mô hình 8.2.6a, ta chế tạo các mẫu CoS-O và CoS-14 có cùng thành phần hoá học nhưng điều kiện gia công các nguyên liệu ban đầu thì khác nhau. Trên bảng 8.2.1 chỉ ra thành phần của các mẫu đó.

Bảng 8.2.1

Mẫu	Thành phần
CoS-0	$95\text{BaCO}_3 + 95\text{TiO}_2 + 5\text{CoO} + 5\text{SnO}_2$
CoS-14	95BaTiO_3 (thiêu kết ở 1400°C) + $5\text{CoO} + 5\text{SnO}_2$

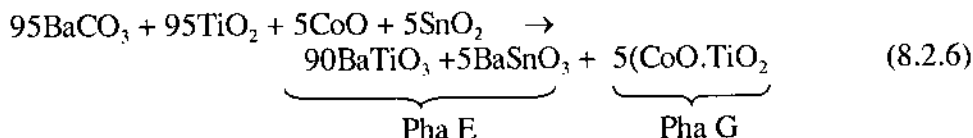
Mẫu CoS-0 được chế tạo từ nguyên liệu ban đầu là bột BaCO_3 , TiO_2 , CoO và SnO_2 , còn ở mẫu CoS-14 ta dùng BaTiO_3 đã nung ở nhiệt độ 1400°C . BaTiO_3 được chế tạo từ BaCO_3 và TiO_2 và nghiền tinh đến $20\mu\text{m}$, sau đó nghiền trộn với bột CoO và SnO_2 . Các mẫu được chế tạo dạng đĩa rồi thiêu kết và mạ cực. Kết quả đo hằng số điện môi ϵ được trình bày trên hình 8.2.7. Ta thấy CoS-0 có một cực đại duy nhất ở khoảng 65°C , còn mẫu CoS-14 có hai cực đại ở gần 20°C và 120°C .



Hình 8.2.7. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ϵ của gốm hệ $95\text{BaTiO}_3 - 5(\text{CoO}.\text{SnO}_2)$ (1kHz).

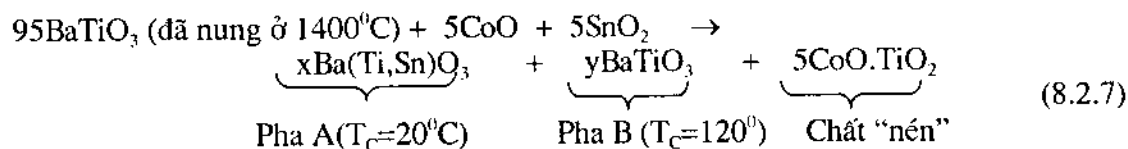
Kết quả trên có thể giải thích như sau:

Đối với mẫu CoS-O, khi nung ở nhiệt độ cao, trong quá trình tạo thành gốm sẽ xảy ra phản ứng sau:



Pha E là dung dịch rắn $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, điểm T_C như ta đã biết, dịch về phía nhiệt độ thấp (do BaSnO_3 đóng vai trò chất “dịch”), còn pha G, $\text{CoO}.\text{TiO}_2$ là hỗn hợp có hằng số điện môi thấp chỉ đóng vai trò chất “nén”, làm giảm cực đại của BaTiO_3 ở nhiệt độ T_C . Vì vậy ϵ của CoS-0 trên hình 8.2.7 chỉ có một cực đại tương đối từ ở nhiệt độ 65°C .

Đối với mẫu CoS-14, trong khi nung ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra phản ứng sau:



Rõ ràng nồng độ Sn^{4+} ở pha A cao hơn ở pha E trong phương trình (8.2.6) cho nên nhiệt độ T_c ứng với cực đại của ϵ ở pha A thấp hơn so với pha E. Pha B là BaTiO_3 gần như tinh khiết nên có cực đại của ϵ ở nhiệt độ chuyển pha của BaTiO_3 . Còn hỗn hợp CoO.TiO_2 đóng vai trò chất “nén” làm từ đi các cực đại trên. Do đó ϵ của mẫu CoS-14 có hai cực đại từ đặc trưng cho pha A và pha B.

Như vậy bằng cách chế tạo hệ gốm $\text{BaTiO}_3 - \text{CoO.SnO}_2$ dùng BaTiO_3 đã nung làm phối liệu ban đầu ta có thể thu được gốm hỗn hợp hai pha A và B đều có hằng số điện môi cao và có hai điểm chuyển pha khác nhau. Gốm loại này có ϵ khá lớn và tương đối bằng phẳng trong khoảng nhiệt độ làm việc. Có thể thay đổi thành phần tỷ lệ, thay đổi kích thước hạt bột nghiền (đặc biệt là bột BaTiO_3) ta có thể thu được gốm có $\epsilon > 3000$.

Người ta cũng đã nghiên cứu chế tạo các hệ gốm khác có cấu trúc tương tự như hệ gốm trên, thí dụ gốm hệ $\text{BaTiO}_3 - \text{NiSnO}_3$, và thu được những kết quả khá tốt. Nghiên cứu cho thấy rằng khi dùng BaTiO_3 đã thiêu kết làm phối liệu ban đầu, kích thước hạt của BaTiO_3 cũng có ảnh hưởng đến tính chất của gốm sản phẩm.

Cần nhấn mạnh thêm rằng trong công nghệ gốm tự người ta thường nghiên cứu kỹ thuật điều khiển phản ứng pha rắn. Với cùng một thành phần hoá học, bằng cách thay đổi chế độ công nghệ như chọn nguyên liệu ban đầu, chế độ nung sơ bộ, kích thước hạt, chế độ thiêu kết... ta có thể thu được gốm tự có chất lượng cao hơn, ổn định hơn. Ngoài ra người ta cũng rất chú ý đến việc đưa các phụ gia vào vật liệu gốm để làm tốt hơn đặc trưng nhiệt độ của hằng số điện môi cao, ví dụ, nghiên cứu cho thấy đưa vào hệ gốm BaTiO_3 một lượng nhỏ phụ gia Fe_2O_3 và NiO sẽ làm bằng phẳng đường cong phụ thuộc nhiệt độ của ϵ .

§ 8.3. Gốm cách điện cao tần

8.3.1. Yêu cầu

- Có điện trở suất ρ cao;
- Có độ bền điện $E_{\text{đ}}$ cao;
- Hằng số điện môi ϵ nhỏ, hệ số tổn hao $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$ nhỏ;
- Độ bền cơ cao, chịu xung nhiệt, chịu tác dụng của môi trường ...

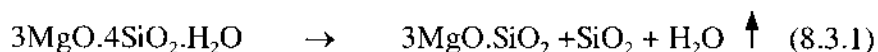
8.3.2. Gốm steatit (gốm sét)

1/ Nguyên liệu và thiêu kết

Nguyên liệu chính là đá tan $3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$, tinh thể của nó có cấu trúc lớp giống như mica, nên các hạt bột đá tan cũng có dạng vảy. Khi nén bột nguyên liệu các vảy dễ trượt nhau cho nên phải rất chú ý trong việc chọn chất kết dính. Ngoài ra chất

lượng của sản phẩm steatit phụ thuộc trực tiếp vào chất lượng của đá tan, vì vậy phải đặc biệt chú ý đến việc tuyển chọn nguyên liệu này.

Khi nung đá tan đến nhiệt độ cao sẽ xảy ra phản ứng sau:



Kết quả của sự phân huỷ nhiệt này, metasilicat magê ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ - clinoenstatit) và SiO_2 (Kristobalit) sẽ được tạo thành. Kristobalit tự do này sẽ gây nguy hiểm cho chất lượng của gốm steatit, vì vậy thông thường người ta phải thêm vào đá tan một số phụ gia. Các phụ gia thường dùng là sét, cao lanh và 1,5-20% khối lượng các cacbonat kim loại kiềm thổ: BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 và oxit ZnO . Chúng có tác dụng liên kết các oxit silicat tự do lại và ổn định các hạt tinh thể klintoenstatit.

Bảng 8.3.1

Thành phần phối liệu	Thành Phần Của Mẫu					
	No 1	No 2	No 3	No 4	No 5	No 6
Đá tan	85	82	79	87	84	86
BaCO_3	8	-	4	6	8	6
CaCO_3	-	3	3	-	2	2
ZnO	-	-	-	1	-	-
Cao lanh	7	-	-	6	-	-
Sét	-	15	14	-	6	6
ϵ ở tần số 10MHz	6,3	6	-	6,7	6,2	-
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	11	8,4	-	5,5	3-4	4-5

Trên bảng 8.3.1 liệt kê một số thành phần phối liệu của gốm steatit.

2/ Các đặc điểm đặc trưng của gốm steatit

- Có những đặc trưng rất tốt của một vật liệu cách điện cao tần: $\epsilon = 6,2 \div 6,4$; $\text{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-4}$ ở tần số 1MHz; hệ số tổn hao $\epsilon' = \epsilon \cdot \text{tg}\delta \approx (37 \div 40) \cdot 10^{-4}$.

- Có thể chế tạo được gốm có điện trở suất ở 20°C bằng $10^{12}\Omega\text{m}$, ở nhiệt độ 300°C - $10^9\Omega\text{m}$. Ngoài ra tính cách điện đối với dòng điện một chiều cũng cao.

- Khi tác dụng xung nhiệt gốm steatit bền hơn gốm forsterit.

- Vật liệu là đậm đặc, đồng nhất và ổn định hoá học nên cũng có tính chịu axit cao.

- Vật liệu có độ bền cơ cao (độ bền uốn vào khoảng $140 \div 160\text{MPa}$), vì thế có thể chế tạo các chi tiết kích thước lớn.

- Bằng cách phủ men hoặc bôi mỡ silicon mẫu sẽ có dòng dò bề mặt rất nhỏ.

3/ Ứng dụng

Dùng vật liệu này để chế tạo các lõi của cuộn cảm cao tần, các đầu nối điện, chuyển mạch, trục tụ xoay

8.3.3. Gốm fosterit

1/ Nguyên liệu và thiêu kết

Nguyên liệu chính là MgO và SiO_2 . Khi thiêu kết ở nhiệt độ cao nó tạo thành gốm octosilicat magê ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ hay Mg_2SiO_4). Đây là vật liệu cao tần đặc biệt tốt, có bề mặt nhẵn và giá trị cao.

2/ Các đặc điểm đặc trưng của gốm fosterit

- Có hằng số điện môi $\epsilon = 6,5 \div 8$; $\text{tg}\delta = (1 \div 3) \cdot 10^{-4}$ ở tần số 1MHz và giữ giá trị nhỏ này cho đến siêu cao tần. Đây là đặc điểm mà gốm steatit không có.

- Điện trở suất ρ ở 20°C bằng $10^{12}\Omega\text{m}$, thậm chí ở nhiệt độ 500°C nó cũng đạt giá trị $10^8 \div 10^9\Omega\text{m}$, nghĩa là độ cách điện ở nhiệt độ cao là rất cao.

- Tuỳ thuộc vào thành phần mà hệ số dẫn nở nhiệt có thể thay đổi trong khoảng $(8 \div 12) \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, vì thế gốm này có thể dễ dàng gắn nối với kim loại.

- Độ bền cơ cao, độ bền uốn vào khoảng $150 \div 160\text{MPa}$.

- Khi dùng làm đế cho các điện trở màng mỏng, do độ nhẵn bề mặt và chứa rất ít thành phần kiềm so với các gốm thông thường cho nên ta có thể chế tạo được các điện trở tuyệt hảo.

3/ Ứng dụng

- Dùng cho điện trở: lõi các điện trở màng than, các tấm đế cho các điện trở màng kim loại, các màng oxit kim loại, lõi các cuộn dây điện trở.

- Dùng cho mạch tích phân: các tấm cho mạch tích phân lai, làm vỏ cho các mạch tích phân bán dẫn.

- Dùng cho các linh kiện bán dẫn: các tấm đế cho các transistor, diot.

- Dùng cho các mục đích khác: các đầu cực điện, vật liệu cách điện, cách điện nhiệt độ cao, các tấm micromodun.

8.3.4. Gốm oxit nhôm

1/ Nguyên liệu và thiêu kết

Nguyên liệu chính là oxit nhôm Al_2O_3 , sau khi thiêu kết ta được vật liệu gốm gọi là coridon.

Nếu thành phần phối liệu chứa trên 99% Al_2O_3 thì nhiệt độ thiêu kết phải trên 1800°C , khi đó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chuyển thành $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gọi là coridon). Để giảm nhiệt độ thiêu kết người ta thêm vào các phụ gia như TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , do vậy làm tăng tính thương mại của gốm. Trong trường hợp thêm vào Al_2O_3 các phụ gia như sét, oxit silic (vật liệu được gọi là gốm cao nhôm) sẽ mở rộng lĩnh vực ứng dụng thực tế của gốm. Tất cả các loại gốm trên đều phải nung ở nhiệt độ trên 1600°C .

2/ Các đặc điểm đặc trưng của gốm cao nhôm

- Hằng số điện môi $\epsilon = 5 \div 8,2$; $\text{tg}\delta = (1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ ở tần số 1MHz; tổn hao $\epsilon'' = (8 \div 25) \cdot 10^{-4}$, nhỏ hơn steatit.

- Điện trở suất ρ ở $20^\circ\text{C} > 10^{12}\Omega\text{m}$, thậm chí ở nhiệt độ 500°C nó cũng đạt giá trị $10^{10}\Omega\text{m}$, cho phép chế tạo các linh kiện cách điện cao.

- Độ bền cơ nén, kéo và uốn là cao nhất trong các vật liệu gốm (bền uốn đạt $280 \div 350\text{MPa}$).

- Độ dẫn nhiệt vào khoảng $17 \div 21 \text{ W/m.K}$, nghĩa là cao nhất sau gốm berili và perielaz, chịu xung nhiệt cao.

- Độ cứng cao (độ cứng theo Mos bằng 9), độ bền bào mòn cao.

- Tính bền đối với bức xạ, phóng xạ rất cao, có khả năng làm việc ở nhiệt độ cao, rất ổn định về lý học và hoá học.

3/ Ứng dụng

Ngày nay do việc chế tạo các vi mạch nên các yêu cầu về vật liệu cách điện tăng rất mạnh. Từ gốm coridon người ta chế tạo các linh kiện sau:

- Dùng cho các vi mạch: các tấm đế cho các vi mạch lai, vỏ các vi mạch bán dẫn.

- Dùng cho các linh kiện điện tử: các tấm đế cho điện trở màng, micromôđun, các đầu cắm chịu nhiệt, lõi đầu đo hoả điện...

- Dùng cho các linh kiện bán dẫn: cọc đỡ các bóng bán dẫn, các tấm đế hoặc vỏ diốt, vỏ các chỉnh lưu.
- Dùng cho các thiết bị đòi hỏi độ cứng mài mòn: các chi tiết cho cửa van cơ học, các chi tiết động, các bi nghiền.
- Dùng trong các thiết bị chịu nhiệt: đèn xì, chén nung, cách điện nhiệt độ cao...

8.3.5. Gốm oxit berili

1/ Nguyên liệu và thiêu kết

Nguyên liệu chính là oxit berili BeO , có nhiệt độ nóng chảy là 2510°C vì vậy nhiệt độ thiêu kết trên 2000°C , mật độ gốm bằng $3,0.10^3\text{kg/m}^3$. Gốm berili trên 90% BeO thường có tính chất đặc biệt mà các gốm khác không có: dẫn nhiệt tốt nhưng không dẫn điện.

2/ Các đặc điểm đặc trưng của gốm berili

- Hệ số dẫn nhiệt ở 20°C là cao nhất trong các vật liệu gốm: $200 \div 250\text{W/m.K}$, nghĩa là 10 lần cao hơn gốm coridon và 100 lần hơn gốm steatit và fosterit.
- Hằng số điện môi $\epsilon = 6,2 \div 7,7$; $\text{tg}\delta = (2 \div 7).10^{-4}$ ở tần số 1MHz, $\text{tg}\delta = (5 \div 10).10^{-4}$ ở tần số 100MHz. Như vậy đặc trưng cao tần cũng khá tốt.
- Độ bền uốn là $185 \div 200\text{MPa}$, chỉ thua gốm oxit nhôm. Như vậy độ bền cơ cũng khá cao. Độ cứng Mos = 9.
- Nguyên liệu có tính độc, gây khó khăn trong chế tạo. Gốm chịu lửa cao, bền hoá học. Tuy nhiên cần lưu ý rằng khi nung đến nhiệt độ cao có hơi nước thì nó tạo thành vật liệu dễ bay hơi.

3/ Ứng dụng

- Dùng làm các bộ phản xạ hay các bộ làm chậm trong lò phản ứng hạt nhân.
- Dùng làm các tấm đế cho các transistor công suất lớn, các tấm đế và vỏ các mạch tích phân bán dẫn, mạch lai.
- Các tấm đế và vỏ cho các dụng cụ điện tử siêu cao tần hay các đèn điện tử công suất lớn.
- Dùng cho các chi tiết nhiệt độ cao trong máy bay tên lửa.
- Dùng làm các chén nung và ống bảo vệ.

§8.4. Gốm từ ferit

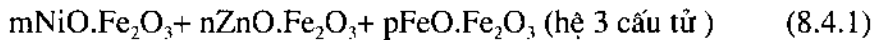
8.4.1. Khái niệm chung

Ferit là loại gốm từ có độ dẫn electron nhỏ so với các chất sắt từ, điện trở suất lớn (hơn sắt $10^6 \div 10^{11}$ lần). Do đó tổn hao ở tần số cao khá nhỏ và có tính chất từ khá tốt, vì thế ferit được ứng dụng rộng rãi ở tần số cao như dùng để chế tạo các lõi biến thế, lõi các cuộn trung tần, các xuyên...

Ferit là hệ oxit sắt các kim loại hoá trị hai (đôi khi hoá trị một) có dạng $MeO.Fe_2O_3$, trong đó Me là kim loại hoá trị hai như Fe, Li, Co, Mg, Ni, Mn.

Ferit có cấu trúc mạng tinh thể lập phương, tương tự cấu trúc spinel $MeO.Al_2O_3$. Phần lớn các hợp chất $MeO.Fe_2O_3$ là vật liệu từ, tuy nhiên hợp chất $ZnO.Fe_2O_3$ và $CdO.Fe_2O_3$ lại là vật liệu phi từ.

Qua nghiên cứu người ta thấy rằng dung dịch rắn của một số chất đơn giản, trong đó có cả hợp chất phi từ sẽ có tính chất từ tốt nhất và được ứng dụng trong kỹ thuật. Thí dụ dạng tổng quát của ferit niken-kẽm có công thức:



trong đó m, n, p là tỷ lệ định lượng các cấu tử.

Thành phần tỷ lệ giữa các cấu tử là rất quan trọng vì hệ số từ thẩm μ đạt giá trị cực đại trong một vùng hẹp trên giản đồ pha ba nguyên.

8.4.2. Công nghệ

Công nghệ của các loại gốm từ cũng giống công nghệ của các loại gốm khác: Chọn thành phần hợp thức, chọn các loại oxit, tính toán thành phần phối liệu, nghiền tinh, tạo hạt (chất kết dính là rượu polivinyl), tạo hình và nung ở nhiệt độ $1100 \div 1400^\circ\text{C}$.

Cần nung trong môi trường oxy hoá như không khí. Chỉ cần một lượng nhỏ hydro trong thể tích lò cũng hoàn nguyên oxit và làm cho tổn hao từ tăng lên.

Độ co ngót của ferit thường là 20%. Ferit là cứng và giòn cho nên không gia công, cưa cắt được mà chỉ có thể mài và đánh bóng.

Chương 9

VẬT LIỆU VÔ ĐỊNH HÌNH

§9.1. Khái niệm

9.1.1. Tinh thể và vô định hình

Tuỳ theo sự sắp xếp của các nguyên tử mà vật rắn có thể tồn tại dưới dạng tinh thể hoặc vô định hình.

1/ Cấu trúc tinh thể

Đặc điểm cơ bản của cấu trúc tinh thể là sự sắp xếp có trật tự, tuần hoàn trong không gian của các nguyên tử (hoặc ion hoặc phân tử). Như vậy trong không gian ba chiều tinh thể có cấu trúc mạng không gian: nếu cho mạng tinh thể dịch chuyển song song với chính nó một khoảng xác định thì tinh thể sẽ trùng lên chính nó. Độ dài nhỏ nhất của sự dịch chuyển này gọi là chu kỳ mạng tinh thể. Mỗi mạng tinh thể sẽ có thể có một số phần tử đối xứng (ví dụ: tâm đối xứng, trục đối xứng, mặt đối xứng...). Như vậy trong tinh thể có tồn tại trật tự xa, nghĩa là nếu chọn một nguyên tử làm gốc thì vị trí của bất cứ nguyên tử nào, dù xa nguyên tử gốc bao nhiêu đều có thể xác định được bằng phép tịnh tiến. Các sai hỏng trong tinh thể thực cũng không làm thay đổi đáng kể trật tự xa của chúng.

Đa phần các kim loại, hợp kim, khoáng vật, một số chất vô cơ, hữu cơ có cấu trúc tinh thể (xem chương 6).

2/ Cấu trúc vật liệu vô định hình

Trong vật liệu vô định hình các nguyên tử sắp xếp không có trật tự, nó tương tự như chất lỏng bị đông cứng tức thời. Tuy nhiên trong vật rắn vô định hình có tồn tại trật tự gần, bởi vì các nguyên tử có xu hướng sắp xếp theo kiểu khít chặt và theo kiểu đối xứng cầu. Quanh một nguyên tử bất kỳ sẽ có các nguyên tử khác bao bọc một cách ngẫu nhiên nhưng xếp khít. Cách sắp xếp nguyên tử như vậy không tạo nên trật tự xa nhưng cũng có thể thiết lập một kiểu trật tự gần nào đó. Như vậy sự khác nhau căn bản giữa vô định hình và tinh thể là ở chỗ trong tinh thể có trật tự xa còn trong vô định hình không có trật tự xa.

Để nghiên cứu cấu trúc nguyên tử trong vật rắn người ta dùng hàm phân bố xuyên tâm hoặc hàm phân bố cặp, chúng đặc trưng cho sự phân bố các nguyên tử trong vật rắn. Bằng phương pháp tia X (hoặc chùm electron, neutron) ta có thể xác định được hàm phân bố xuyên tâm (hoặc phân bố cặp).

9.1.2. Điều kiện hình thành tinh thể và vô định hình

- Nếu từ thể lỏng ta giảm nhiệt độ một cách "từ từ", độ nhớt (hay độ set) η tăng từ từ thì chất lỏng sẽ đông cứng trong quá trình kết tinh tạo thành tinh thể.

(Độ nhớt liên quan đến lực ma sát giữa các lớp nguyên tử chất lỏng. Đơn vị của độ nhớt η là Pa.s trong hệ đơn vị SI hoặc thường dùng Poise, viết tắt P, bằng dyn.s/cm^2 ; $1\text{P} = 0,1\text{Pa.s}$).

- Nếu từ thể lỏng ta giảm "nhanh" nhiệt độ để độ nhớt tăng nhanh từ 10^{-1} Poise (thể lỏng) lên 10^{12} Poise (thể rắn) thì chất lỏng sẽ đông cứng trước khi có thể sinh mầm và kết tinh. Khi đó ta được vật liệu vô định hình.

Giảm nhiệt độ "nhanh" hay "chậm" (tức là tốc độ làm nguội) mang tính chất tương đối phụ thuộc vào từng vật liệu.

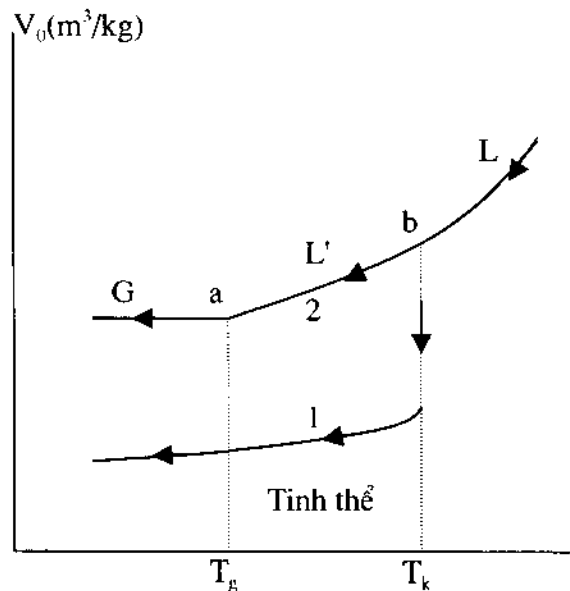
Ví dụ:

+ Đối với thủy tinh, tốc độ nguội bình thường trong không khí (cỡ 1K/s) cũng là tốc độ nguội nhanh, cho nên thủy tinh khi làm nguội sẽ đông cứng thành vô định hình.

+ Đối với kim loại tinh khiết, tốc độ nguội được coi là nhanh sẽ rất cao, ví dụ niken nóng chảy muốn đông cứng thành vô định hình, tốc độ nguội nhanh phải cỡ 10^{10}K/s (hiện nay chưa đạt được). Tuy nhiên đối với các hợp kim có thể đông đặc thành vô định hình ở tốc độ nguội thấp hơn nhiều và có thể thực hiện được, ví dụ hợp kim Fe-B tốc độ nguội là nhanh cỡ 10^6K/s ; hợp kim Pb-Si- cỡ 10^3K/s .

9.1.3. Chất lỏng quá nguội

Để nghiên cứu quá trình thủy tinh hoá ta xét thể tích riêng v_0 (m^3/kg) phụ thuộc vào nhiệt độ khi làm nguội chất lỏng (hình 9.1.1). Khi giảm nhiệt độ chậm từ thể lỏng thì thể tích riêng v_0 thay đổi gián đoạn tại điểm chuyển pha kết tinh T_k (đường 1). Nhưng nếu làm nguội nhanh thì v_0 giảm liên tục qua điểm chuyển pha T_k (đường 2) đến điểm b (điểm gãy) ứng với nhiệt độ T_g , chất lỏng sẽ bị đông cứng tạo thành chất vô định hình. Nhiệt độ T_g gọi là nhiệt độ thủy tinh hoá. Chất lỏng tồn tại ở dưới nhiệt độ chuyển pha kết tinh T_k , trong khoảng nhiệt độ $T_g < T < T_k$ gọi là chất lỏng quá nguội (đoạn L' trên hình 9.1.1).



Hình 9.1.1. Sự phụ thuộc của thể tích riêng vào nhiệt độ:
1- đường nguội chậm; 2- đường nguội nhanh.

S9.2. Các nhiệt độ đặc trưng của thủy tinh

Thủy tinh là vật liệu gần với gốm, thành phần chính là SiO_2 (cát thủy tinh) và các phụ gia. Bảng 9.2.1 liệt kê thành phần của một số thủy tinh thông dụng.

Bảng 9.2.1

Loại thủy tinh	Phần trăm trọng lượng						Đặc điểm và ứng dụng
	SiO_2	Na_2O_3	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	Chất khác	
Bình chứa (Soda-Lime)	74	16	5	1		4MgO	T_k thấp, dễ gia công, bền
Thủy tinh pyrex	81	3,5		2,5	13		Chịu xung nhiệt, trơ về hoá dùng cho lò
Thủy tinh vicô	96				4		Chịu xung nhiệt, trơ về hoá học- làm dụng cụ thí nghiệm
Thủy tinh thạch anh	>99,5						Nhiệt độ nóng chảy cao, hệ số dẫn nở thấp - làm lò, thí nghiệm
Thủy tinh sợi	55		16	15	10	4MgO	Kéo sợi, vật liệu composit - cao su thủy tinh
Thủy tinh quang	54	1				37PbO 8K ₂ O	Mật độ cao, chiết suất cao- kính quang học
Gốm thủy tinh	70			18		4,5TiO ₂ 2,5LiO	Dễ sản xuất, cứng, chịu xung nhiệt- dụng cụ lò

Thủy tinh đóng rắn dạng vô định hình do độ nhớt tăng nhanh khi giảm nhiệt độ. Trên hình 9.2.1 trình bày đặc trưng độ nhớt- nhiệt độ của các thủy tinh trên.

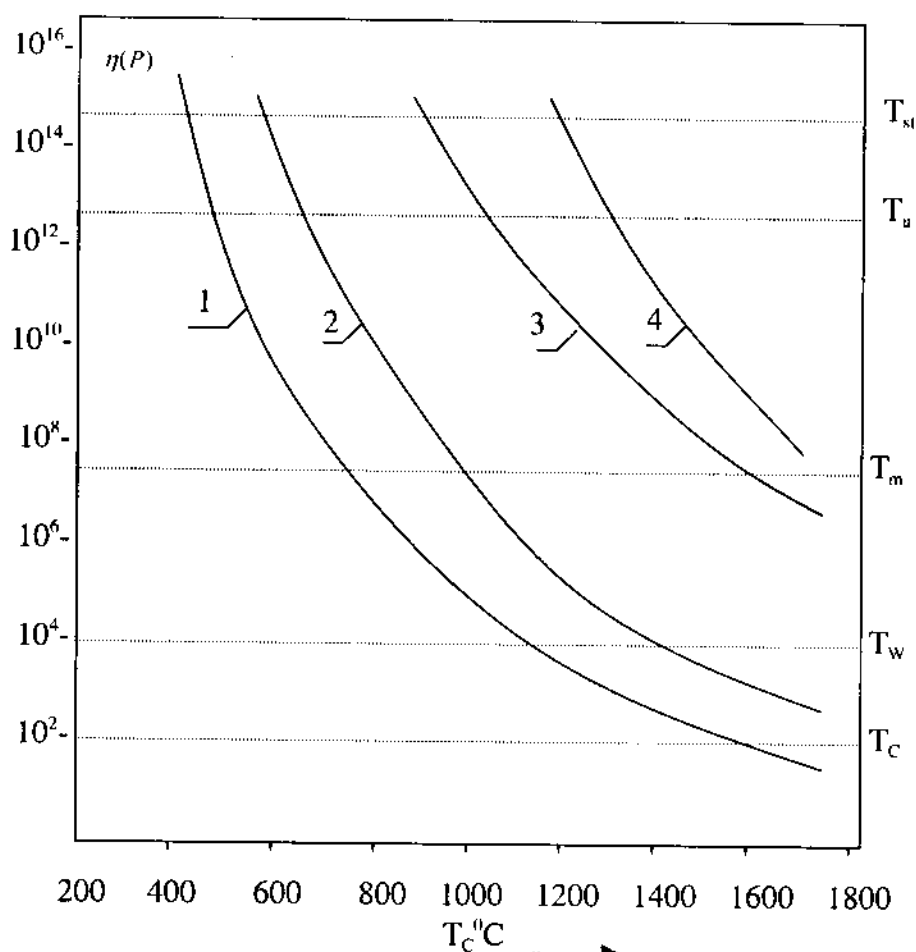
Những điểm đặc trưng theo quan điểm độ nhớt là:

1/ Điểm nóng chảy T_c : điểm này tương ứng với nhiệt độ ở đó độ nhớt là 100P, thủy tinh là chất lưu đủ để coi là lỏng.

2/ Điểm gia công T_w : ở nhiệt độ này thủy tinh có độ nhớt cỡ 10^4 P, thủy tinh dễ bị biến dạng.

3/ Điểm mềm T_m : ở nhiệt độ này độ nhớt của thủy tinh cỡ $4 \cdot 10^7$ P, ứng với nhiệt độ cực đại mà thủy tinh còn giữ được hình dạng.

4/ Điểm ủ T_u : nhiệt độ ứng với độ nhớt 10^{13} P. Ở nhiệt độ này sự khuếch tán nguyên tử đủ nhanh để các ứng suất biến mất trong khoảng 15 ph.



Hình 9.2.1. Các nhiệt độ đặc trưng của thủy tinh:
1- thủy tinh bình chứa; 2- thủy tinh pyrex;
3- thủy tinh vicô; 4- thủy tinh thạch anh.

5/ Điểm cứng T_{st} : đây là điểm ứng với độ nhớt $3.10^{14}P$. Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ này thì thủy tinh sẽ bị vỡ trước khi bị biến dạng. Nhiệt độ cứng T_{st} thấp hơn nhiệt độ T_g một chút.

Quá trình gia công thủy tinh đều được tiến hành trong vùng nhiệt độ "gia công".

§9.3. Công nghệ thủy tinh

9.3.1. Nguyên liệu

- Nguyên liệu chính là SiO_2 được lấy từ cát. Yêu cầu đối với cát là:

+ Độ sạch hoá học phải đảm bảo trên 98% SiO_2 ;

+ Tạp chất nhỏ, đặc biệt tránh Fe_2O_3 (phải dưới 0,012%);

+ Thành phần kích cỡ hạt: trên 70% số hạt có kích thước cỡ $0,2 \div 0,4mm$, các loại hạt to trên 0,5mm phải loại ra (có thể dùng sàng).

Nếu cát kém phẩm chất thì cần phải rửa và tuyển lựa.

- CaO được tách từ đá vôi $CaCO_3$.

- Na_2O được tách từ Na_2CO_3 .

- Fenpat (trắng thạch): $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$.

- Dolomit $MgO.CaO$

Một ví dụ cho thủy tinh bao bì:

SiO_2 $72 \div 76\%$

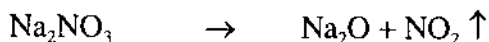
Na_2O $12 \div 16\%$

CaO $5 \div 7\%$

Al_2O_3 $0,5 \div 2\%$

MgO $3 \div 5\%$

Chất khử bọt: Để khử bọt trong khi nấu thủy tinh người ta thêm vào lượng nhỏ Na_2NO_3 . Khi nấu nó bị phân huỷ như sau:



- **Chất tạo màu:** Để tạo màu cho thuỷ tinh người thêm vào các phụ gia, tùy theo yêu cầu như:

Để có màu vàng ta cần thêm UO_2 , màu xanh lục- thêm CuO , Cr_2O_3 , màu xanh da trời - thêm CoO , màu hồng- thêm Se , đèn tử ngoại thêm $0,02\%\text{Fe}_2\text{O}_3$, v.v.

Các nguyên liệu và phụ gia được trộn đều (trộn khô) trong cối trống.

9.3.2. Nấu thuỷ tinh

Tất cả hỗn hợp trên được đựng trong nồi nấu và đưa vào lò nung. Lò nung có thể là lò dầu, lò than, lò điện... Nhiệt độ nấu tùy thuộc vào loại thuỷ tinh, thí dụ, đối với thuỷ tinh bao bì nhiệt độ nung vào cỡ $1450\div 1550^\circ\text{C}$. Ở nhiệt độ này các chất hữu cơ đã cháy hết còn các chất vô cơ thì ở thể lỏng.

9.3.3. Tạo hình và gia công

Thuỷ tinh là vật liệu được gia công trong khoảng nhiệt độ rất rộng và tất cả các phương pháp gia công tạo hình của các vật liệu khác đều được ứng dụng cho thuỷ tinh như:

+rót: đúc khuôn, đèn chùm, lọ hoa...

+kéo, đùn: sợi, ống...

+thổi: bóng đèn, chén lọ...

+ép: đồ mỹ nghệ...

+cán: các tấm...

+cưa cắt, mài...

9.3.4. Xử lý nhiệt các mặt hàng thuỷ tinh

1/ Ủ

Khi làm nguội thuỷ tinh từ nhiệt độ cao trong thuỷ tinh sẽ xuất hiện các ứng suất nội hay còn gọi là các ứng suất nhiệt. Nguyên do là tốc độ nguội ở các phần khác nhau trong thuỷ tinh là khác nhau, vùng ngoài mặt nguội nhanh hơn vùng trong...sẽ gây ra ứng suất, do đó rất dễ bị vỡ khi tác dụng xung nhiệt.

Để giải phóng ứng suất này hàng thuỷ tinh được nung đến nhiệt độ ủ sau đó làm nguội chậm đến nhiệt độ phòng.

2/ Tỏi thuỷ tinh

Ta có thể tăng độ bền của thuỷ tinh bằng cách đưa vào ứng suất dư bề mặt. Có thể tạo ứng suất dư này bằng cách "tỏi nhiệt". Sản phẩm thuỷ tinh được nung lên trên nhiệt độ chuyển pha thuỷ tinh T_g nhưng thấp hơn nhiệt độ mềm T_m ($T_g < T < T_m$), sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng trong dòng không khí hoặc trong bể dầu. Mặt ngoài của thuỷ tinh sẽ nguội nhanh, cứng trước, trong khi đó phần thuỷ tinh ở trong còn "dẻo", do đó khi nguội đến nhiệt độ phòng sẽ chứa ứng suất nén trên bề mặt. Nhờ đó thuỷ tinh trở nên bền hơn, chịu được tác dụng xung nhiệt.

Cách xử lý này được ứng dụng trong sản xuất cửa kính lớn, kính ô tô, kính mắt v.v.

Sản phẩm thuỷ tinh vô cùng phong phú:

- + Thuỷ tinh xây dựng, bình chứa, bao bì;
- + Thuỷ tinh kỹ thuật;
- + Thuỷ tinh quang;
- + Thuỷ tinh màu...

9.3.5. Thuỷ tinh cáp quang

1/ Yêu cầu

+ Tổn hao quang phải nhỏ nhất, do đó thuỷ tinh sợi quang từ silica nung chảy (SiO_2) phải có độ sạch cao, đặc biệt không được lẫn các tạp kim loại như Ca, Cr, OH... Độ sạch phải đạt cỡ 10^{-5} ÷ 10^{-6} %.

+ Độ bền cơ học cao, chịu nhiệt độ, bền về hoá học.

2/ Chủng loại

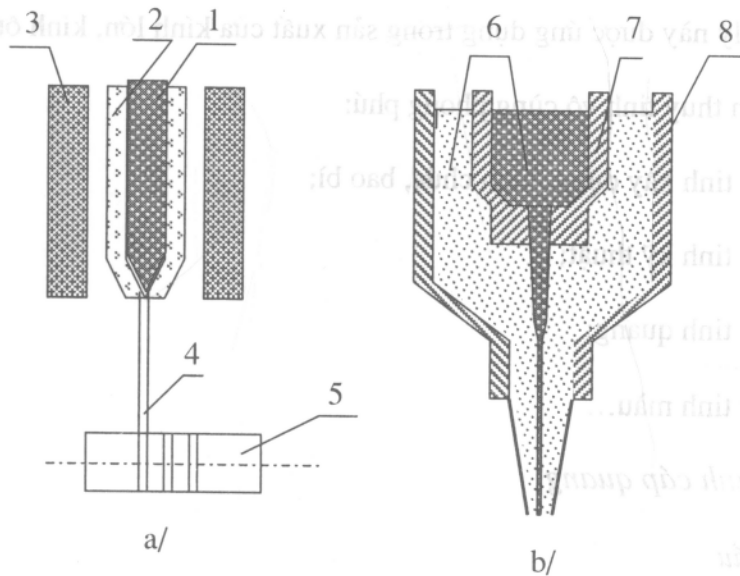
- + Thuỷ tinh thạch anh SiO_2 tinh khiết.
- + Thuỷ tinh có pha tạp B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 để có được profil chiết suất cần thiết.

3/ Công nghệ

Thuỷ tinh ở dạng tấm hoặc khối là vật liệu rất giòn, nhưng khi được kéo thành sợi mảnh sẽ có độ dẻo khá cao. Sợi thuỷ tinh rất mảnh (đường kính cỡ 4-7 μm trở xuống) đã có độ dẻo cao đến mức có thể gia công như những sợi vải.

Có nhiều phương pháp sản xuất sợi quang. Thông dụng là hai phương pháp: Phương pháp "lõi trong ống" và phương pháp "hai nồi nấu".

Ở phương pháp thứ nhất "lõi trong ống" hình 9.3.1a, một thanh thủy tinh tròn 1 làm lõi sợi quang được lồng vào một ống thủy tinh khác 2 làm vỏ phản xạ, đường kính ngoài của ống cỡ từ vài milimét đến vài chục milimét gọi là phôi. Cuối cùng phôi này được nung nóng trong lò nung 3 ở nhiệt độ khoảng 2000°C và được kéo thành sợi hai lớp 4 nhờ cuộn vào trống quay 5. Nhược điểm cơ bản của phương pháp này là khó tránh khỏi nhiễm bẩn trên bề mặt giữa lớp vỏ và lõi của sợi.



Hình 9.3.1. Sơ đồ thiết bị sản xuất sợi quang:

a/ bằng phương pháp kéo từ phôi "lõi trong ống";

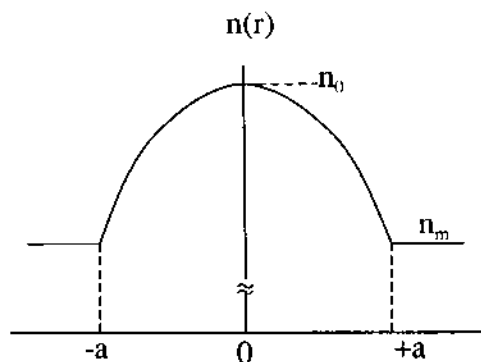
b/ theo phương pháp "hai nồi nấu".

Phương pháp "hai nồi nấu" được sử dụng rộng rãi hơn. Cấu tạo của hai nồi nấu và nguyên tắc kéo sợi được chỉ ra trên hình 9.3.1b. Hai loại thủy tinh dạng bột được nấu chảy 6 rồi rót vào hai chén nung platin hoặc thạch anh 7 và 8.

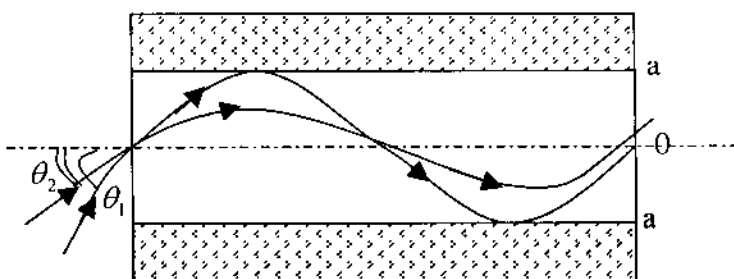
Tốc độ kéo sợi cỡ 1-40km/h. Khi đó thủy tinh sợi quang sẽ bị nguội đột ngột từ nhiệt độ cao đến nhiệt độ phòng khoảng 20°C . Vì vậy sẽ gây ra sự không đồng đều về mật độ vật liệu, dẫn đến sự không đồng đều về chiết suất. Đây chính là nguyên nhân gây ra tán xạ Rayleigh trong sợi quang và là một trong những nguyên nhân gây ra tổn hao riêng của sợi quang, đó là một quá trình không thể tránh khỏi. Tổn hao Rayleigh tỷ lệ nghịch với lũy thừa bậc bốn của bước sóng cho nên đối với bước sóng dài hơn thì tổn hao này sẽ giảm rất nhiều. Ví dụ, nếu ở bước sóng $1\mu\text{m}$ tổn hao do tán xạ Rayleigh vào khoảng 1dB/km thì ở bước sóng $1,6\mu\text{m}$ tổn hao này chỉ còn 0,1dB/km.

Vì độ lớn của tán xạ Rayleigh tỷ lệ thuận với nhiệt độ nung nóng khi kéo sợi, do đó nếu giảm được nhiệt độ kéo sợi (bằng cách pha tạp các phụ gia) ta có thể giảm được tổn hao Rayleigh.

Để tăng góc nhận quang và giảm sự chênh lệch quang lộ giữa các tia truyền gần lõi và các tia phản xạ nhiều lần người ta chế tạo sợi quang có chiết suất n giảm dần theo hàm parabol từ giá trị n_0 tại trục sợi ($r = 0$) đến giá trị chiết suất của vỏ n_m , hình 9.3.2. Đối với loại sợi quang có chiết suất biến đổi liên tục này thì ánh sáng không đi theo đường gãy khúc như loại sợi thông thường mà sẽ đi theo đường lượn sóng, hình 9.3.3.



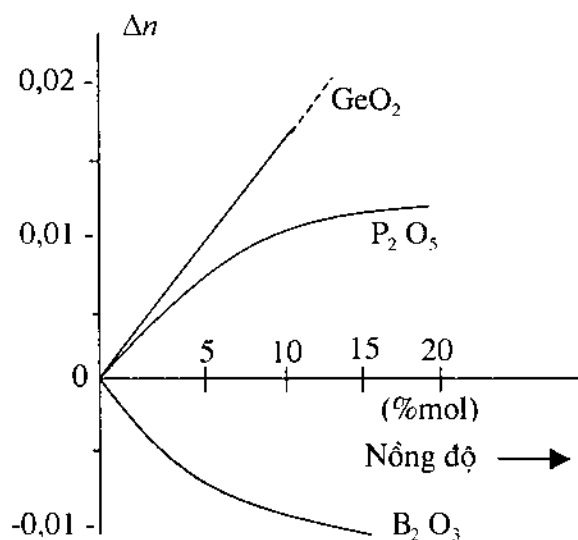
Hình 9.3.2 Profil chiết suất của sợi quang có chỉ số biến đổi dần.



Hình 9.3.3. Tia sáng truyền đi trong sợi quang có chỉ số biến đổi dần.

Quãng đường đi của tia sáng dài hơn theo đường uốn lượn nhiều sẽ được bù lại do chiết suất càng xa trục sợi quang càng nhỏ nên vận tốc truyền ánh sáng càng lớn so với vận tốc trên trục của sợi. Kết quả là thời gian truyền đến cuối sợi quang của các thành phần khác nhau của chùm sáng gần đúng bằng nhau. Hiện nay đối với các sợi có chiết suất biến đổi dần theo profil gần lý tưởng thì với thời gian truyền $5\mu s$ trên 1km sợi, hiệu thời gian truyền sẽ nhỏ hơn $0,2ns/km$.

Bằng cách thêm vào thủy tinh silic nóng chảy một số oxit khác nhau ta có thể chế tạo được sợi quang có profil chiết suất cần thiết. Thông dụng nhất là dùng oxit gecmani GeO_2 và pentoxit



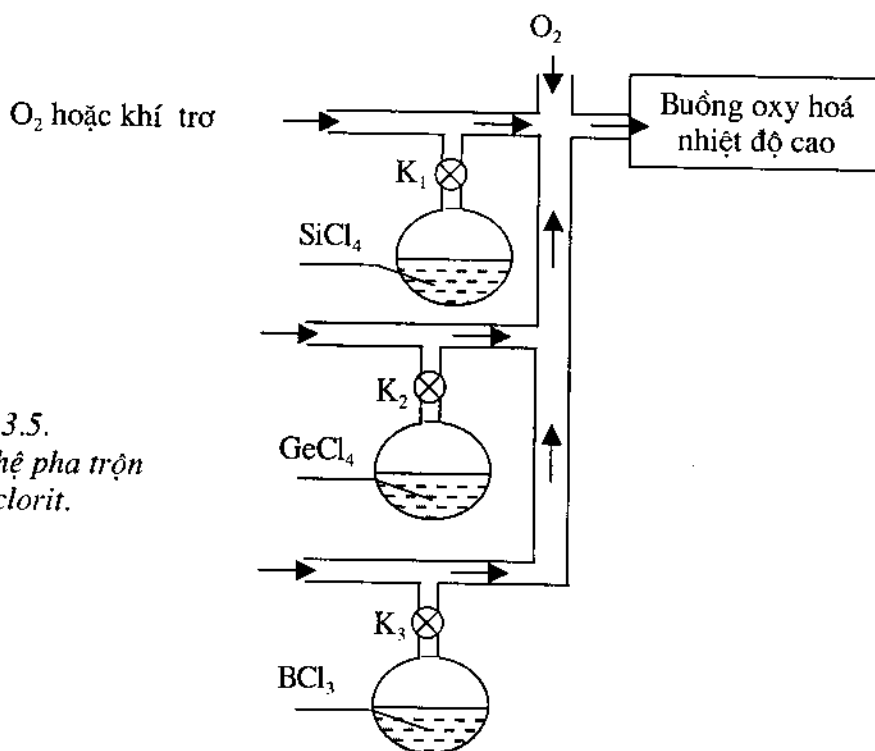
Hình 9.3.4. Sự biến thiên của chỉ số chiết suất Δn của silic nóng chảy phụ thuộc vào nồng độ pha tạp các oxit (đo ở bước sóng $\lambda = 1,06 \mu m$).

photpho P_2O_5 để làm tăng chiết suất, còn trioxit bo B_2O_3 dùng để làm giảm chiết suất như chỉ ra trên hình 9.3.4.

Từ đồ thị ta thấy nồng độ của các chất phụ gia (tính theo %mol) cần chọn để đạt được sự thay đổi cho trước của chiết suất. Cần chú ý rằng hàm lượng phụ gia cao sẽ làm ảnh hưởng đến các tính chất khác của silica chảy, ví dụ làm tăng độ suy giảm, hệ số dẫn nhiệt của lõi sợi và vỏ bọc làm tăng sức căng cơ học trong sợi...

Phương pháp chế tạo: sợi quang có chỉ số chiết suất thay đổi được làm bằng silica nóng chảy khi thêm các phụ gia theo phương pháp lắng đọng hơi hoá chất. Nguồn nguyên liệu là các clorit lỏng $SiCl_4$, $GeCl_4$, $POCl_3$ và BCl_3 có độ tinh khiết cao. Những chất này được cho bốc hơi, sau đó trộn lẫn với nhau và được oxy hoá ở nhiệt độ cao.

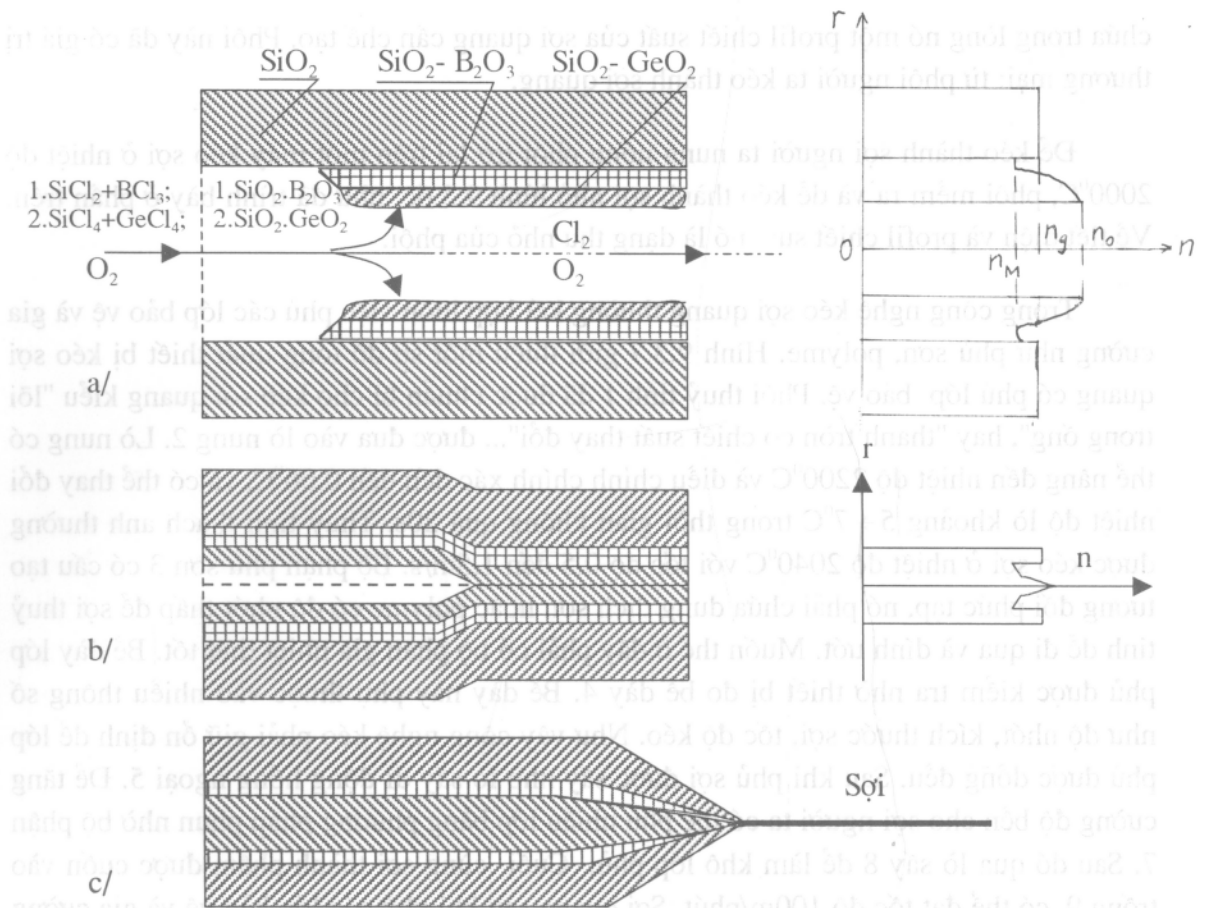
Để pha trộn hơi các clorit kể trên người ta dùng sơ đồ như hình 9.3.5.



Hình 9.3.5.
Sơ đồ công nghệ pha trộn
hơi các clorit.

Điều khiển tỷ lệ pha trộn nhờ điều chỉnh tốc độ thổi khí và các khoá K_1 , K_2 , K_3 . Buồng oxy hoá là một ống thủy tinh thương phẩm thích hợp.

Các hạt muối tổng hợp được sẽ lắng đọng trên một chất nền sau đó cho tan vào trong thủy tinh. Sau đây trình bày một quy trình thông dụng nhất hiện nay để sản xuất sợi quang có chỉ số chiết suất thay đổi, hình 9.3.6.



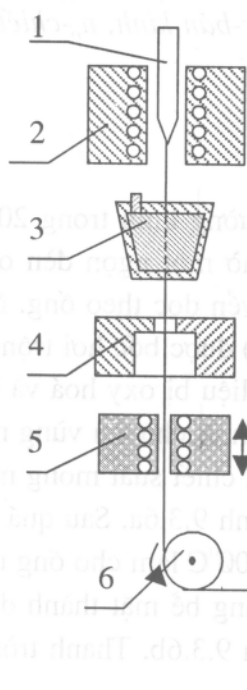
Hình 9.3.6. Quy trình sản xuất sợi quang bằng phương pháp lắng đọng hoá chất:
 a/ lắng đọng thủy tinh SiO_2 hoặc thủy tinh $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ trên bề mặt trong của ống thủy tinh nóng chảy (trái) và kết quả profil chiết suất (phải), (r -bán kính, n_0 -chiết suất của ống Si nóng chảy; n_g - chiết suất góc; n_M - chiết suất lớp phủ);
 b/ biến đổi thành phôi sợi;
 c/ kéo phôi thành sợi.

Một ống silica nóng chảy thương mại dài cỡ 1m, đường kính trong 20mm được quay trên một máy tiện và được nung nóng bên ngoài nhờ một ngọn đèn oxy-hydro. Vùng nung nóng chỉ dài độ vài centimét và có thể di chuyển dọc theo ống. Nguồn vật liệu các clorit (với tỷ lệ thích hợp cho loại thủy tinh quang) được bốc hơi trộn cùng oxy đi qua ống. Trong vùng đốt nóng đến khoảng 1600°C , vật liệu bị oxy hoá và lắng đọng trên mặt trong của ống thành một lớp mỏng oxit. Bằng cách di chuyển vùng nung nóng đi lại nhiều lần và cùng lúc đó thay đổi hỗn hợp khí, profil chiết suất mong muốn được hình thành do tích tụ nhiều lớp có thành phần thay đổi, hình 9.3.6a. Sau quá trình lắng đọng ống được tiếp tục nung nóng đến nhiệt độ khoảng 2000°C làm cho ống mềm ra và co lại để cuối cùng xếp xuống dưới ảnh hưởng của lực căng bề mặt thành dạng thanh thủy tinh đặc đường kính 10mm và được gọi là phôi, hình 9.3.6b. Thanh tròn như vậy

chứa trong lòng nó một profil chiết suất của sợi quang cần chế tạo. Phôi này đã có giá trị thương mại: từ phôi người ta kéo thành sợi quang.

Để kéo thành sợi người ta nung nóng phôi trở lại trên một máy kéo sợi ở nhiệt độ 2000°C , phôi mềm ra và dễ kéo thành sợi nhỏ hình 9.3.6c, như đã trình bày ở phần trên. Về tiết diện và profil chiết suất nó là dạng thu nhỏ của phôi.

Trong công nghệ kéo sợi quang thường kết hợp luôn việc phủ các lớp bảo vệ và gia cường như phủ sơn, polyme. Hình 9.3.7 giới thiệu một sơ đồ tổng quát thiết bị kéo sợi quang có phủ lớp bảo vệ. Phôi thủy tinh 1 đã được chuẩn bị cho kéo sợi quang kiểu "lõi trong ống", hay "thanh tròn có chiết suất thay đổi"... được đưa vào lò nung 2. Lò nung có thể nâng đến nhiệt độ 2200°C và điều chỉnh chính xác đến đến 0.06°C , và có thể thay đổi nhiệt độ lò khoảng $5 \div 7^{\circ}\text{C}$ trong thời gian không quá 20s. Thủy tinh thạch anh thường được kéo sợi ở nhiệt độ 2040°C với tốc độ 0,5 đến 1,5m/s. Bộ phận phủ sơn 3 có cấu tạo tương đối phức tạp, nó phải chứa dung dịch sơn hoặc polyme có độ nhớt thấp để sợi thủy tinh dễ đi qua và dính ướt. Muốn thế ở đây phải có bộ phận gia nhiệt thật tốt. Bề dày lớp phủ được kiểm tra nhờ thiết bị đo bề dày 4. Bề dày này phụ thuộc vào nhiều thông số như độ nhớt, kích thước sợi, tốc độ kéo. Như vậy công nghệ kéo phải giữ ổn định để lớp phủ được đồng đều. Sau khi phủ sợi được sấy nhờ lò sấy di động hồng ngoại 5. Để tăng cường độ bền cho sợi người ta có thể phủ nhiều lớp bằng phương pháp phun nhờ bộ phận 7. Sau đó qua lò sấy 8 để làm khô lớp phủ. Cuối cùng sợi thành phẩm được cuốn vào trống 9, có thể đạt tốc độ 100m/phút. Sợi quang sau khi phủ các lớp bảo vệ và gia cường có thể có đường kính ngoài từ $1,0 \div 1,4\text{mm}$.



Hình 9.3.7. Sơ đồ kéo sợi quang phối hợp với phủ các lớp bảo vệ:

- 1- phôi; 2- lò nung; 3- bộ phận phủ sơn (dung môi sơn hoặc polyme); 4- máy kiểm tra bề dày; 5- lò sấy di động; 6- con lăn kéo; 7- bộ phận phủ lớp polyme bảo vệ bằng phương pháp phun; 8- lò sấy; 9- trống cuốn dây.

§9.4. Kim loại vô định hình

Kim loại và hợp kim thường tồn tại ở pha tinh thể. Việc chế tạo kim loại vô định hình gặp nhiều khó khăn, đặc biệt là thành phẩm có kích thước lớn cho nên chỉ được chú ý trong vòng vài ba chục năm gần đây khi người ta phát hiện ra rằng chúng có những ưu điểm đặc biệt như tính chất từ tốt, độ bền cơ học cao, chống ăn mòn tốt...

9.4.1. Các phương pháp chế tạo kim loại vô định hình

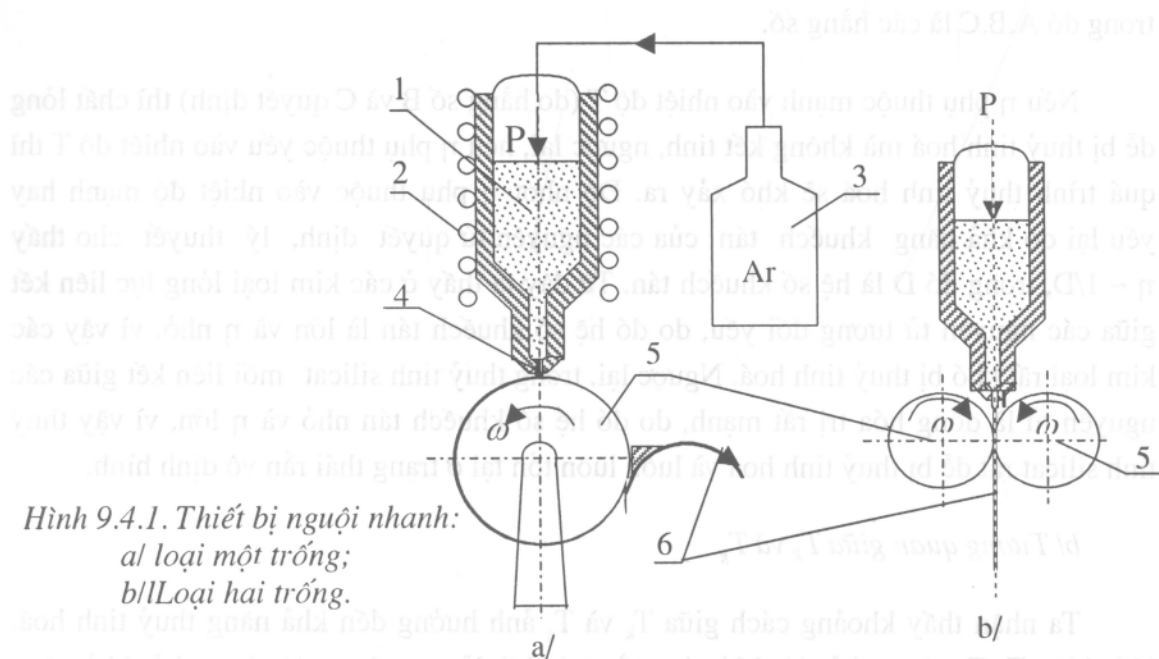
Như ta đã biết vật liệu vô định hình có cấu trúc không trật tự trong không gian nên có thể thấy ba nhóm phương pháp chế tạo kim loại vô định hình.

1/ Phương pháp chế tạo từ thể hơi: đây là phương pháp bốc bay chân không. Kim loại hoặc hợp kim được nung đến nhiệt độ nóng chảy và bốc hơi trong chân không cao (trên 10^{-4} mmHg), nếu chọn điều kiện công nghệ thích hợp như nhiệt độ đế, tốc độ bay hơi... ta có thể nhận được màng mỏng vô định hình. Phương pháp phun xạ catod, ngưng tụ điện hoá cũng có thể gộp vào nhóm này.

2/ Phương pháp bắn phá bề mặt kim loại bằng các tia năng lượng cao, sóng xung kích, tia laser.

3/ Phương pháp nguội nhanh từ thể lỏng. Đây là phương pháp quan trọng nhất vì nó có năng suất cao và sản phẩm có kích thước lớn.

Sơ đồ của phương pháp được trình bày trên hình 9.4.1.



Kim loại 1 được nấu chảy bằng lò cao tần 2, sau đó được tác dụng bởi áp suất P từ bình khí Ar 3, kim loại lỏng bị đẩy qua vòi phun 4 rồi được làm nguội nhanh nhờ một trống (hoặc hai trống) bằng đồng quay nhanh 5. Khi gặp mặt trống, kim loại dàn thành một lớp mỏng, mất nhiệt rất nhanh, đông cứng tức thời (trong thời gian 1/1000 giây), không kịp kết tinh và văng ra thành băng mỏng vô định hình liên tục 6. Đối với hợp kim vật liệu từ, nếu tốc độ làm nguội đạt 10^5 - 10^6 K/s thì ta sẽ thu được vật liệu vô định hình.

Thiết bị trong phòng thí nghiệm dùng trống đồng có đường kính $\Phi = 10$ -20cm, khối lượng bằng 10-20kg, tốc độ quay trống là 1000 đến 2000 vg/ph. Kích thước của vòi phun: rộng 0,5mm, dài 5-150mm. Khi hoạt động, dải băng từ nguội từ nhiệt độ 1500°C xuống 500°C trong vòng 10^{-3} s. Như vậy tốc độ nguội đạt $10^3/10^{-3} = 10^6$ K/s, phù hợp cho công nghệ chế tạo các hợp kim vật liệu từ vô định hình.

9.4.2. Các nhân tố thúc đẩy quá trình thuỷ tinh hoá

a/ Sự phụ thuộc độ nhớt vào nhiệt độ

Như ta đã biết độ nhớt η của chất lỏng quá nguội tăng rất nhanh từ 10^{-1} P ở nhiệt độ $T > T_k$ đến 10^{12} P ở nhiệt độ $T = T_g$. Thực nghiệm cho thấy sự phụ thuộc độ nhớt vào nhiệt độ tuân theo quy luật hàm mũ sau:

$$\eta(T) = A \exp \frac{B}{T - C}, \quad (9.4.1)$$

trong đó A, B, C là các hằng số.

Nếu η phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ T (do hằng số B và C quyết định) thì chất lỏng dễ bị thuỷ tinh hoá mà không kết tinh, ngược lại, nếu η phụ thuộc yếu vào nhiệt độ T thì quá trình thuỷ tinh hoá sẽ khó xảy ra. Độ nhớt η phụ thuộc vào nhiệt độ mạnh hay yếu lại do khả năng khuếch tán của các nguyên tử quyết định, lý thuyết cho thấy $\eta \sim 1/D$, trong đó D là hệ số khuếch tán. Từ đây ta thấy ở các kim loại lỏng lực liên kết giữa các nguyên tử tương đối yếu, do đó hệ số khuếch tán là lớn và η nhỏ, vì vậy các kim loại rất khó bị thuỷ tinh hoá. Ngược lại, trong thuỷ tinh silicat mối liên kết giữa các nguyên tử là đồng hóa trị rất mạnh, do đó hệ số khuếch tán nhỏ và η lớn, vì vậy thuỷ tinh silicat rất dễ bị thuỷ tinh hoá và luôn luôn tồn tại ở trạng thái rắn vô định hình.

b/ Tương quan giữa T_k và T_g

Ta nhận thấy khoảng cách giữa T_k và T_g ảnh hưởng đến khả năng thuỷ tinh hoá. Nếu hiệu $T_k - T_g$ càng nhỏ thì thời gian tồn tại chất lỏng quá nguội càng nhỏ, khả năng

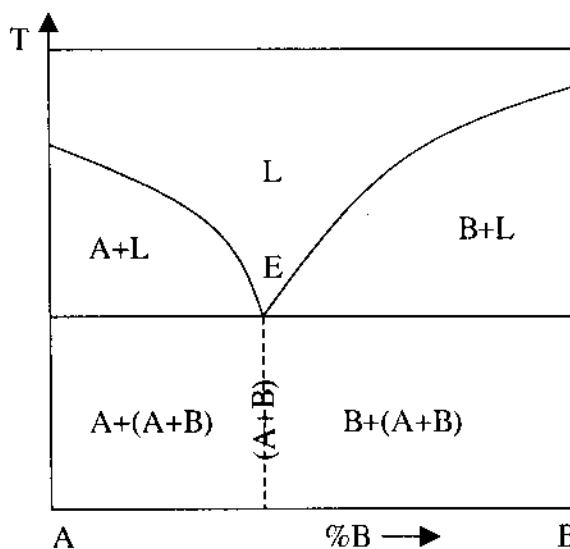
sinh mầm và phát triển mầm kém. Do đó chất lỏng dễ bị thủy tinh hoá. Các nghiên cứu cho thấy T_g phụ thuộc rất ít vào thành phần chất lỏng, trong khi đó T_K có khả năng biến đổi rộng và phụ thuộc vào thành phần chất lỏng. Trên giản đồ trạng thái hệ hai cấu tử A và B (ví dụ Al-Si), hình 9.4.2, ta thấy nhiệt độ T_K thấp nhất tại điểm cùng tinh E, càng xa điểm cùng tinh thì nhiệt độ T_K càng tăng. Đối với kim loại tinh khiết nhiệt độ T_K sẽ rất cao. Vì vậy các kim loại tinh khiết và các hợp kim có thành phần nằm xa điểm cùng tinh sẽ rất khó bị thủy tinh hoá. Còn các hợp kim có thành phần gần điểm cùng tinh sẽ có hiệu $T_K - T_g$ nhỏ nên dễ thủy tinh hoá.

c/ Tốc độ nguội tới hạn

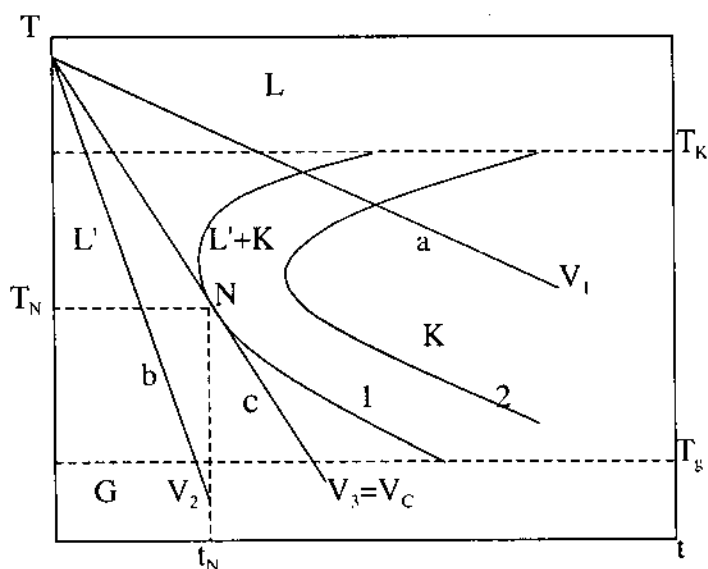
Để có được khái niệm định lượng về tốc độ nguội "nhanh" hay "chậm" người ta đưa vào tốc độ nguội tới hạn v_c , đó là tốc độ nguội nhỏ nhất cần thiết để kim loại ở thể lỏng có thể chuyển sang thể rắn vô định hình, nghĩa là thực hiện được quá trình thủy tinh hoá.

Ta hãy xét giản đồ T-T-T (Time-Temperature Transformation) được biểu diễn trên hình 9.4.3: đây là giản đồ cho ta mối liên hệ giữa các pha với nhiệt độ và thời gian. Giản đồ này còn gọi là giản đồ CC vì các đường giới hạn có hình chữ C (xem giản đồ T.N.C mục 3.5.4).

Trên hình vẽ ta có các đường biên giới chuyển pha: đường T_K là đường cân bằng giữa hai pha lỏng (L) và pha tinh thể (K); đường T_g là biên giới giữa chất lỏng quá nguội (L') và thủy tinh (G); đường 1 và 2 là biên giới giữa quá trình bắt đầu và kết thúc kết



Hình 9.4.2. Giản đồ trạng thái hệ hai nguyên tố:
L- lỏng; A,B- pha tinh thể; C- nồng độ %.



Hình 9.4.3. Giản đồ T-T-T:
L- pha lỏng; L'-pha lỏng quá nguội;
K- pha tinh thể; G- pha vô định hình.

tinh. Các đường a, b, c là các đường thể hiện cách làm nguội với những tốc độ khác nhau.

Ta nhận thấy với tốc độ làm nguội v_1 thì đường (a) sẽ cắt biên giới kết tinh 1 và 2, tức là kim loại lỏng sẽ đông cứng bằng cách kết tinh theo hai bước: $L \rightarrow L' + K$ tiếp theo là $L' \rightarrow K$. Với tốc độ nguội v_2 , đường (b) sẽ không cắt các đường kết tinh C mà cắt đường T_G , do vậy chất lỏng sẽ đông cứng theo cách thủy tinh hoá: $L \rightarrow L' \rightarrow G$. Nếu làm nguội với tốc độ v_3 thì đường (c) sẽ tiếp xúc với đường 1 hình chữ C, hình 9.4.3, đây chính là tốc độ làm nguội tối thiểu để đảm bảo quá trình thủy tinh hoá xảy ra và được gọi là tốc độ nguội tới hạn v_c .

Đối với các vật liệu khác nhau các đường cong CC cũng rất khác nhau. Nếu chúng dịch sang phía phải thì độ dốc của đường nguội (c) sẽ nhỏ và v_c cũng nhỏ, quá trình thủy tinh hoá sẽ dễ xảy ra. Ngược lại, các đường cong CC dịch sang trái thì độ dốc đường (c) sẽ rất lớn, tốc độ tới hạn v_c cũng sẽ lớn, do đó quá trình thủy tinh hoá rất khó xảy ra. Đây chính là trường hợp của các kim loại, nhất là các kim loại sạch.

Bằng lý thuyết bán thực nghiệm người ta có thể dựng được các đường cong CC, sau đó tính tốc độ v_c theo công thức:

$$v_c = \frac{T_k - T_N}{t_N} \text{ K/s}, \quad (9.4.2)$$

trong đó T_N và t_N là nhiệt độ và thời gian tương ứng với điểm tiếp xúc đường nguội (c) với đường cong 1 hình chữ C.

Trên bảng 9.4.1 cho ta kết quả thực nghiệm và lý thuyết về tốc độ nguội tới hạn của thủy tinh silicat và một số hợp kim. Ta nhận thấy kết quả lý thuyết khá phù hợp với kết quả thực nghiệm.

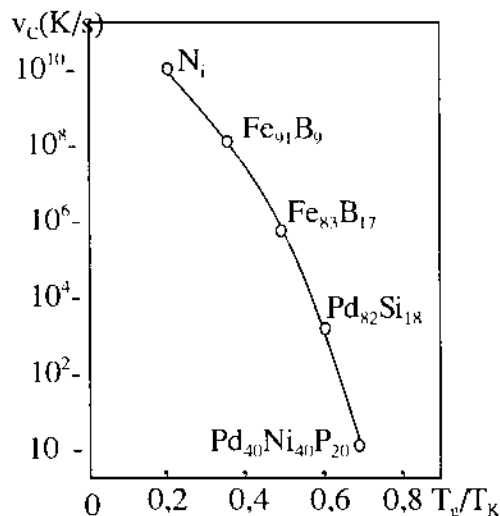
Bảng 9.4.1

Tốc độ nguội tới hạn		Thủy tinh silicat	$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	$Fe_{80}P_{13}C_7$	$Fe_{83}B_{17}$	Ni
$v_c(K/s)$	Thực nghiệm	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{2,8}$	$10^{4,8}$	10^6	-
	Lý thuyết	-	$10^{2,5}$	$10^{4,4}$	10^6	10^{10}

Trên hình 9.4.4 trình bày sự phụ thuộc tốc độ nguội tối hạn v_c vào tỷ số T_g/T_k và nhận thấy tỷ số T_g/T_k tăng thì tốc độ tối hạn v_c giảm. Khi $T_g/T_k \geq 0,5$ thì $v_c \leq 10^6 \text{K/s}$. Đây là tốc độ nguội ngày nay có thể thực hiện được. Vì vậy có thể coi $T_g/T_k \geq 0,5$ là tiêu chuẩn để tiến hành thuỷ tinh hoá kim loại.

9.4.3. Các tính chất từ của kim loại vô định hình và ứng dụng

Các kết quả thực nghiệm và lý thuyết đã chứng minh được rằng hiện tượng fero-từ không chỉ tồn tại trong các tinh thể mà còn tồn tại trong chất lỏng và vô định hình.



Hình 9.4.4. Sự phụ thuộc của v_c vào tỷ số T_g/T_k .

Vật liệu từ mềm VDH thường có thành phần $Me_{80}A_{20}$, trong đó Me là các kim loại fero-từ như Fe, Co, Ni; A là các á kim như B, P, Si, C.

Trong các kim loại VDH có thể quan sát thấy tất cả các hiện tượng fero-từ như trong tinh thể:

- Từ độ J tăng tiệm cận đến bão hoà khi tăng từ trường H;
- Có cấu trúc đômen và vòng trễ từ môi;
- Mômen từ tự phát phụ thuộc vào nhiệt độ và bằng không khi $T \geq T_c$ (nhiệt độ Curie).
- Có hiện tượng từ giảo và các hiện tượng dị hướng từ.

Sau đây ta xét vài thông số quan trọng.

a/ Độ cảm từ bão hoà B_s của hợp kim VDH khá lớn: B_s cỡ $1,5 \div 1,6T$ (so với thép kỹ thuật loại tốt, cỡ $1,8 \div 1,9T$).

b/ Lực kháng từ H_c trong kim loại VDH là tương đối nhỏ, nghĩa là diện tích của vòng trễ từ môi rất hẹp. Lý do là trong kim loại VDH không có dị hướng từ tinh thể, không tồn tại các sai hỏng, tổ chức pha, không có hạt và biên giới hạt, nói cách khác kim loại VDH có độ đồng nhất lý tưởng.

c/ Tổn hao công suất trong vật liệu từ VDH là nhỏ vì vòng trễ hẹp, bề dày băng từ rất bé (khoảng $20\text{-}30\mu\text{m}$) và điện trở suất lớn (gấp 3-4 lần so với kim loại tinh thể).

d/ vật liệu kim loại VDH còn có các ưu việt khác như:

- + Độ bền cơ cao;
- + Độ chống mài mòn cao;
- + Độ bền hoá già cao, ít bị gỉ;
- + Độ đồng nhất cao.

Chính vì những lý do kể trên mà kim loại VDH là vật liệu từ mềm chất lượng cao.

Ngày nay đang nghiên cứu tìm các phương pháp mới để chế tạo vật liệu VDH có kích thước lớn hơn để mở rộng được lĩnh vực ứng dụng và có hiệu quả kinh tế cao hơn. Người ta cũng đang quan tâm đến việc chế tạo vật liệu từ cứng VDH.

Ứng dụng: Băng từ VDH được dùng trong các lõi biến thế, các thiết bị lọc từ, các sensor. Do có độ bền cơ cao, độ cứng cao, băng từ còn được sử dụng trong vật liệu composit, dao mổ...

Chương 10

CÁC PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM GỐM

§10.1. Kiểm tra chất lượng bột

10.1.1. Xác định độ ngậm nước

Nếu độ ngậm nước của bột đạt giá trị tối ưu khi tạo hình bằng phương pháp nén thì mật độ sau khi tạo hình và thiêu kết sẽ đồng đều và sẽ có ảnh hưởng tốt đến tính chất điện. Nếu độ ngậm nước quá sai lệch so với tiêu chuẩn thì khi tạo hình vật phẩm sẽ bị rạn nứt hoặc bị vón gây khó khăn cho việc tạo hình. Vì vậy việc kiểm tra độ ngậm nước của bột trong phòng thí nghiệm cũng như trong sản xuất có thể là một trong những biện pháp quan trọng nhất. Độ ngậm nước của bột h được tính theo công thức:

$$h = \frac{A - A'}{A} 100\% \quad (10.1.1)$$

trong đó A- khối lượng bột đang ngậm nước trước khi sấy; A' khối lượng bột sau khi sấy.

10.1.2. Xác định thành phần kích thước hạt

Có rất nhiều phương pháp kiểm tra kích thước hạt:

- Phương pháp sàng (với kích thước hạt $> 40\mu\text{m}$);
- Hiển vi quang học ($0,5-500\mu\text{m}$);
- Hiển vi điện tử ($0,001-10\mu\text{m}$);
- Phương pháp lắng đọng ($0,5-500\mu\text{m}$);
- Phương pháp ly tâm ($0,01-5\mu\text{m}$);
- Phương pháp khuếch tán ($0,001-05\mu\text{m}$)...

Trong sản xuất thường dùng phương pháp sàng và phương pháp lắng đọng.

a/ Phương pháp sàng

Dùng các sàng có kích cỡ lỗ khác nhau để phân loại hạt đường kính 40-2000 μm (0,04-2mm). Lượng bột cần cho một thử nghiệm là 50-200g.

b/ Phương pháp lắng đọng

Phương pháp lắng đọng dựa trên nguyên tắc sau: Các hạt có kích cỡ khác nhau sẽ có tốc độ lắng đọng khác nhau trong một chất lỏng. Hạt càng lớn thì lắng đọng càng nhanh, thời gian lắng đọng càng ngắn.

Giả thiết hạt có dạng hình cầu và gọi ρ , D là khối lượng riêng và đường kính hạt, khi đó ta có

$$\text{thể tích hạt :} \quad V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2} \right)^3 = \frac{\pi}{6} D^3, \quad (10.1.2)$$

$$\text{khối lượng hạt:} \quad m = \rho V \quad (10.1.3)$$

Khi hạt chuyển động xuống với vận tốc v lực cản F_c do độ nhớt môi trường được tính theo định luật Stock sẽ bằng:

$$F_c = 6\pi \frac{D}{2} \eta v \quad (10.1.4)$$

trong đó η là hệ số nhớt của môi trường lỏng. Đơn vị $[\eta] = \text{Pa.s}$.

Hạt có thể tích V đặt trong môi trường lỏng có khối lượng riêng là ρ_L thì theo định luật Archimedes, hạt sẽ chịu một lực đẩy lên là:

$$F_A = \rho_L V g, \quad (10.1.5)$$

$g = 9,81 \text{m/s}^2$ là gia tốc trọng trường. Như vậy phương trình chuyển động của hạt cầu m có dạng:

$$m \cdot (dv/dt) = mg - F_c - F_A = (\rho - \rho_L) V g - 3\pi D \eta v. \quad (10.1.6)$$

Với điều kiện $v = \text{const}$ ta thu được phương trình :

$$v_s = \frac{(\rho - \rho_L) V g}{3\pi D \eta} = \frac{(\rho - \rho_L) D^2 g}{18\eta} \sim D^2. \quad (10.1.7)$$

Xác định vận tốc v_s theo thời gian cần thiết để hạt lắng đọng từ khoảng độ cao H nhất định.

Có nhiều cách xác định thành phần kích thước hạt từ công thức (10.1.7):

- Dùng công tử hút;
- Dùng ánh sáng chiếu qua, dựa vào cường độ sáng truyền qua có thể đánh giá được thành phần kích thước hạt;
- Cân tự động sự lắng đọng theo thời gian, cân sẽ chỉ trực tiếp sự phân bố kích thước hạt

10.1.3. Xác định bề mặt riêng

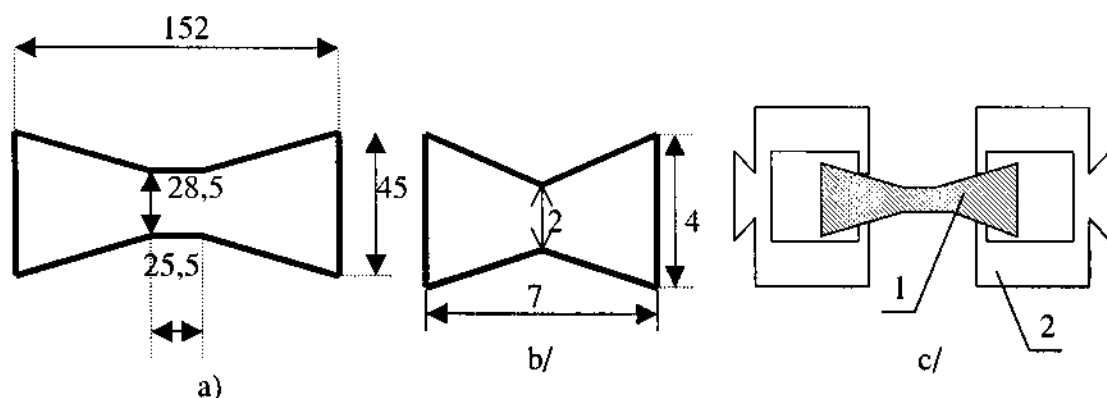
Dựa vào thành phần kích thước hạt và cho rằng các hạt có dạng cầu, ta có thể tính được bề mặt riêng của các hạt (cm^2/g). S. Brauner, P. Emmett, E. Teller đã phát triển một phương pháp gọi là phương pháp BET. Nó dựa trên nguyên tắc là bề mặt các hạt của bột sẽ hấp phụ một lớp đơn nguyên tử nitơ. Xác định bề mặt riêng qua sự thay đổi áp suất pha khí trước và sau khi hấp phụ một lượng khí nhất định.

§10.2. Tính chất cơ học

10.2.1. Độ bền cơ

a/ Xác định độ bền kéo

Mẫu phải được chế tạo theo tiêu chuẩn. Ví dụ theo tiêu chuẩn của Mỹ, mẫu phải được chế tạo theo hình 10.2.1a, theo tiêu chuẩn của Cộng hoà Liên bang Đức, mẫu được chế tạo theo hình 10.2.1b. Trên hình 10.2.1c vẽ cơ cấu kẹp mẫu để xác định độ bền kéo.



Hình 10.2.1. Thử độ bền kéo:

a/ mẫu thử theo tiêu chuẩn Mỹ;

b/ mẫu thử theo tiêu chuẩn Đức;

c/ bộ gá mẫu: 1-mẫu, 2-má kẹp mẫu.

Ở nhiệt độ phòng (20°C) xác định tải kéo P_m làm đứt mẫu, thì độ bền kéo σ_s được tính bằng công thức:

$$\sigma_s = P_m / S \quad (10.2.1)$$

trong đó S là tiết diện của mẫu thử.

b/ Xác định độ bền uốn

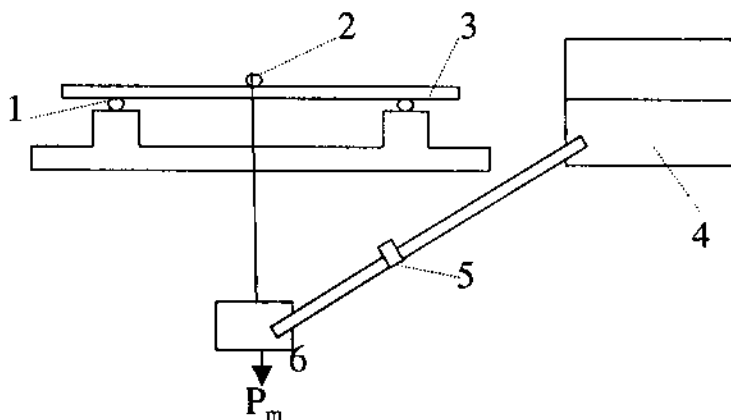
Chế tạo mẫu theo tiêu chuẩn. Ví dụ, theo tiêu chuẩn của Mỹ thì mẫu được chế tạo dưới dạng thanh tròn: Chiều dài $L = 152\text{mm}$, đường kính $D = 28,6\text{mm}$. Cách thử: Thanh mẫu được đặt lên hai lưỡi đỡ hình lăng kính đặt cách nhau một khoảng 127mm, một lưỡi của lăng kính thứ ba được tì vào điểm giữa phía trên của thanh và chịu tác dụng lực tải. Xác định lực cực đại làm gãy thanh P_m , khi đó độ bền uốn được xác định theo công thức:

$$\tau = \frac{8P_m L}{\pi D^3} \quad (10.2.2)$$

Cũng có thể chế tạo mẫu có tiết diện chữ nhật: rộng $w = 20\text{mm}$, dày $t = 10\text{mm}$, dài 130mm. Mẫu được đặt lên hai thanh đỡ tròn bán kính 2,5mm, đặt cách nhau một khoảng 100mm. Tại điểm giữa thanh phía trên tác dụng một lực tăng với tốc độ 5kg/s qua một thanh nén. Độ bền uốn được tính theo công thức:

$$\tau = \frac{2}{3} \cdot \frac{P_m L}{wt^2} \quad (10.2.3)$$

Một trong những thiết bị thử độ bền uốn được trình bày trên hình 10.2.2.



Hình 10.2.2. Sơ đồ thiết bị thử độ bền uốn:
1-thanh đỡ; 2-thanh đặt tải trọng; 3-mẫu;
4-bình chứa; 5-van; 6-tải trọng.

10.2.2. Xác định độ cứng

Có nhiều tiêu chuẩn để đo độ cứng. Nhưng đối với vật liệu gốm thường dùng thang đo độ cứng theo Mos và được trình bày trong bảng 10.2.1.

Bảng 10.2.1

Độ cứng theo Mos	Khoáng vật	Độ cứng theo Mos	Khoáng vật
1	Đá tan $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	Octocla (KAlSi_3O_8)
2	Thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	7	Thạch anh (SiO_2)
3	Canxit (CaCO_3)	8	Xafir vàng (Hoàng ngọc)
4	Florit (CaF_2)	9	Coridon (Al_2O_3)
5	Apatit ($\text{C}_5\text{FP}_3\text{O}_{12}$)	10	Kim cương

Để kiểm tra độ cứng ta chỉ việc cọ sát các khoáng trên với vật liệu cần kiểm tra.

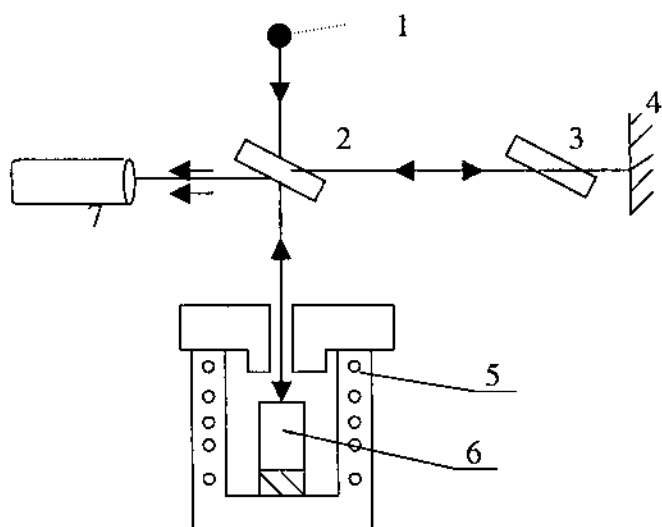
§10.3. Xác định tính chất nhiệt

10.3.1. Hệ số dẫn nở nhiệt

Hệ số dẫn nở nhiệt cần đặc biệt quan tâm khi gắn nối, hàn gốm với các vật liệu khác như kim loại. Đặc biệt ở gần điểm chuyển pha của các gốm fero-điện sẽ có sự kỳ dị (thay đổi rất mạnh) của hệ số dẫn nở.

Thiết bị đo hệ số dẫn nở có rất nhiều, có thể tự thiết kế chế tạo trong phòng thí nghiệm. Một trong những thiết bị tốt nhất và dễ chế tạo là dùng giao thoa kế Michelson với nguồn sáng laser, hình 10.3.1.

Khi nhiệt độ tăng, mẫu sẽ dẫn nở dài ra. Và nếu mẫu dài thêm một đoạn $\lambda/2$ thì hiệu



Hình 10.3.1. Máy đo hệ số dẫn nở dùng giao thoa kế Michelson:

1-nguồn laser; 2-bản thủy tinh bán mạ;
3-bản thủy tinh bổ chính; 4-gương phản xạ;
5- lò nung mẫu; 6-mẫu đo; 7-kính quan sát.

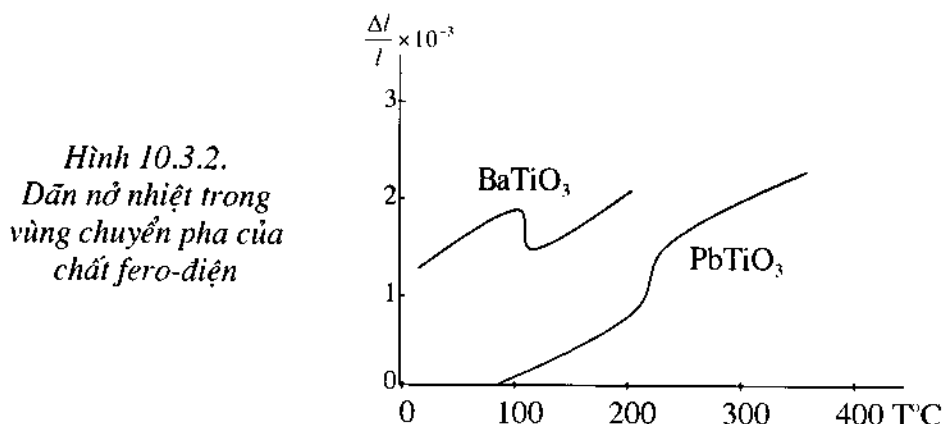
quang lộ của hai tia thay đổi là λ và hệ thống vân giao thoa dịch đi một khoảng vân. Nếu hệ thống vân dịch đi m khoảng vân thì chiều dài của mẫu đo đã dài thêm là:

$$\Delta l = m(\lambda/2) \quad (10.3.1)$$

Hệ số dẫn nở nhiệt được tính theo công thức:

$$\beta = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (10.3.2)$$

Trên hình 10.3.2 dẫn ra một ví dụ về sự phụ thuộc nhiệt độ của $(l-l_0)/l_0$.



10.3.2. Độ dẫn nhiệt

Thường người ta ít chú ý đến độ dẫn nhiệt của gốm. Chủ yếu người ta quan tâm đến sự chịu xung nhiệt của chúng. Tuy nhiên ngày nay công nghệ bán dẫn và mạch tổ hợp công suất phát triển mạnh nên người ta quan tâm đến sự thoát nhiệt do tổn hao gây ra trong các dụng cụ trên. Phương trình truyền nhiệt có dạng:

$$\nabla^2 T = \frac{C_p \rho_0}{\eta} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (10.3.3)$$

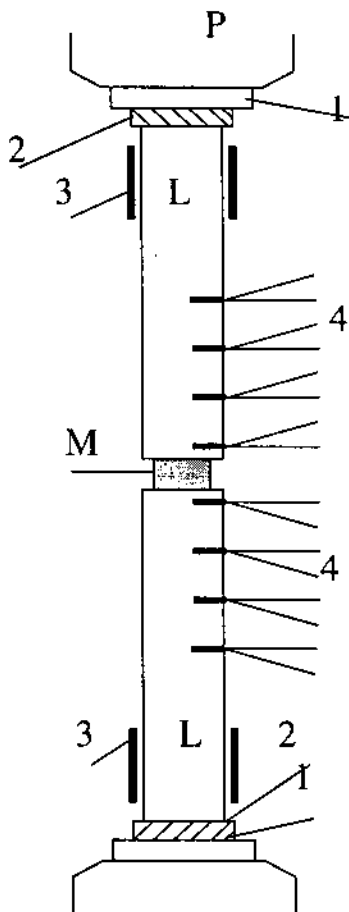
trong đó T là nhiệt độ; C_p - nhiệt dung riêng; ρ_0 - khối lượng riêng; η - hệ số dẫn nhiệt.

Trong những điều kiện không đổi xác định, phương trình trên có thể đưa về dạng phương trình bậc nhất đơn giản hơn. Giả thiết một thanh có tiết diện ngang không đổi là S , một đầu có nhiệt độ T_1 không đổi, đầu kia có nhiệt độ là T_2 không đổi ($T_1 > T_2$), khi đó dòng nhiệt I (tính bằng W) truyền qua thanh này trong một đơn vị thời gian sẽ tỷ lệ với hiệu nhiệt độ giữa hai đầu thanh ($T_1 - T_2$) và diện tích tiết diện ngang S , và tỷ lệ nghịch với độ dài của thanh l . Ngoài ra dòng nhiệt phụ thuộc vào vật liệu làm thanh. Về mặt toán học ta có thể biểu diễn như sau:

$$I = \eta \frac{S}{l} (T_1 - T_2) \quad (10.3.4)$$

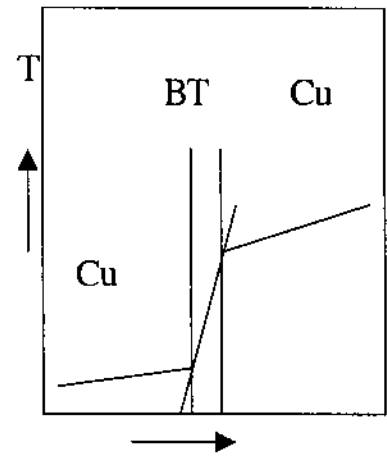
Hệ số tỷ lệ η gọi là hệ số dẫn nhiệt. Đơn vị đo $[\eta] = \text{W/m.K}$.

Một trong những thiết bị đo hệ số dẫn nhiệt của gốm BT được trình bày trên hình 10.3.3. Mẫu gốm M có bề dày 1,2mm và đường kính 27,5mm được kẹp giữa hai thanh đồng L và đặt lên đó một áp suất P. Để các thanh đồng tiếp xúc tốt với mẫu gốm, người ta mạ bạc hai mặt gốm và bôi một lớp hồ bạc lỏng trên mặt tiếp xúc. Hai đầu đối diện của hai thanh đồng L cuốn hai cuộn dây điện trở, điều khiển dòng điện chạy qua chúng để tạo ra hiệu nhiệt độ không đổi giữa hai đầu thanh. Dùng các cặp nhiệt chromen-alumen đặt cách đều nhau để đo sự phân bố nhiệt độ. Nếu dòng nhiệt ổn định thì sự phân bố nhiệt độ có dạng như hình 10.3.4a.

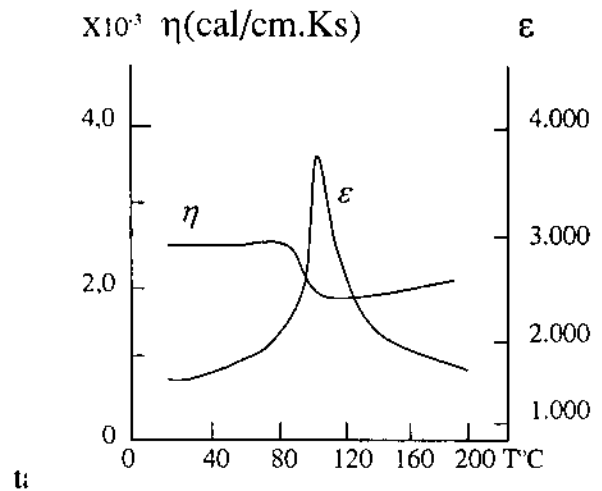


Hình 10.3.3. Thiết bị đo hệ số dẫn nhiệt của gốm BaTiO_3 ;

- 1-dệm cao su;
- 2-dệm gốm cách nhiệt;
- 3-lò nung điện trở; M-mẫu đo;
- 4-cặp nhiệt.



Hình 10.3.4a. Sự phân bố nhiệt độ dọc theo thanh L và mẫu gốm.



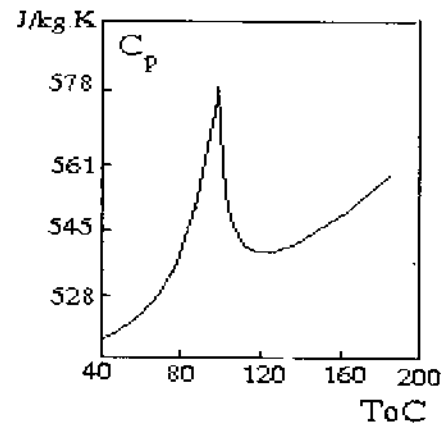
Hình 10.3.4b. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi ϵ và hệ số dẫn nhiệt η của BT.

$$\frac{\eta}{\eta_{Cu}} = \frac{\frac{\partial T_{Cu}}{\partial Z}}{\frac{\partial T_{BT}}{\partial Z}} \quad (10.3.5)$$

Trên hình 10.3.4b chỉ ra kết quả đo η theo phương pháp trên phụ thuộc vào nhiệt độ và được so sánh với hằng số điện môi ϵ . Bằng cách này Nomur đã thu được kết quả đối với BaTiO₃ như sau: ở nhiệt độ phòng $\eta \approx 1 \text{ W/m.K}$, còn ở gần điểm chuyển pha η giảm khoảng 10%, sau đó tăng $(1/146) \text{ K}^{-1}$.

10.3.3. Nhiệt dung riêng

Nhiệt dung riêng là lượng nhiệt cần tiết cung cấp cho 1kg chất để nhiệt độ của nó tăng lên 1 độ. Đối với các chất fero-điện, ở gần nhiệt độ T_C nhiệt dung riêng C_p có sự kỳ dị như chỉ ra trên hình 10.3.5. Diện tích của “tam giác” trên phần đường cong phụ thuộc vào bước nhảy của entropi ΔS , kèm theo sự biến mất của độ phân cực tự phát.



Hình 10.3.5. Nhiệt dung riêng của gốm BT phụ thuộc vào nhiệt độ.

§10.4. Hiện vi kim loại và hiện vi điện tử

10.4.1. Quan sát bằng hiện vi kim loại

Hiện vi kim loại dùng để quan sát trạng thái gãy nứt của gốm, các chỗ nối, các điện cực... Để quan sát mẫu gốm bằng hiện vi kim loại, điều quan trọng nhất là đánh bóng mẫu cẩn thận đến mức phản xạ gương. Việc gia công mẫu cũng tương tự như kỹ thuật kim tương. Đôi khi đánh bóng mẫu cũng chưa đủ để quan sát được các vùng biên hạt. Khi đó cần tẩm thực bề mặt gốm để có thể quan sát tốt cấu trúc của gốm.

Để tiến hành tẩm thực mẫu cần phải tẩy sạch màng dầu mỡ trên bề mặt mẫu lần lượt bằng xăng, cồn và nước. Sau đó nhúng mẫu vào chất lỏng tẩm thực từ 1 đến 30 phút rồi rửa bằng nước và sấy khô. Loại chất lỏng tẩm thực và thời gian tẩm thực phụ thuộc vào từng loại mẫu gốm. Trên bảng 10.4.1 giới thiệu thành phần một số chất lỏng tẩm thực.

Bảng 10.4.1. Thành phần một số chất lỏng tẩy thực gốm

PZT	5mmil HCl, 95ml H ₂ O và vài giọt HF	1-7 phút
BaTiO ₃	0,5% HF + HNO ₃	1,5 phút
TiO ₂	H ₂ SO ₄	Nóng, 10-30 phút

Trong phòng thí nghiệm, nếu dùng dung dịch chứa 20ml HCl trong 500ml nước và đun nóng đến 70-75°C, thì thời gian tẩy thực phụ thuộc vào điều kiện thiêu kết:

- + đối với gốm BaTiO₃ bình thường cần thời gian tẩy thực là 15 ÷ 20s;
- + đối với gốm BaTiO₃ ép nóng cần thời gian tẩy thực là 10 ÷ 20 ph;
- + đối với gốm ferit ép nóng cần thời gian tẩy thực là 2h.

Tuy nhiên những chất lỏng tẩy thực kể trên cũng chỉ có tính chất tham khảo, trong mỗi phòng thí nghiệm cần tiến hành thử nghiệm để tìm ra các chất lỏng tẩy thực thích hợp với loại mẫu cần nghiên cứu.

10.4.2. Quan sát bằng hiển vi điện tử

Nếu dùng hiển vi kim loại ta chỉ đạt được độ khuếch đại cỡ 1000 lần thì với hiển vi điện tử có thể quan sát các chi tiết nhỏ của cấu trúc gốm đạt đến độ khuếch đại 2000 đến 5000 lần và lớn hơn nữa.

Trong hiển vi điện tử quét, để quan sát bề mặt gốm đã tẩy thực người ta dùng phương pháp replic rất quen thuộc.

10.4.3. Nhiễu xạ Ronghen

Phương pháp phân tích Ronghen được sử dụng rất có hiệu quả để nghiên cứu cấu trúc và pha của vật liệu trong quá trình sản xuất gốm. Các phương pháp nghiên cứu bằng tia Ronghen cũng như bằng chùm tia electron đã được trình bày trong giáo trình "Phân tích cấu trúc".

§10.5. Phương pháp xác định điện trở suất khối và điện trở suất bề mặt

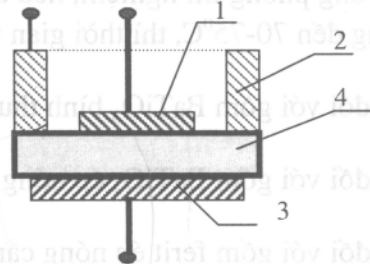
Nếu điện trở $R > 10^{13} \Omega$ thường người ta dùng phương pháp đo độ lệch trực tiếp. Khi đặt điện áp U vào mẫu đo, dòng dò qua mẫu sẽ bao gồm dòng dò khối I và dòng dò bề mặt I_s (xem chương 6). Điện trở cách điện được tính theo công thức:

$$R_{Cd} = \frac{U}{I + I_s} \quad (10.5.1)$$

10.5.1. Đo điện trở khối

Muốn xác định điện trở khối ta cần phải khử dòng điện bề mặt. Mẫu đo cần được chế tạo như hình 10.5.1a và mạch điện được lắp ráp theo sơ đồ 10.5.1b. Theo sơ đồ mạch đo này dòng điện qua điện kế 8 chính là dòng điện qua vật liệu cách điện, nghĩa là dòng I.

Hình 10.5.1a. Các cực và mẫu đo:
1-điện cực hình trụ; 2-điện cực bảo vệ hình vành khuyên; 3-điện cực đo; 4-mẫu đo.

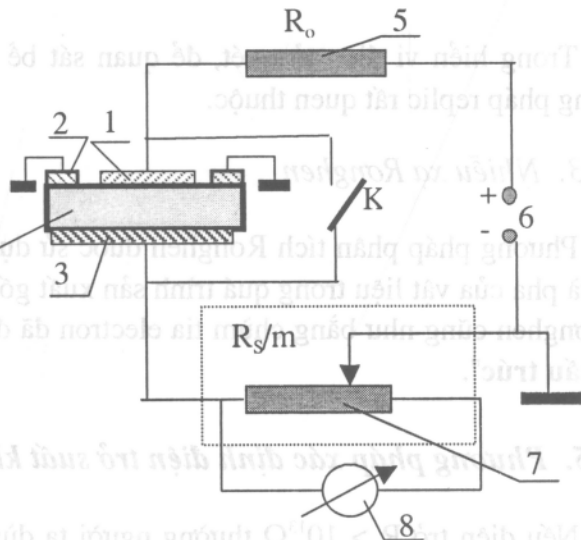


Cách đo được tiến hành như sau: Lúc đầu khoá K đóng, dòng điện I_0 chỉ chạy qua R_0 và được xác định bằng công thức:

$$I_0 = \frac{U}{R_0} = C m_0 \theta_0 \quad (10.5.2)$$

trong đó C là hằng số động của điện kế; m_0 là phần điện trở sơn; θ_0 là độ lệch của điện kế.

Hình 10.5.1b. Sơ đồ nguyên lý
phép đo điện trở:
5-điện trở chuẩn; 6- nguồn một chiều; 7- sơn vạn năng; 8-điện
kế (độ nhạy $\sim 10^{-10}$ A/mm).



Bây giờ ta mở khoá K, mẫu được mắc nối tiếp với R_0 . Ta chỉnh phần điện trở m trên sơn và xác định độ lệch của điện kế θ , khi đó dòng điện được xác định bằng công thức:

$$I = \frac{U}{R + R_0} = Cm\theta \quad (10.5.3)$$

Lấy tỷ số I_0/I từ (10.5.2) và (10.5.3) ta thu được điện trở của mẫu như sau:

$$R = R_0 \left(\frac{m_0\theta_0}{m\theta} - 1 \right) \quad (10.5.4)$$

Nếu đường kính diện cực đo của mẫu là d_1 , bề dày của mẫu là h , thì điện trở suất khối của mẫu là:

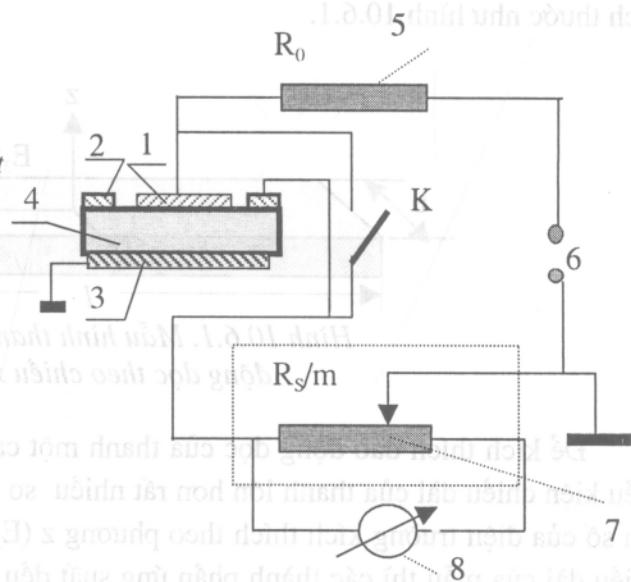
$$\rho = R \frac{S}{h} = \frac{\pi d_1^2 R_0}{4h} \left(\frac{m_0\theta_0}{m\theta} - 1 \right) \quad (10.5.5)$$

10.5.2. Đo điện trở suất bề mặt

Đo điện trở suất bề mặt cũng tương tự như trên, nhưng mẫu được mắc theo sơ đồ hình 10.5.2. Khi đó điện trở suất bề mặt được xác định bằng công thức:

$$\rho_S = \frac{\pi(d_2 + d_1)R_0}{d_2 - d_1} \left(\frac{m_0\theta_0}{m\theta} - 1 \right) \quad (10.5.6)$$

Hình 10.5.2.
Sơ đồ nguyên lý phép đo điện trở suất bề mặt của điện môi:
1,2,3,4 xem hình 10.5.1
5-điện trở chuẩn;
6- nguồn một chiều;
7-sơn vạn năng;
8-điện kế (độ nhạy $\sim 10^{-10}$ A/mm).



Khi đo điện trở cần chú ý đặc biệt đến các vật liệu cách điện dùng trong mạch đo và chống ảnh hưởng của độ ẩm không khí.

Muốn đo điện trở suất của những vật liệu cách điện tốt như teflon ($\rho \sim 10^{16} \Omega m$) cần phải dùng phương pháp dòng dò và dùng điện kế xung kích.

§10.6. Các phương pháp đo hằng số áp điện

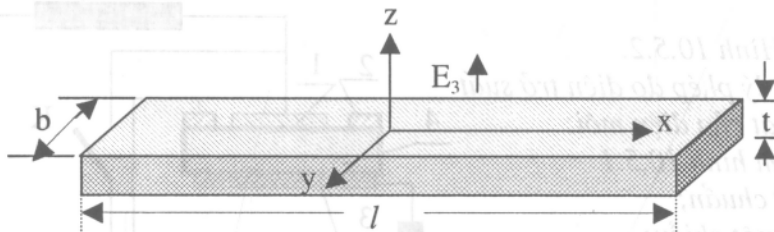
10.6.1. Phương pháp cộng hưởng - phản cộng hưởng

Phương pháp cộng hưởng - phản cộng hưởng là một phương pháp động, nó cho phép cùng một lúc xác định hệ số áp điện, hệ số đàn hồi, hệ số liên kết điện cơ và hệ số phẩm chất cơ. Đây là một phương pháp có độ nhạy cao.

Nguyên tắc của phương pháp như sau: mẫu được cưa cắt theo hình dạng thích hợp, rồi kích thích dao động cơ riêng nhờ hiệu ứng áp điện ngược. Khi tần số của lực kích thích (điện trường) bằng tần số dao động riêng của mẫu thì biên độ ứng suất cơ sẽ rất lớn nhờ hiện tượng cộng hưởng. Do đó quanh điểm cộng hưởng hiện tượng phản hồi điện cơ sẽ rất lớn vì ứng suất cơ xuất hiện liên hệ với sự biến đổi của phân cực điện cũng như hằng số điện môi. Trên cơ sở đó ta có thể ghi lại được dao động cơ của mẫu nhờ tín hiệu điện. Tín hiệu điện biểu diễn hình ảnh của dao động cơ cưỡng bức.

Để có thể chỉ ra dao động cơ một cách định lượng cần phải biết dao động cơ riêng được kích thích, sự phụ thuộc tần số của biên độ ứng suất và sự phân bố của nó trong mẫu, sau đó tính dòng cộng hưởng qua mẫu. Phương pháp này được Cady và Mason ứng dụng đầu tiên. Việc giải phương trình dao động của mẫu là một bài toán phức tạp.

Sau đây ta chỉ xét trường hợp đơn giản nhất là dao động dọc của một thanh dài có kích thước như hình 10.6.1.



Hình 10.6.1. Mẫu hình thanh để kích thích dao động dọc theo chiều x ($l \gg b$ và t).

Để kích thích dao động dọc của thanh một cách rõ ràng ta cần chuẩn bị mẫu theo điều kiện chiều dài của thanh lớn hơn rất nhiều so với chiều rộng và bề dày. Khi đó nếu tần số của điện trường kích thích theo phương z (E_3) gần với tần số dao động riêng theo chiều dài của mẫu thì các thành phần ứng suất đều bằng không trừ thành phần theo trục x là T_1 và phương trình chuyển động của các phần tử vật chất theo trục x có dạng:

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = \frac{\partial T_1}{\partial x} \quad (10.6.1)$$

Kết hợp với hai phương trình áp điện:

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + d_{31} E_3 \quad (10.6.2)$$

và
$$D_3 = \epsilon_{33}^T E_3 + d_{31} T_1 \quad (10.6.3)$$

trong đó :

ρ là khối lượng riêng của mẫu,

ξ_1 độ dời của các phân tử theo chiều x;

S_1 là biến dạng theo phương x;

s_{11}^E là hệ số đàn hồi mềm với điều kiện điện trường $E = \text{const}$;

d_{31} là môđun áp điện (điện trường tác dụng theo phương 3 còn dao động cơ theo phương 1, (xem mục 8.1.1). Ta thu được phương trình truyền sóng:

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = \frac{1}{s_{11}^E} \cdot \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x^2}. \quad (10.6.4)$$

Ta nhận thấy vận tốc sóng âm dọc theo phương x sẽ là:

$$v^2 = \frac{1}{\rho s_{11}^E} \quad (10.6.5)$$

Trong trường hợp dao động là điều hoà, nghiệm của phương trình (10.6.4) sẽ có dạng:

$$\xi_1 = \xi(x) e^{j\omega t} \quad (10.6.6)$$

Thay (10.6.6) vào (10.6.4) ta tìm được $\xi(x)$, sau đó tính được sự phân bố của biến dạng S_1 rồi thay vào (10.6.3) ta tìm được D_3 . Từ đó có thể tính được dòng điện qua mẫu theo biểu thức:

$$I = \int \frac{\partial D_3}{\partial t} dA \quad (10.6.7)$$

trong đó A là diện tích bề mặt của mẫu.

Biên độ của dòng điện qua mẫu I phụ thuộc vào tần số, kích thước và có dạng như hình 10.6.2. Ở đây ta nhận thấy dòng điện có cực đại ở tần số cộng hưởng ω_r và có cực tiểu ở tần số phản cộng hưởng ω_a .

Sau khi thực hiện phép tích phân ta có tổng dẫn qua mẫu là:

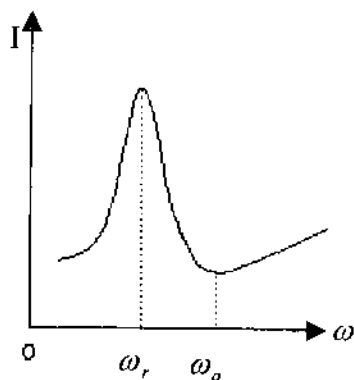
$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{U} = \frac{j\omega b l \epsilon_{33}^S}{t} \left[1 + \frac{d_{31}^2}{\epsilon_{33}^S s_{11}^E} \cdot \frac{\operatorname{tg} \omega l / 2v}{\omega l / 2v} \right] \quad (10.6.8)$$

trong đó ϵ_{33}^S là hằng số điện môi của thanh bị kẹp, nghĩa là với điều kiện biến dạng $S_1 = \text{const}$.

- Ở tần số thấp (so với tần số cộng hưởng): $\frac{\omega l}{2v} \ll 1$, độ dẫn Y sẽ là dung dẫn vì khi đó:

$$\operatorname{tg} \frac{\omega l}{2v} \approx \frac{\omega l}{2v} \quad (10.6.9)$$

và



Hình 10.6.2. Sự phụ thuộc tần số của biên độ dòng điện chạy qua mẫu trong vùng cộng hưởng.

$$Y = \frac{j\omega b l}{t} \left[\epsilon_{33}^S + \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right] = \frac{j\omega b l \epsilon_{33}^T}{t} = j\omega C \quad (10.6.10)$$

trong đó C là điện dung của tụ điện và được xác định bằng công thức:

$$C = \frac{\epsilon_{33}^T A}{t} \quad (10.6.11)$$

với $A = bl$ là diện tích má tụ.

Như vậy đo điện dung ở tần số thấp ta xác định được hằng số điện môi ϵ_{33}^T của mẫu tự do.

- Khi $\operatorname{tg} \frac{\omega l}{2v} \rightarrow \infty$ hay $\frac{\omega l}{2v} = \frac{\pi}{2}$ thì độ dẫn của mẫu sẽ cực đại, $Y \rightarrow \infty$, ta có cộng hưởng của mạch nối tiếp. Như vậy tần số cộng hưởng của mẫu sẽ là:

$$f_r = \frac{v}{2l} = \frac{1}{2l \sqrt{\rho s_{11}^E}} \quad (10.6.12)$$

- Khi độ dẫn cực tiểu ($Y = 0$) ta có phản cộng hưởng (cộng hưởng của mạch song song), khi đó:

$$1 + \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}s_{11}^E} \cdot \frac{\operatorname{tg} \frac{\omega_a l}{2v}}{\frac{\omega_a l}{2v}} = 0$$

hay

$$\frac{\omega_a l}{2v} \cot g \frac{\omega_a l}{2v} = -\frac{d_{31}^2}{\epsilon_{33}s_{11}^E} \quad (10.6.13)$$

Ta để ý rằng:

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{\epsilon_{33}s_{11}^E} \quad (10.6.14)$$

và

$$\epsilon_{33}^S = \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \quad (10.6.15)$$

ta thu được

$$\frac{\omega_a l}{2v} \cot g \frac{\omega_a l}{2v} = -\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} \quad (10.6.16)$$

Bây giờ ta tìm mối liên hệ giữa k và tần số cộng hưởng f_r và tần số phản cộng hưởng f_a . Thường hiệu số $\omega_a - \omega_r$ là nhỏ nên ta có thể viết:

$$f_a = f_r + \Delta f \quad \text{với} \quad \Delta f = f_a - f_r$$

$$\omega_a = \omega_r + 2\pi\Delta f \quad (10.6.17)$$

Thay (10.6.17) vào (10.6.16) và chú ý rằng:

$$\cot g(A + B) = \frac{\cot gA \cot gB - 1}{\cot gA + \cot gB}; \quad \frac{\omega_r l}{2v} = \frac{\pi}{2}$$

và

$$\operatorname{tg} \frac{\pi\Delta f}{2f_r} = \frac{1}{\cot g \frac{\pi\Delta f}{2f_r}} \approx \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} + \frac{\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r}\right)^3}{3} + \dots$$

ta thu được:

$$k_{31}^2 = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \left[1 + \frac{4 + \pi^2}{4} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} + \dots \right] \quad (10.6.18)$$

Như vậy nếu đo được f_r và f_a ta có thể tính được k . Thông thường k là nhỏ nên có thể lấy gần đúng đến số hạng bậc nhất là đủ nên:

$$k_{31}^2 \approx \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \quad (10.6.19)$$

Hệ số điện cơ của thạch anh là nhỏ, cỡ 10%, nên dùng công thức trên là đủ chính xác. Nhưng đối với gốm BT và PZT, k_{31} tương đối lớn nên dùng công thức (10.6.19) sẽ phạm sai số tương đối lớn. Marius đã đưa ra công thức gần đúng sau:

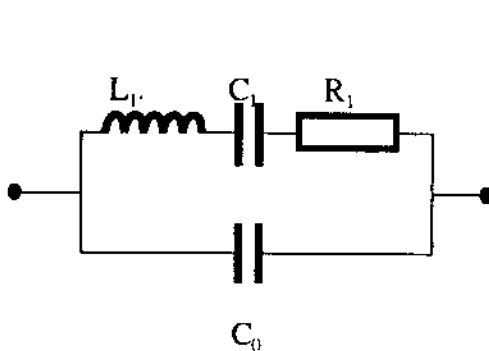
$$k_{31}^2 = \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_r^2} \quad (10.6.20)$$

Sai số tính theo công thức (10.6.20) sẽ nhỏ nếu hệ số liên kết điện cơ k không vượt quá 0,7.

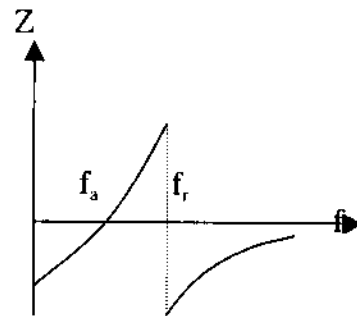
Thay (10.6.19) vào (10.6.14) ta thu được:

$$d_{31} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^T \Delta f}{\rho l^2 f_r^3}} \quad (10.6.21)$$

Mạch tương đương của mẫu cộng hưởng có thể biểu diễn như hình 10.6.3a, và sự phụ thuộc tổng trở của mẫu vào tần số f chỉ ra trên hình 10.6.3b.



Hình 10.6.3a. Mạch tương đương của mẫu cộng hưởng.



Hình 10.6.3b. Sự phụ thuộc kháng trở của mẫu vào tần số.

Như vậy, xác định tần số cộng hưởng f_r và tần số phản cộng hưởng f_a ta có thể tính được hệ số đàn hồi mềm s_{11}^E , môđun áp điện d_{31} và hệ số liên kết điện cơ k_{31} . Dựa vào đường cong cộng hưởng ta còn có thể xác định được hệ số phẩm chất cơ Q_m .

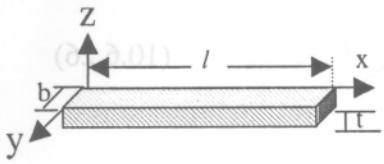
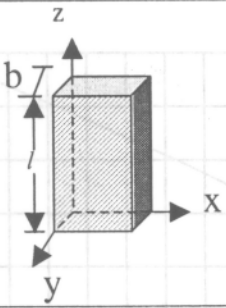
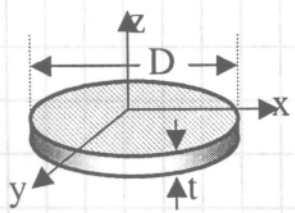
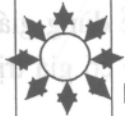
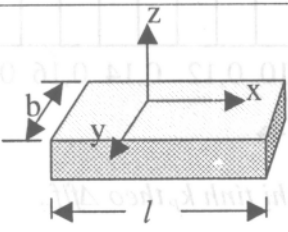
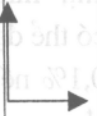
Giải bài toán dao động cho mẫu có hình dạng bất kỳ sẽ rất phức tạp. Mẫu có dạng hình đĩa, ta phải giải bài toán trong hệ tọa độ trụ và sẽ xuất hiện hàm Bessel. Ở đây chỉ giới thiệu những kết quả đã thu được để sử dụng vào phương pháp cộng hưởng và phản cộng hưởng. Bảng 10.6.1 trình bày các dạng dao động cơ bản nhất và điều kiện hình học cần chú ý.

Các hệ số vật liệu có thể tính được nhờ các công thức sau:

1/ Hiệu ứng áp điện ngang trong thanh dài: điện trường tác dụng theo phương phân cực (Oz), biến dạng theo phương vuông góc (theo chiều Ox)

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \right) \quad (10.6.22)$$

Bảng 10.6.1. Điều kiện hình học để xác định các thông số vật liệu của phần tử áp điện.

Dạng mẫu	Đặc trưng của phần tử cộng hưởng	Hiệu ứng áp điện			Hằng số được xác định	Điều kiện hình học
		Phân cực P	Trường tác dụng	Biến dạng		
	Biến dạng dọc theo chiều x (Hiệu ứng ngang)				$k_{31}, d_{31},$ $g_{31}, s_{11},$ ϵ_{33}	$\frac{l}{b} \geq 5$ $\frac{l}{t} \geq 10$
	Biến dạng dọc theo trục z (hiệu ứng dọc)				$k_{33}, d_{33},$ $g_{33}, s_{33},$ ϵ_{33}	$l \geq 2,5b$
	-Biến dạng xuyên tâm; -Biến dạng theo chiều dày				$k_p, d_{31},$ $g_{31}, \epsilon_{33},$ $k_t, \epsilon_{33}, c_{33}$	$\frac{D}{t} \geq 10$
	Biến dạng trượt				$k_{15}, d_{15},$ $g_{15}, s_{15},$ ϵ_{11}	$l \gg b$ và $l \gg t$

2/ Hiệu ứng áp điện dọc trong thanh: điện trường tác dụng theo phương phân cực (Oz), biến dạng cũng theo phương Oz.

$$k_{33}^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \right) \quad (10.6.23)$$

hay

$$k_{33}^2 = \sqrt{\frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T s_{11}^E}} \quad (10.6.24)$$

3/ Dao động theo bán kính của đĩa:

$$k_p^2 = \frac{1}{p} \cdot \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (10.6.25)$$

trong đó

$$p = \frac{2(1 + \sigma^E)}{\eta_1^2 - [1 - (\sigma^E)^2]} \quad (10.6.26)$$

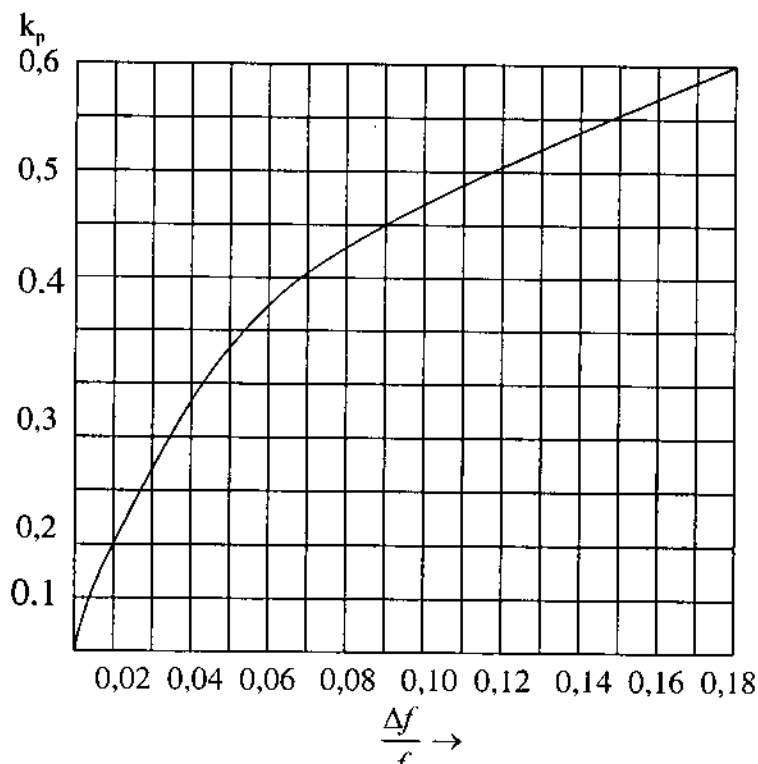
σ^E là hệ số Poisson và bằng (s_{12}^E / s_{11}^E) .

Đại lượng η_1 là nghiệm của phương trình chứa hàm Bessel có dạng sau:

$$\eta_1 J_0(\eta_1) - (1 - \sigma^E) J_1(\eta_1) = 0 \quad (10.6.27)$$

η_1 phụ thuộc vào σ^E , thường $\sigma^E = 0,3$ thì có thể dùng giá trị $\eta_1 = 0,05$ và $1/p$ có giá trị bằng 1,265.

Tuy nhiên trong thực nghiệm người ta thường xác định k_p bằng đồ thị, hình 10.6.4. Dùng đồ thị có thể đạt được độ chính xác 0,1% nếu $0,29 < \sigma^E < 0,33$ và $\frac{t}{d} < 0,1$.



Hình 10.6.4. Đồ thị tính k_p theo $\Delta f/f_r$.

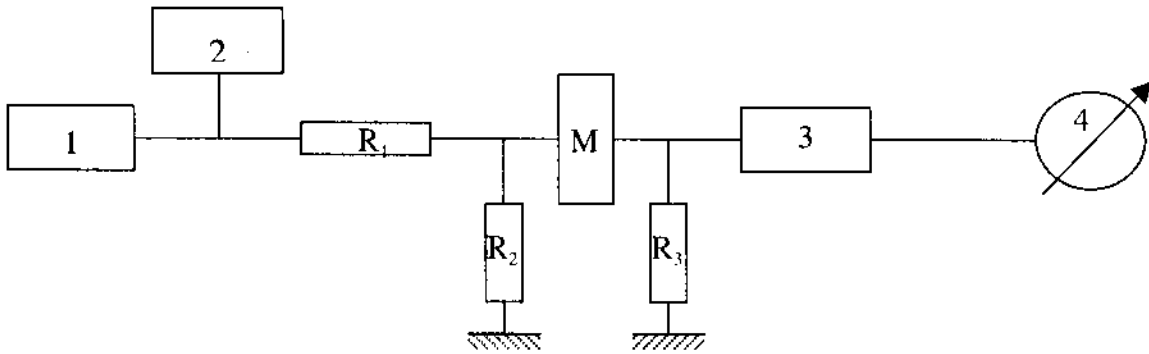
4/ Đối với dao động theo bề dày của mẫu hình đĩa ta còn phải nói đến hệ số liên kết điện k_t :

$$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^E \epsilon_{33}^S}} \quad (10.6.28)$$

Nếu đĩa là mỏng và có bề mặt lớn thì ta có thể tính k_t theo công thức:

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \right) \quad (10.6.29)$$

Mạch đơn giản để đo tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng trình bày trên hình 10.6.5. Thay đổi tần số của máy phát ta có thể tìm được tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng tương ứng với số chỉ cực đại và cực tiểu của milivon-kế điện tử.



Hình 10.6.5. Sơ đồ mạch cộng hưởng-phản cộng hưởng
1- máy phát tần số; 2- máy đếm tần; 3- bộ khuếch đại; 4- vôn kế điện tử; M- mẫu đo.

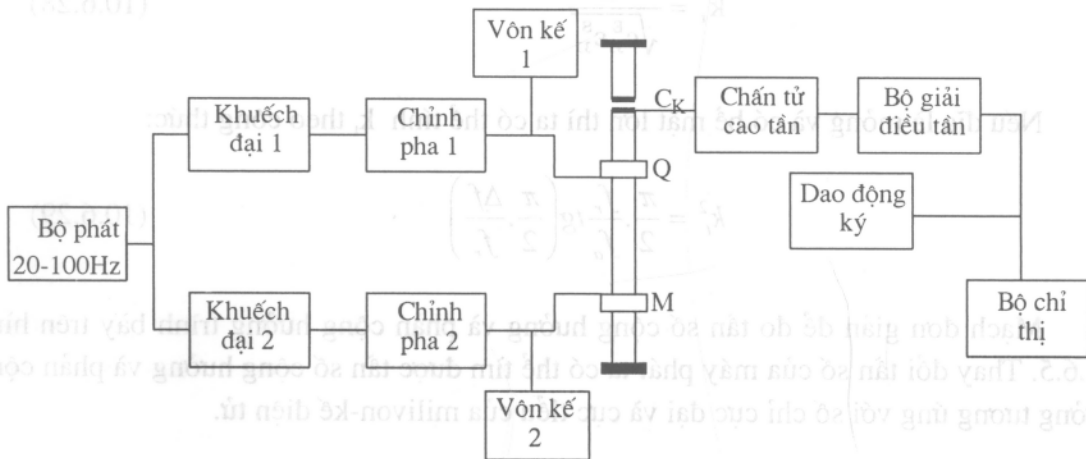
10.6.2. Phương pháp giả tĩnh

Phương pháp này cho phép ta đo trực tiếp các môđun áp điện và hệ số điện giảo. Sơ đồ nguyên lý của phép đo được trình bày trên hình 10.6.6.

Điều kiện quan trọng trong phương pháp này là biến dạng phải được phân bố đồng đều trong mẫu đo. Do đó tần số của điện trường kích thích phải nhỏ hơn tần số cộng hưởng các loại của mẫu ít nhất là một bậc. Vì vậy tần số kích thích thường vào khoảng 20 đến 100Hz.

Nguyên tắc của phép đo là so sánh hiệu ứng áp điện của mẫu đo M (chưa biết) với hiệu ứng áp điện của thạch anh Q (đã biết). Biến dạng tổng cộng của mẫu M và của thạch anh Q được truyền đến tụ không khí C_k . Tụ C_k biến thiên làm biến đổi tần số của chấn tử cao tần UKW. Tín hiệu này được tách ra nhờ bộ giải điều tần rồi được đưa vào

bộ chỉ thị hoặc dao động ký. Nhờ bộ khuếch đại 1 và 2, bộ chỉnh pha 1 và 2 ta có thể làm triệt tiêu tín hiệu do mẫu và thạch anh gây ra. Khi đó biến dạng của mẫu và của thạch anh phải bằng nhau về giá trị tuyệt đối nhưng ngược pha nhau.



Hình 10.6.6. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp giải tĩnh:
 C_k - tụ không khí; Q - bản thạch anh; M - Mẫu đo.

Nếu mẫu được cưa cắt như hình 10.6.7 thì khi đặt điện áp U_M vào mẫu theo phương 3 (phương z), biến dạng của mẫu S_{3M} theo phương 3 (chiều z) sẽ là:

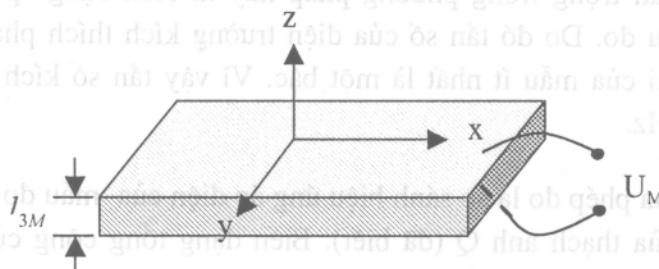
$$S_{3M} = d_{33} E_{3M} = \frac{\Delta l_{3M}}{l_{3M}} \quad (10.6.30)$$

và

$$E_{3M} = U_M \cdot \frac{\cos \omega t}{l_{3M}} \quad (10.6.31)$$

trong đó d_{33} là môđun áp điện của mẫu, E_{3M} là cường độ điện trường đặt lên mẫu theo phương 3, l_{3M} là bề dày mẫu theo phương z và Δl_{3M} là độ biến thiên của l_{3M} .

Trên thạch anh đặt một điện áp U_Q thì thạch anh sẽ chịu một biến dạng là S_{1Q} :



Hình 10.6.7. Mẫu đo môđun áp điện d_{33} .

$$S_{1Q} = d_{11Q} E_{1Q} = \frac{\Delta l_{1Q}}{l_{1Q}} \quad (10.6.32)$$

$$E_{1Q} = -U_Q \cdot \frac{\cos \omega t}{l_{1Q}} \quad (10.6.33)$$

trong đó d_{11Q} là môđun áp điện của thạch anh; E_{1Q} là cường độ điện trường đặt trên thạch anh theo phương 1 (chiều x); l_{1Q} là bề dày của bản thạch anh theo phương 1; Δl_{1Q} là độ biến đổi của l_{1Q} .

Tín hiệu trên bộ hiển thị bằng không khi có điều kiện:

$$|\Delta l_{3M}| = |\Delta l_{1Q}| \quad (10.6.34)$$

Từ đó ta thu được:

$$d_{33} l_{3M} E_{3M} = d_{11Q} l_{1Q} E_{1Q} \quad (10.6.35)$$

hay

$$d_{33} l_{3M} E_{3M} \cdot \frac{U_M \cos \omega t}{l_{3M}} = d_{11Q} l_{1Q} \cdot \frac{U_Q \cos \omega t}{l_{1Q}} \quad (10.6.36)$$

Ta suy ra:

$$d_{33} = d_{11Q} \cdot \frac{U_Q}{U_M} \quad (10.6.37)$$

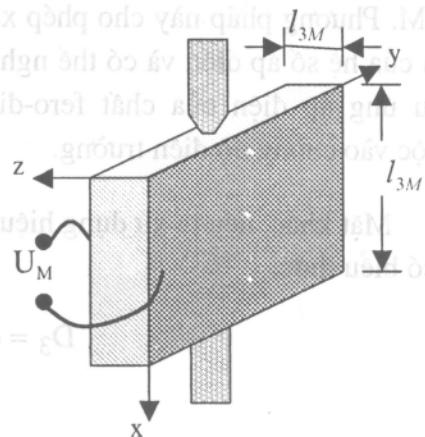
Như vậy chỉ cần đo U_Q và U_M khi tín hiệu ra bị triệt tiêu nhờ bộ chỉ thị hoặc oxylo ta có thể tính được d_{33} của mẫu.

Vì môđun áp điện của thạch anh

$$d_{11Q} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ V/m nên}$$

$$d_{33} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{U_Q}{U_M} \text{ (m/V)} \quad (10.6.38)$$

Nếu mẫu được chế tạo và gá lắp như hình 10.6.8 thì ta có thể xác định môđun áp điện d_{31} của mẫu bằng công thức sau:



Hình 10.6.8. Mẫu đo môđun áp điện d_{31} .

$$d_{31} = 2,3 \cdot 10^{-12} \frac{U_Q}{U_M} \cdot \frac{I_{3M}}{I_{1M}} \quad (\text{m/V}) \quad (10.6.39)$$

Để đảm bảo điện trường trong mẫu là đồng nhất ta cần chế tạo bề dày mẫu nhỏ hơn nhiều so với các kích thước khác của mẫu.

10.6.3. Phương pháp tĩnh

Phương pháp động đôi khi gặp trở ngại khi cần xác định các thông số áp điện của một số linh kiện đặc biệt. Phương pháp tĩnh cho phép đo biến dạng phụ thuộc vào cường độ điện trường. Biến dạng thường nhỏ đến mức không thể dùng kính hiển vi để nhận biết được. Tuy nhiên nhờ máy đo biến dạng đặc biệt ta có thể xác định được biến dạng rất nhỏ. Khi ứng suất bằng không ($T = 0$), biến dạng phụ thuộc vào điện trường có dạng:

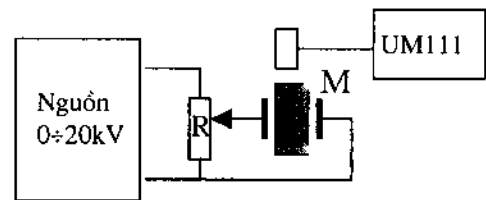
$$S_3 = d_{33}E_3 \quad (10.6.40)$$

và

$$S_1 = d_{31}E_1 \quad (10.6.41)$$

Từ đó ta có thể tính được d_{33} và d_{31} qua độ lớn của biến dạng và cường độ điện trường.

Sơ đồ nguyên lý của phương pháp tĩnh được trình bày trên hình 10.6.9. Trong đó UM111 là máy đo biến dạng chuyên dụng. Ta cũng có thể dùng giao thoa kế quang học để đo biến dạng. Nguồn một chiều có thể cấp điện áp đến 20kV vào vấu đo M. Phương pháp này cho phép xác định dấu của hệ số áp điện và có thể nghiên cứu hiệu ứng áp điện của chất fero-điện phụ thuộc vào cường độ điện trường.



Hình 10.6.9. Sơ đồ phương pháp tĩnh đo biến dạng áp điện.

Mặt khác, nếu ta sử dụng hiệu ứng áp điện thuận khi cường độ điện trường $E=0$ thì ta có biểu thức:

$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (10.6.42)$$

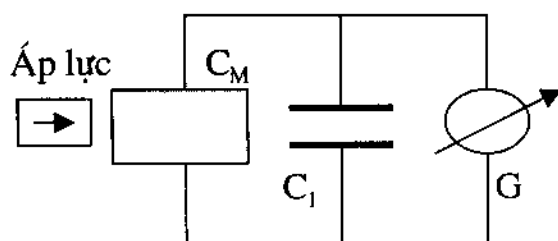
và

$$D_3 = d_{31}T_1 \quad (10.6.43)$$

Như vậy nếu ta xác định được lực tác dụng lên phân tử áp điện và điện tích cảm ứng sinh ra trên mặt mẫu thì ta có thể tính được môđun áp điện d_{ij} . Mạch nguyên lý của phép đo được trình bày trên hình 10.6.10. Trong sơ đồ này ta cần chọn C_1 lớn hơn rất nhiều điện dung của mẫu C_M và có tổn hao rất nhỏ ($C_1 \sim 10 \div 100 C_M$). Do đó điện tích sinh ra khi tác dụng áp lực sẽ là:

$$q = U(C_1 + C_M) \approx UC_1 \quad (10.6.44)$$

Điện áp xuất hiện thường vào khoảng $0.1 \div 10V$.



Hình 10.6.10. Sơ đồ đo điện tích do hiệu ứng áp điện sinh ra: C_M - tụ mẫu gồm áp điện; C_1 - tụ ít tổn hao; G- điện kế xung kích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Lê Công Dưỡng**. Kim loại học vật lý, ĐHBK Hà Nội, 1973
2. **Jerzy Kaczynski, Ts. Prowans**. Podstawy Teoretyczne Metaloznawstwa "Śląsk", Katowice, 1971.
3. **Karol Przybyłowicz**. Metaloznawstwo, Krakowie, 1973
4. **Ludomir Kalnowski**. Fizyka Metali, Wydanie II, Poprawione, Warszawa, 1973.
5. **Nguyễn Công Vân**. Vật lý kim loại, ĐHBK, 1977
6. **S.M. SZE, AT&T**. SEMICONDUCTOR DEVICES, Physics and Technology, Bell Laboratories Murray Hill, New Jersey, John Wiley & Sons, New York, 1980.
7. **A. P. Guliaev**. Physical Metallurgy, Vol. 2, Mir Publishers, Moscow, 1980.
8. **William D. Callister, Jr.** Materials Science and Engineering an Introduction, (Department of Materials Science and Engineering, The University of Utah), 2nd edition, John Wiley & Sons, INC, Singapore, 9-1990
9. **Trần Kim Lan**. Công nghệ chế tạo vật liệu bán dẫn và mạch tổ hợp, NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội-1993.
10. **B. G. Yacobi**. Semiconductor Materials an Introduction to Basic Principles, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2003.
11. **Peter Van Zant**. Microchip Fabrication a Practical Guide to Semi-conductor Processing, Third Edition by Mc.Graw - Hill, 1997.
12. **K. Okazaki**. Ceramic Engineering for Dielectric Material. Tokyo, 1969. Bản dịch tiếng Nga (Energy, 1976).
13. **N.P. Bogorotski, V.V. Paxunkov, B.M. Tareev**. Electrotechnic Materials. Ed. Energy, 1977.

14. **Trần Văn Quỳnh.** Vật lý điện môi. Giáo trình, ĐHBK Hà Nội, 1985.
15. **A. Bauer, P. Buhling, H.G. Gesmann, G. Helke, W. Schreckenbach.** Technologie und Anwendung Von Ferroelectricica, Leizig, 1976.
16. **V.N. Korshunov, V.V. Shitov, G.S. Moriakov.** Optisheski Kabeli Sviazi, Mockva " Sviaxi", 1980.
17. **J.F. Nye.** Physical Properties of Cristals, Oxford, 1964. Bản dịch tiếng Nga. Mir, 1967
18. **Nguyễn Hoàng Nghị .** Vật liệu vô định hình và kim loại vô định hình. Tài liệu khảo cứu, 1992.

MỤC LỤC

Lời mở đầu	3
Lời giới thiệu	5
Giải thích ý nghĩa các ký hiệu	7

PHẦN I - VẬT LIỆU KIM LOẠI

Chương 1. Lý thuyết kết tinh	13
A- KẾT TINH TỪ THỂ LỎNG	13
1-1. Mở đầu	13
1-2. Nhiệt độ kết tinh lý thuyết (nhiệt độ tới hạn)	14
1-3. Điều kiện để hình thành mầm tinh thể	17
1.3.1 Định nghĩa mầm tinh thể	17
1.3.2 Điều kiện để hình thành mầm tự sinh (đồng thể)	17
1-4. Điều kiện hình thành mầm không tự sinh (mầm ký sinh)	20
1-5. Sự phát triển mầm tinh thể	22
1.5.1 Khái niệm mầm hai chiều	22
1.5.2 Tốc độ sinh mầm	23
1.5.3 Tốc độ phát triển mầm	24
1-6. Ứng dụng lý thuyết kết tinh	26
1.6.1 Phương pháp công nghệ Bridgman - kết tinh dẫn hướng	26
1.6.2 Phương pháp luyện vùng	27
1.6.3 Nuôi đơn tinh thể	28
B- KẾT TINH TỪ THỂ KHÍ	31
1-7. Các thông số đặc trưng cho quá trình kết tinh từ thể khí	31
1.7.1 Quá trình bốc hơi của kim loại	31
1.7.2 Quá trình vận chuyển các phân tử khí từ bề mặt bốc hơi tới đế	32

1-8. Sự hình thành màng mỏng theo lý thuyết thống kê tạo mầm tới hạn	33
1.8.1 Giả thuyết	33
1.8.2 Tính số nguyên tử của mầm tới hạn N_{ic}	34
1.8.3 Tính tần số kết hợp f_c	37
Chương 2. Giản đồ pha của hợp kim hai nguyên	41
2-1. Khái niệm chung	41
2.1.1 Những khái niệm và định nghĩa	41
2.1.2 Thiết lập quy tắc Gibbs	43
2-2. Thiết lập phương trình tự do cho dung dịch rắn hai nguyên	45
2-3. Dạng đường cong năng lượng tự do trong các trường hợp đặc biệt	50
2.3.1 Năng lượng tự do của hỗn hợp hai pha	50
2.3.2 Sự cân bằng của dung dịch rắn trong dung dịch lỏng	51
2.3.3 Sự cân bằng của các nguyên trong dung dịch rắn và dung dịch lỏng	53
2-4. Phương pháp nhiệt động hình học để xây dựng giản đồ pha hai nguyên	54
2.4.1 Giản đồ trạng thái của hợp kim hai nguyên A và B (Giản đồ loại I)	54
2.4.2 Giản đồ trạng thái của hợp kim hai nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn tạo thành hỗn hợp cơ học (Giản đồ loại II)	56
2.4.3 Giản đồ trạng thái của hợp kim hai nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn tạo ra dung dịch rắn quá bão hoà (Giản đồ loại III)	58
2.4.4 Giản đồ trạng thái của hợp kim hai nguyên A và B hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, không hoà tan ở trạng thái rắn tạo thành hợp chất hoá học ổn định (Giản đồ loại IV)	59
2-5. Khảo sát sự thay đổi tổ chức pha phụ thuộc thành phần và nhiệt độ	62
2.5.1 Tổ chức pha của hợp kim hai nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn	62
2.5.2 Tổ chức pha của hợp kim hai nguyên hoà tan vô hạn vào nhau ở trạng thái lỏng, không hoà tan hoặc hoà tan có hạn ở trạng thái rắn	65
2-6. Giản đồ trạng thái 2 nguyên hoà tan vô hạn ở trạng thái lỏng, hoà tan có hạn ở trạng thái rắn kèm theo các phản ứng cùng tinh, bao tinh, cùng tích và bao tích	68

2-7. Dạng giản đồ trạng thái ba và bốn nguyên	69
Chương 3. Bản chất pha trong hợp kim	71
3-1. Dung dịch rắn	71
3.1.1 Dung dịch rắn xen kẽ	73
3.1.2 Dung dịch rắn thay thế	74
3.1.3 Dung dịch rắn có trật tự	77
3-2. Hợp chất hoá học hoá trị thường và pha trung gian	79
3.2.1 Hợp chất hoá học hoá trị thường	80
3.2.2 Pha trung gian	81
3-3. Ứng dụng hiện tượng khuếch tán để nghiên cứu chuyển pha trong dung dịch rắn	83
3.3.1 Các cơ chế khuếch tán	83
3.3.2 Hai định luật cơ bản khuếch tán của Fick	85
3.3.3 Nghiệm của phương trình định luật thứ hai của Fick	87
3-4. Các đặc trưng bản của chuyển pha	92
3.4.1 Khái niệm và định nghĩa của chuyển pha ở trạng thái rắn	92
3.4.2 Thiết lập các phương trình động học sinh mầm và phát triển mầm	95
3-5. Những chuyển pha kèm theo và không kèm theo biến đổi thành phần	98
3.5.1 Chuyển pha thù hình	98
3.5.2 Chuyển pha Martenxit	99
3.5.3 Các chuyển pha kèm theo thay đổi thành phần	101
3.5.4 Hiện tượng chuyển pha khi làm nguội liên tục	104
3-6. Ứng dụng dung dịch rắn trong kỹ thuật vật lý và dụng cụ đo lường vật lý	105
Chương 4. Công nghệ chế tạo các chất bán dẫn	107
4-1. Định nghĩa các loại vật liệu bán dẫn	107
4.1.1 Bán dẫn nguyên tố	108
4.1.2 Các hợp chất bán dẫn	110
4-2. Công nghệ chế tạo các chất bán dẫn	112
4-3. Quá trình công nghệ sản xuất vật liệu sạch đa tinh	113
4.3.1 Vật liệu bán dẫn Si và GaAs	113

4-4. Phương pháp công nghệ Czochralski	116
4-5. Phân bố tạp trong thỏi đơn tinh	117
4.5.1 Định nghĩa hệ số khác biệt	117
4.5.2 Thiết lập phương trình phân bố tạp chất trong pha rắn	118
4-6. Hệ số khác biệt hiệu dụng	119
4-7. Phương pháp công nghệ Bridgmann	121
4-8. Phương pháp nóng chảy vùng	122
4.8.1 Nuôi đơn tinh Si bằng công nghệ nóng chảy vùng	122
4.8.2 Phân bố tạp chất trong thỏi đơn tinh luyện vùng	123
4-9. Các tính chất của vật liệu bán dẫn	126
4.9.1 Các thông số kỹ thuật của vật liệu mạch tổ hợp cỡ lớn	126
4.9.2 Các dạng sai hỏng trong mạng tinh thể	128
4-10. Gia công cơ và định hình sản phẩm	129
4.10.1 Định hình và đánh dấu sản phẩm	129
4.10.2 Cưa cắt tạo phiến bán thành phẩm	130
4.10.3 Mài nhẵn các tấm bán dẫn	132
4.10.4 Đánh bóng	134
4-11. Phương pháp xử lý hoá học	135
4.11.1 Cơ chế tẩy thực	136
4.11.2 Các bước tiến hành kỹ thuật tẩy thực	137
4.11.3 Công nghệ sản xuất nước siêu tinh khiết	138
Chương 5. Công nghệ epytaxi	141
5-1. Epytaxi từ pha hơi (VPE)	141
5.1.1 Các cơ chế hình thành lớp epytaxi SiCl_4 (khí)	141
5.1.2 Động học của quá trình hình thành màng epytaxi từ pha hơi	144
5.1.3 Tính chất vật lý của chuyển khối pha hơi	146
5-2. Epytaxi từ pha lỏng	148
5-3. Epytaxi bằng chùm phân tử (MBE)	153
5.3.1 Ứng dụng thuyết động học các chất khí trong quá trình hình thành lớp epytaxi chùm phân tử	153
5.3.2 Thiết bị công nghệ epytaxi bằng chùm phân tử (MBE)	156

PHẦN II: VẬT LIỆU GỐM VÀ VÔ ĐỊNH HÌNH	159
Chương 6. Cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu gốm	159
6-1. Một số khái niệm mở đầu	159
6-2. Những tính chất cơ bản của vật liệu điện môi	160
6.2.1 Sự phân cực điện môi	160
6.2.2. Tính cách điện của điện môi đối với dòng điện không đổi	167
6.2.3 Tổn hao điện môi	168
6.2.4 Đánh thủng điện môi	170
6-3. Cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu gốm	171
6.3.1 Cấu trúc tinh thể	171
6.3.2 Xét một số cấu trúc điển hình của tinh thể gốm	173
6.3.3 Cấu trúc của gốm silicat	176
Chương 7. Công nghệ gốm	181
7-1. Công nghệ gốm cổ truyền	182
7.1.1 Nguyên liệu	182
7.1.2 Nghiền trộn	182
7.1.3 Tạo hình	183
7.1.4 Sấy	183
7.1.5 Nung	184
7-2. Công nghệ gốm kỹ thuật điện tử	185
7.2.1 Chọn phối liệu	187
7.2.2 Tính toán phối liệu	187
7.2.3 Nghiền trộn	188
7.2.4 Tách nước và sấy	190
7.2.5 Tạo hạt	191
7.2.6 Tạo hình	193
7.2.7 Thiêu kết (nung)	195
7.2.8 Sự phát triển của hạt khi thiêu kết và ảnh hưởng của hiện tượng biến hạt lên tính chất của gốm	199
7.2.9 Đánh giá sơ bộ chất lượng mẫu gốm	201

7-3-. Ép nóng	203
7.3.1 Đặc điểm của phương pháp ép nóng	203
7.3.2 Thiết bị ép nóng	204
7.3.3 Công nghệ ép nóng	205
Chương 8. Các loại gốm kỹ thuật điện tử	209
8-1. Gốm áp điện	209
8.1.1 Hiện tượng áp điện	209
8.1.2 Gốm áp điện trên cơ sở BaTiO_3 (ký hiệu PT)	211
8.1.3 Gốm trên cơ sở $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (ký hiệu PZT)	212
8.1.4 Đặc điểm công nghệ của gốm PZT	214
8.1.5. Phân cực gốm	217
8-2. Gốm tụ	219
8.2.1 Các yêu cầu chỉ tiêu kỹ thuật đối với gốm tụ	219
8.2.2 Vật liệu làm gốm bù nhiệt	219
8.2.3 Vật liệu tụ điện có hằng số điện môi cao	221
8-3. Gốm cách điện cao tần	228
8.3.1 Yêu cầu	228
8.3.2 Gốm Steatit	227
8.3.3 Gốm fosterit	230
8.3.4 Gốm oxit nhôm	231
8.3.5 Gốm oxit berili	232
8-4 Gốm từ ferit	233
8.4.1 Khái niệm chung	233
8.4.2 Công nghệ	233
Chương 9. Vật liệu vô định hình	235
9-1 Khái niệm	235
9.1.1 Tinh thể và vô định hình	236
9.1.2 Điều kiện hình thành tinh thể và vô định hình	236
9.1.3 Chất lỏng quá nguội	236
9-2. Các nhiệt độ đặc trưng của thủy tinh	237
9-3. Công nghệ thủy tinh	239
9.3.1 Nguyên liệu	239

9.3.2 Nấu thủy tinh	240
9.3.3 Tạo hình và gia công	240
9.3.4 Xử lý nhiệt các mặt hàng thủy tinh	240
9.3.5 Thủy tinh cấp quang	241
9-4. Kim loại vô định hình	247
9.4.1 Các phương pháp chế tạo kim loại vô định hình	247
9.4.2 Các nhân tố thúc đẩy quá trình thủy tinh hoá	248
9.4.3 Các tính chất từ của kim loại vô định hình và ứng dụng	251
Chương 10. Các phương pháp thử nghiệm gốm	253
10-1. Kiểm tra chất lượng bột	253
10.1.1 Xác định độ ngậm nước	253
10.1.2 Xác định thành phần kích thước hạt	253
10.1.3 Xác định bề mặt riêng	255
10-2. Tính chất cơ học	255
10.2.1 Độ bền cơ	255
10.2.2 Xác định độ cứng	257
10-3. Xác định tính chất nhiệt	257
10.3.1 Hệ số dẫn nở nhiệt	257
10.3.2 Độ dẫn nhiệt	258
10.3.3 Nhiệt dung riêng	260
10-4. Hiện vi kim loại và hiện vi điện tử	260
10.4.1 Quan sát bằng hiện vi kim loại	260
10.4.2 Quan sát bằng hiện vi điện tử	261
10.4.3 Nhiễu xạ rơnghen	261
10-5. Phương pháp xác định điện trở suất khối và điện trở suất bề mặt	261
10.5.1 Đo điện trở khối	262
10.5.2 Đo điện trở suất bề mặt	263
10-6. Các phương pháp đo hằng số áp điện	264
10.6.1 Phương pháp cộng hưởng và phản cộng hưởng	264
10.6.2 Phương pháp giả tĩnh	271
10.6.3 Phương pháp tĩnh	274
Tài liệu tham khảo	277
Mục lục	279

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tác giả: NGUYỄN CÔNG VÂN, TRẦN VĂN QUỲNH

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Chịu trách nhiệm xuất bản :

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài :

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

NAM SƠN – NGỌC LINH

Trình bày bìa :

HƯỜNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 800 cuốn khổ 19x27 cm tại Xưởng in NXB Văn hóa Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136 - 2006/CXB/358-06/KHKT ngày 5/7/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006

206275



Giá: 55.000đ