

MUIC LUIC

CHÖÖNG I: MÖÖNÄU

1.1. MÖÖNÄU

- 1.1.1. Nhö ög ö ing dung
- 1.1.2. Các bö öc tieá haöh

1.2. Nhieá röng lö öc höc của vaá lieü

- 1.2.1. Theáhoaihöc
- 1.2.2. Phai ö ing hoaihöc
- 1.2.3. Sö ichuyeá pha

CHÖÖNG II: SÖÖPHUÖMANG

2.1. Các phai ö ing hap phuitreá beamaëtheáá

2.2. Quaitrinh khueáh taiñ beamaë

- 2.2.1. Van toá khueáh taiñ beamaë
- 2.2.2. Nöädaöh khueáh taiñ vaáheásoákhueáh taiñ
- 2.2.3. Nguyeaá IyiBoltzmann

2.3. Nhieá röng lö öc höc của sö itaöh mang

- 2.3.1. Sö ic caög beamaëvaáip suaábeamaë
- 2.3.2. Daög caá baög của tinh theá Nöh IyiWulff.
- 2.3.3. Vai troä của sö ic caög beamaëkhi thaöh lap pha möi. Mañ röng theá
- 2.3.4. Mañ dötheá
- 2.3.5. Các mode taög trö öng mang. Các mode cô bain của sö itaög trö öng mañ. Nöäbeñ hình thai höc của các löp bieá daög.
- 2.3.6. Ainh hö öng của nhieá röäreávaövan toá laög röng leá quaitrinh taöh mañ.
- 2.3.7. Ainh hö öng của haá riññ tích leá quaitrinh ngö ng tui
- 2.3.8. Lyüthuyeá hình daög caá baög Gibbs _ Curic _ Wulff.

2.4. Quaitrinh röng höc của sö itaög trö öng mañ.

- 2.4.1. Van toá taöh mañ.
- 2.4.2. Sö ikeá tuiñññ vaáö idi chuyeá ñam.

2.5. Sự phát triển của cấu trúc.

2.5.1. Mô hình cấu trúc.

2.5.2. Sự tăng trưởng định hướng.

2.5.3. Sự tăng trưởng định hướng bằng nhiệt kích hoạt.

2.5.4. Texture.

2.6. Những bài toán định hướng của màng vô định hình

2.6.1. Định nghĩa.

2.6.2. Các dạng liên kết.

2.6.3. Các phương pháp định hướng của màng vô định hình.

2.7. Định hướng của màng vô định hình

2.7.1. Các phương pháp định hướng của màng vô định hình.

2.7.2. Định hướng của màng vô định hình bằng nhiệt kích hoạt. Định hướng của màng vô định hình bằng nhiệt.

2.7.3. Kỹ thuật định hướng của màng vô định hình. Biểu thức Stoney. Phương pháp nhiễu xạ tia X.

2.8. Epitaxy.

CHƯƠNG I

1.1. Môi trường.

1.1.1. Những ứng dụng.

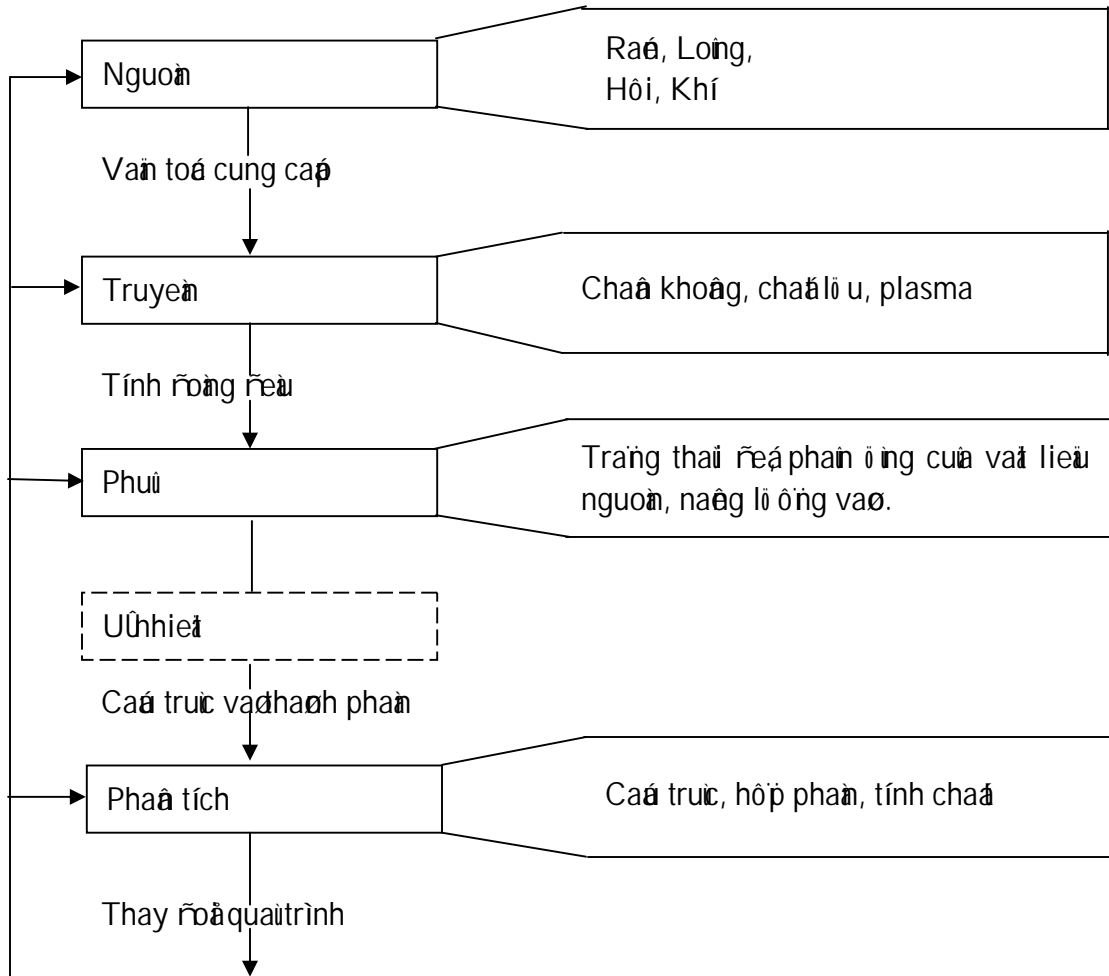
Màng mỏng vô định hình được tạo ra từ các chất rắn vô định hình có tính chất không thể kết tinh hay không thể kết tinh từ chất lỏng. Ví dụ các hợp chất vô định hình là "Nhôm vô định hình" và "Carbon vô định hình". Bảng 1.1. Trình bày những ứng dụng của các loại vật liệu vô định hình điển hình trong các loại.

Loại tính chất màng mỏng	Ví dụ ứng dụng điển hình
Quang học	Lớp phản xạ hay choáng phản xạ Màng lọc giao thoa Trang trí (màu sắc, sáng bóng). Nhựa nhôu (CDs). Ống dẫn sóng.
Nhân	Cách nhân. Dẫn nhân Linh kiện bán dẫn. Linh kiện áp nhân.
Từ	Nhựa nhôu
Hoại	Lớp ngậy khuyệt tảo. Lớp choáng Oxy hoại hoại thể thể. Cảm biến khí/ lỏng.
Có	Lớp choáng thể thể. Cứng, bán dẫn.
Nhiệt	Lớp ngậy. Lớp thể nhiệt.

Bảng 1.1. Những ứng dụng của màng mỏng.

Nhôm ví dụ trong bảng 1.1. chỉ ứng dụng, lớp phủ vô định hình màng mỏng là rõ ràng. Thứ nhất, nhiều tính chất của các chất vô định hình không thể mô tả được. Ví dụ màng Cr trên bề mặt chất

màng, rồi khi màng rồi ở nhiệt tiếp sau và cuối cùng rồi ở pha tích rồi hành giai quatrình.



Hình 1.2. Các bööc tiếá háá h táá màng móá g.

Nguồn củá vậá lểá u táá màng có thể ráá, loóng, hôi hay khí. Vậá lểá u ráá cần pháá lậá bay hôi rếá trứá chúná rếá rếá có thể táá rếá rếá bằá náá h, bằá rếá tồ ú náá g ló óng, photon (laser) hoặ ion đó óng (phún xạ). Nhó óng phó óng pháá n táá gó táá phún màng hôi Vậá lý (PVD - Physical Vapor Deposition).

Tháá h thóáá g, nguồn ráá rếá óc thay theá bằá hôi, ví dụ táá rếá óc thay bằá GaCl. Trong nhó óng tró óng hỏp kháá c, vậá lểá u nguồn rếá óc cung cấp nhó khí hoặ cháá loóng có táá p suấá hôi rếá rếá trứá ó ò íng rếá óc pháá.

Quatrình táá màng móá g máá óng khí, cháá loóng bay hôi, hoặ cháá ráá hoặ khí bằá h hoặ táá h táá vậá lểá u nguồn rếá óc gó táá phún màng hôi hoặ hó c (CVD - Chemical Vapor Deposition).

Chỉ số khúc xạ trong quá trình phủ màng có thể thay đổi do sự thay đổi của môi trường xung quanh. Ion dương bám trên bề mặt sẽ làm tăng độ dẫn trong hàng loạt quá trình plasma và các quá trình khác khác.

Bộ lọc quang học trong quá trình phủ màng là phân tích quang học. Phân tích quang học có thể chia thành hai loại. Một loại phân tích theo hướng bao gồm sử dụng kính lọc để tính chất của môi trường quan trọng trong ống dung, như độ dẫn của dung môi, thể tích của môi trường cách điện hay chiều dài của màng quang học. Rất nhiều quá trình phủ màng chỉ có thể thực hiện bằng cách dùng các số liệu của phép đo nhiệt độ khi bề mặt các thiết bị phủ màng.

Một loại phân tích cao hơn bao gồm phân tích các trục và các pha màng, vì vậy là một công cụ kiểm tra tính chất màng. Nói chung nhiệt độ đang phân tích này rất khó khăn vì nó là cần thiết để các bộ lọc phủ màng với tính chất quang học của màng. Cần phải có một số thiết bị để đo độ dẫn của quá trình, và các thiết bị này thay đổi các bộ lọc để đảm bảo rằng chỉ số khúc xạ tính chất màng mong muốn.

1.2. NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA VẬT LIỆU:

Nhiệt động lực học xác định rằng về mặt cơ bản rồi không thể xảy ra. Ví dụ phản ứng hay quá trình này về nhiệt động học là không thể xảy ra. Như vậy màng Au sẽ không có oxy hoạt động và ngược lại thì độ không khuếch tán do sự gradient nồng độ

Mặt khác, nhiệt động lực học không cam kết về phản ứng hay quá trình nào rồi là chỉ số phép. Như vậy phản ứng này về mặt nhiệt động học là thuận lợi, nhưng trong thực tế có thể không xảy ra. Ví dụ màng silica thụ tinh, theo nhiệt động lực học sẽ trôi đi dạng tinh thể ở nhiệt độ phòng, nhưng không hề - thể là lại không tuân theo, mà trong thực tế dạng SiO_2 vẫn tồn tại hình dạng vô định.

Số tự do của hệ thống xác định giá trị của phản ứng cũng là một lý do Gibbs:

$$Z = H - TS$$

ở đây H - enthalpy, S-entropy và T - nhiệt độ tuyệt đối. Như vậy, nếu hệ về mặt nhiệt động học thì thuận lợi (i) sẽ xảy ra tại $T = \text{const}$ do phản ứng hóa học hay quá trình vật lý thì năng lượng tự do sẽ biến đổi là $\Delta Z = (Z_f - Z_i)$ và bằng:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

ở đây ΔH và ΔS - biến đổi enthalpy và entropy từ trạng thái ban đầu. Hệ quả của định luật thứ hai về nhiệt động lực học là phản ứng hóa học xảy ra tự phát tại $T = \text{const}$ và $p = \text{const}$ khi $\Delta Z < 0$. Nếu kiến thức của người ta rằng, hệ có khuynh hướng từ trạng thái hỗn loạn về trạng thái trật tự thì độ có thể xảy ra bằng cách liên tục biến đổi từ giá trị Z_i về giá trị thấp hơn Z_f , chỉ có một khoảng có giá trị chỉ số nhỏ. Khi $\Delta Z = 0$ và hệ ở trạng thái cân bằng.

Mặt khác, nếu với các quá trình không thể xảy ra, khi $\Delta Z > 0$. Một chuỗi quan trọng là các đại lượng liên quan ΔH và ΔS không xác định chỉ số hỗn loạn của phản ứng, cũng như là các đại lượng liên quan ΔZ mới có tính quyết định. Ví dụ quá trình ngưng tụ sẽ xảy ra

mao ra có $\Delta S < 0$. Nếu xảy ra vì S là số bất "hoàn hảo" hoặc số nguyên tử ở trạng thái nguyên thể trong hệ - số phân tử tại ít hơn trong thể rắn so với trong pha khí. Tuy nhiên, giảm enthalpy phải lớn hơn số giảm của entropy, thì biến đổi vẫn có thể xảy ra.

Quan niệm về năng lượng tự do cổ điển của hệ vật chất có liên quan với biến đổi của hệ và biến đổi về phía trước của phản ứng hay quá trình - là trung tâm của khoa học vật liệu. Nội dung được nhắc nhiều trong phần tích nhiệt động của các phản ứng hoá học và trong số liệu nhận các số liệu. Các ứng dụng tiếp sau có liên quan đến CVD, số liệu khuếch tán trong hệ phản ứng trong mạng tinh thể và về năng lượng tự do của nó chung.

1.2.1. Hệ nhiệt động với số hạt biến đổi:

Biến đổi số hạt trong hệ do nhiều nguyên nhân khác nhau, ví dụ trong hệ gồm thể lỏng và thể rắn hoặc của một - hạt từ thể lỏng chuyển vào thể rắn và ngược lại. Với việc biến đổi của hai pha không biến đổi, nhưng hạt lại biến đổi trong mỗi pha. Ví dụ khác, khi trong hệ xảy ra phản ứng hoá học, khi biến đổi loại hạt hay loại khác của hệ thì biến đổi năng lượng tự do

Khi số hạt biến đổi thì nội năng của hệ không chỉ biến đổi do công và nhiệt, mà còn do số biến đổi số hạt trong hệ. Khi biến đổi loại hạt nhiệt động thì nội năng có dạng:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_k \mu_k dN_k \quad (1.2.1)$$

(k - loại hạt có số biến đổi). Như vậy:

Nội năng U:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (1.2.2)$$

Năng lượng tự do F:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (1.2.3)$$

Thế nhiệt động Gibbs:

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k \quad (1.2.4)$$

Enthalpy H:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k \quad (1.2.5)$$

Hệ số μ_i trong các số hạng $\mu_i dN_i$ có thể nguyên nhân năng lượng tự do và nội năng gọi là thế hoá học của hạt i.

Từ (1.2.2) - (1.2.5) ta có

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p}$$

Như vậy, μ của các thành phần riêng biệt của các thể tích riêng biệt U, F, Z, H theo số hạt, tuy nhiên mỗi thể tích đi qua các biến số khác nhau. Nói chung tất cả các thể tích riêng biệt là một hàm tổng (cộng riêng biệt), tức thể tích riêng biệt của tập hợp nhiều hệ ba tổng quát là tổng các thể tích riêng biệt của các hệ riêng biệt trong tập hợp riêng. Nếu riêng biệt hóa ra, trong trường hợp hệ gồm nhiều hạt riêng biệt khi biến số là tổng và hằng số thì biến số là số hạt N bao nhiêu lần, thì thể tích riêng biệt biến số bấy nhiêu lần. Nói cách khác nếu tổng riêng biệt phải là một hàm bậc nhất với biến số cộng riêng biệt:

$$U = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad Z = Nf_3(T, p) \quad (1.2.7)$$

$$F = Nf_2\left(T, \frac{V}{N}\right) \quad H = Nf_4\left(\frac{S}{N}, p\right)$$

Nếu trong hệ gồm nhiều loại hạt khác nhau, thì:

$$U = \sum_i N_i f\left(\frac{S_i}{N_i}, \frac{V_i}{N_i}, C_i\right) \quad (1.2.8)$$

$$Z = \sum_i N_i f(T, p, C_i)$$

Ở đây V_i - thể tích chiếm của hạt loại i , $C_i = \frac{N_i}{\sum N_k} = \frac{p_i}{p}$ - nồng độ của hạt loại i

Từ (1.2.8):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right) = f(T, p, C_i) \quad (1.2.9)$$

tức là thế hóa học hoặc ba tổng thể tích riêng biệt Z cho mỗi hạt. Do vậy

$$Z = \sum_i \mu_i N_i \quad (1.2.10)$$

Tất nhiên U, H, F không thỏa mãn điều kiện riêng

$$U \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad F \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad H \neq \sum_i \mu_i N_i$$

Từ (1.2.9) thấy rằng, thế hóa học là một hàm của T, p, C_i nhưng không phụ thuộc vào tổng số hạt N_i .

Nếu với hệ một thành phần, theo (1.2.10):

$$Z = N_i \mu_i \quad (1.2.11)$$

Nếu nếu $N_i = N m_i$ là số mol của thành phần riêng biệt thì $Z = Z m_i = \mu_i$, ở đây μ_i là thế hóa học của hạt loại i riêng biệt tính theo mol. Từ (1.2.4):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\text{hay} \quad \left(\frac{\partial Z_{m_i}}{\partial p} \right)_{T, N_{m_i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_{m_i}} = V_m = \frac{RT}{p}. \quad (1.2.12)$$

Ở đây V_m - thể tích mol = 22.400cm³/mol tại 0°C và 1 atm (điều kiện chuẩn) $R = 8.314 \text{ J/mol.K} = 8.314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$ ($J = \text{joules} = \text{N.m}$). Số hạng sau trong vế phải (1.2.12) nhận được vì phản ứng đẳng nhiệt luật khí lý tưởng: $pV_m = RT$. Tích phân phương trình (1.2.12), để điều kiện chuẩn (μ^0, p^0), ở đây $p^0 = 1 \text{ atm}$ theo qui ước, ta có

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (1.2.13)$$

1.2.2. Phản ứng hoá học:

Phản ứng hoá học xảy ra trong hỗn hợp các chất tham gia, quá trình diễn ra trạng thái cân bằng nhiệt động học. Cân bằng hoá học. Phản ứng hoá học viết dưới dạng:



Biểu thức năng lượng tự do của phản ứng cho bởi:

$$\Delta Z = cZ_c - aZ_a - bZ_b \quad (1.2.21)$$

Ở đây a, b và c là các hệ số phối hợp. Trong trường hợp các chất tham gia phản ứng đều ở trong pha khí, và các khí lý tưởng thì từ (1.2.13):

$$Z_i = Z_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.2.22)$$

Ở đây R là hằng số khí và Z_i^0 là năng lượng tự do của hạt ở trạng thái chuẩn. Nếu với chất rắn thì là giá trị tiêu chuẩn ở 1 atmosphere và 298.15 K, a_i là nồng độ nhiệt động hiệu dụng của khí ở trạng thái chuẩn.

Nếu a (1.2.22) vào (1.2.21):

$$\Delta Z = \Delta Z^0 + RT \ln \frac{a_c^c}{a_A^a a_B^b}$$

Ở đây $\Delta Z^0 = (cZ_c^0 - aZ_a^0 - bZ_b^0)$. Bằng giả thiết hệ cân bằng thì $\Delta Z = 0$ và giá trị $a_i = a_{i(\text{eq})}$.

Như vậy:

$$0 = \Delta Z^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(\text{eq})}^c}{a_{A(\text{eq})}^a a_{B(\text{eq})}^b} \right\} \quad (1.2.24)$$

$$\text{hay} \quad -\Delta Z^0 = RT \ln K \quad (1.2.25)$$

Ở đây K - hằng số cân bằng. Phương trình (1.2.25) là một trong những phương trình cơ bản dùng nhiều nhất trong nhiệt động, rất hữu dụng chúng ta thường dùng để phân tích các phản ứng trong CVD. Kết hợp (1.2.23) với (1.2.24)

$$\Delta Z = RT \ln \left\{ \frac{(a_c/a_{C(\text{eq})})^c}{(a_A/a_{A(\text{eq})})^a (a_B/a_{B(\text{eq})})^b} \right\} \quad (1.2.26)$$

Mỗi số hạng $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} > 0$ biểu diễn số i qua ba hoặc của hai, còn < 1 do ôi ba hoặc của hai.

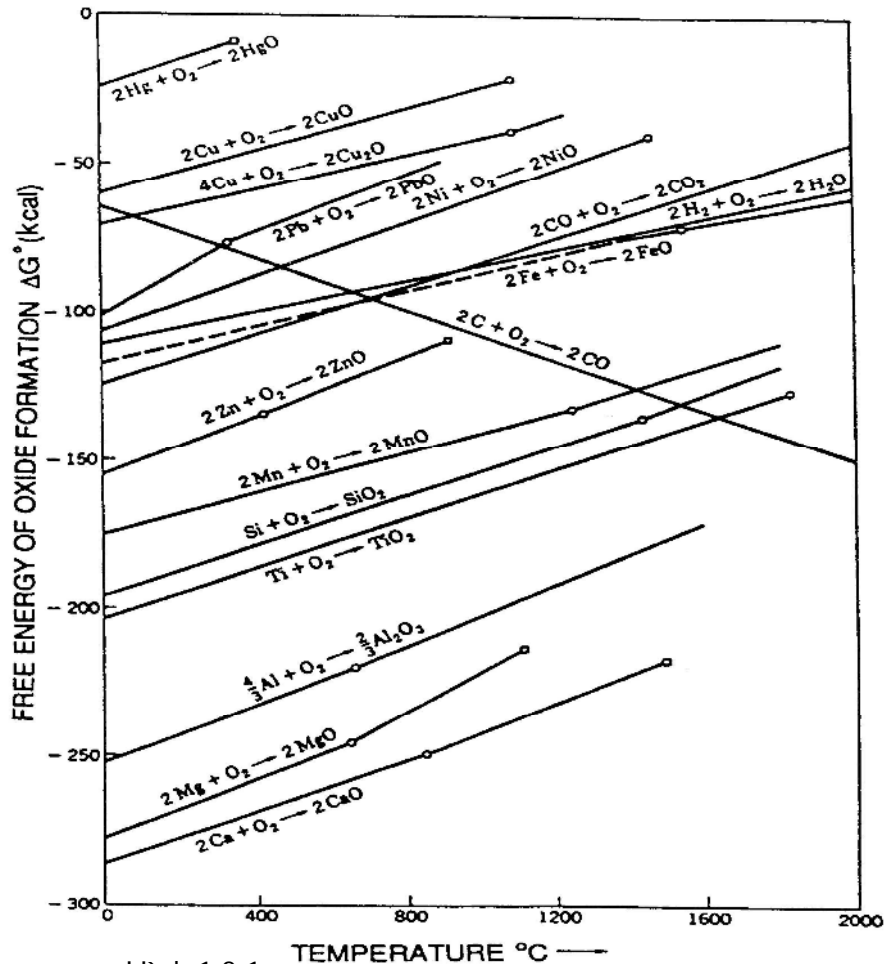
Như vậy, nếu các chất phản ứng qua ba hoặc sản phẩm do ôi ba hoặc thì $\Delta Z < 0$. Phản ứng tiếp tục tiếp tục với tốc độ nhiều khi cả yếu tố rồi là ôi ΔZ . Trong nhiều trường hợp a_i khác rất ít a_i ở điều kiện chuẩn, do đó (1.2.23):

$$\Delta Z = \Delta Z^0 \quad (1.2.27)$$

$$G(T,P) = RT \ln p - RT \ln RT + \Psi_i(T)$$

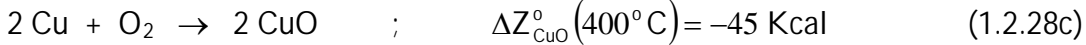
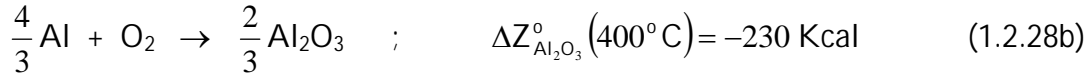
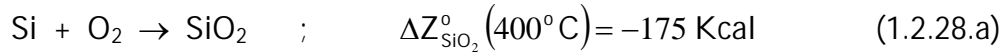
Như vậy, thông tin về hình học phản ứng hoặc nhiệt độ cung cấp từ giá trị ΔZ^0 . Như vậy biểu diễn ΔZ^0 nhận nhiệt độ thực nghiệm, nhưng cũng có thể rút ra nhiệt độ các phản ứng và nhiệt độ nhiệt độ. Hình 1.2.1 trình bày ΔZ^0 của phản ứng tạo oxit theo nhiệt độ. Nhiệt độ sâu nhiều rồi hay nên 2 ví dụ sau đây:

Thermodynamics of Materials



Hình 1.2.1

1./ Chọn kim loại nào để phủ lên bề mặt SiO_2 - làm màng mỏng tiếp trong mạch vi điện tử? Do tính dẫn điện cao và dễ phủ nên Cu và Al là hai vật liệu được lựa chọn. Kim loại nào tốt hơn trong ứng dụng này? Giả sử màng mỏng được phủ ở nhiệt độ $T = 400^\circ\text{C}$. Từ hình 1.2.1 ta có



Trừ (1.2.28a) cho (1.2.28b) và cho (1.2.28c) ta nhận được ΔZ^0 của hai phản ứng khử SiO_2 :



Như vậy, phản ứng (1.2.29a) là có khả năng vì $\Delta Z^0 < 0$, còn (1.2.29b) - không có khả năng. Do vậy, màng Al có khuynh hướng khử màng SiO_2 và để lại Si tự do. Để giảm thiểu hiện tượng này, có thể thêm vào giữa Al và SiO_2 một lớp TiN hoặc W để làm màng chắn khuếch tán. Tuy nhiên, phản ứng khử vậy không xảy ra với Cu, và người ta đã thay Cu bằng Al trong một số trường hợp.

2./ Hãy khảo sát khí quyển trong hệ chân không khi bay hơi Al. Từ (1.2.25) và (1.2.28b) ta có

$$K = \frac{(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}}{(a_{\text{Al}})^{4/3} P_{\text{O}_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta Z^0}{RT}\right) \quad (1.2.30)$$

Al_2O_3 và Al có thể xem như toàn tại ở hai trạng thái chưa tinh khiết nên $a_i = 1$ còn a_i của O_2 thì có thể lấy bằng áp suất riêng phần của nó P_{O_2} . Do vậy

$$\Delta Z^0 = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (1.2.31)$$

Trong quá trình bay hơi Al từ một bề mặt nóng, giá trị P_{O_2} của màng với T cho trước thì có thể tính từ (1.2.31). Nếu áp suất riêng phần P_{O_2} trong hệ chân không vượt quá giá trị của màng của nó thì Al phải bị oxy hóa. Nếu ngược lại thì Al_2O_3 sẽ giảm và trở lại thành Al. Tại $T = 1000^\circ\text{C}$, $\Delta Z^0 = -202 \text{ Kcal}$ và $P_{\text{O}_2} = 2.10^{-35} \text{ atm}$. Vì giá trị này rất nhỏ thua áp suất riêng phần của O_2 trong hệ chân không, nên Al phải bị oxy hóa. Vì vậy, màng mỏng oxide Al luôn luôn phải được bảo vệ bằng một lớp màng Al nóng chảy. Tuy nhiên, trong thực tế màng mỏng bị oxy hóa là điều không mong muốn cho quá trình phủ. Để giảm thiểu hiện tượng này người ta đã thay Cu bằng Al trong một số trường hợp.

1.2.3. Sự chuyển pha:

Trở lại khi khảo sát sự chuyển pha, chúng ta hãy làm quen với các khái niệm chung: hệ pha, thành phần.

1.2.3.1. Hiện tượng nhất và hiện tượng không nhất, Pha và thành phần:

Tất cả hệ nhiệt động vĩ mô của 2 hệ lớn: động nhất và không động nhất

Hiện tượng nhất là hệ trong đó tính chất biến đổi liên tục khi chuyển từ vị trí này sang vị trí khác. Thông thường hiện tượng nhất vĩ mô động nhất hóa với hiện tượng nhất vật lý thì là có tính chất vật lý giống nhau tại mọi điểm bất kỳ trong hệ. Ví dụ hỗn hợp khí, dung dịch loãng, dung dịch rắn ... là những hiện tượng nhất. Trong những hiện tượng có thể xảy ra phân bố năng lượng các hợp phần, số phân tử khí, phân tử chất hoạt động, số polimer hòa (tính chất lặp các phân tử phức tạp tổ hợp các phân tử đơn giản, ví dụ tổ hợp phân tử C_2H_2O thành 1 phân tử $(C_2H_2O)(H_2O)_2 \dots$) Khi cần bằng, các phân tử trong hệ đều đồng đẳng.

Hiện tượng không nhất là hệ gồm những hệ thống nhất vật lý trong đó tính chất biến đổi liên tục. Những hệ này có thể có các trạng thái kết cấu khác nhau của cùng một vật chất (nhiệt độ - nhiệt độ - nhiệt độ - hỗn hợp...) hay các biến thể khác nhau (thể rắn, thể lỏng...) hay các sản phẩm khác nhau của số hoạt động tổng hợp (dung dịch nhiệt độ - nhiệt độ - hỗn hợp) hay sản phẩm tổng hợp của các vật chất khác nhau (hỗn hợp kim loại và hợp chất hỗn hợp của 2 kim loại).

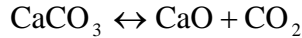
Thức thể động nhất vật lý là một phần của hiện tượng động nhất vĩ mô của các hệ thống khác nhau bằng mặt tiếp giáp, ở đó xảy ra biến đổi tính chất của (hay những thông số ở năng lượng với chúng) vĩ mô gọi là Pha. Nếu hệ gồm những chất lỏng và hơi, thì chất lỏng là một pha, còn hơi - pha khác.

Khoảng gần liền kề với động nhất hóa trạng thái kết cấu với pha. Trong khi trạng thái kết cấu tất cả các hệ có 3: rắn, lỏng, khí thì pha - số ở những khoảng gần liền kề, ngay cả cùng một vật chất thuần túy hoạt động trong trạng thái kết cấu của hệ (lưu ý hệ thống và hệ thống nghiên cứu, thể rắn và thể lỏng...). Với áp suất khoảng lớn, khi khí loãng khác nhiều khí lý tưởng, thì trong trạng thái khí có thể có một pha vì ở điều kiện này tất cả các khí có thể hòa lẫn vào nhau theo tỷ lệ bất kỳ để thành lập một hiện tượng nhất.

Trong trạng thái lỏng, khi cần bằng có thể có một pha, ví dụ nhiệt độ và áp suất, nhiệt độ và áp suất...

Ngoài khái niệm pha, còn một khái niệm quan trọng nữa là thành phần. Thành phần là hợp phần tạo thành hệ mà thành phần của nó không phụ thuộc vào hình dạng của các hợp phần khác. Hỗn hợp khí là một pha, nhưng là hệ thống thành phần: thành phần trong hỗn hợp khí là những khí không gây phân bố năng lượng, ví dụ H_2 , CO_2 , N_2 , $He \dots$ Nhiệt độ và nhiệt độ là hệ thống pha nhưng các thành phần, vì rằng H và O trong H_2O có thể tách rời: là ở dạng của khí này phụ thuộc vào hình dạng của khí khác.

Hoạt động NaCl trong nước thì dung dịch sẽ gồm từ nước, NaCl, ion Na và ion Cl nhưng các ion 2 thành phần trong hệ nước và NaCl. Ion Na và Cl không phải là những thành phần riêng biệt. Trong hệ cân bằng ra phản ứng hoá học:



Có 3 nguyên tố Ca, C và O nhưng hệ các ion 2 thành phần, vì chúng liên hệ với nhau bởi phương trình hoá học $f(n_1, n_2, n_3) = 0$, do đó n_1, n_2, n_3 là các biến của các nguyên tố trong hệ. Nói chung, nếu trong pha có N vật chất khác nhau (nguyên tố hoá học) giữa chúng tồn tại n phản ứng hoá học, thì số thành phần (số vật chất riêng biệt) trong pha là $\alpha(N-n)$.

1.2.3.2. Các loại chuyển pha:

Khi biến đổi trạng thái của hệ các hệ không riêng biệt (hệ gồm nhiều pha) thì vật chất có thể chuyển từ pha này sang pha khác, ví dụ từ lỏng sang hơi, từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng, từ chất rắn sang chất lỏng. Trong thời kỳ quá độ gặp sự chuyển pha của hệ gồm 1 hoặc 2 thành phần. Chúng ta sẽ khảo sát sự chuyển pha của hệ một thành phần không riêng biệt.

Khi các hệ vật chất chuyển pha, thể tích hoặc của vật chất trong các pha và nhiệt độ pha luôn bằng nhau, các các biến lý học từ đồng ý với nhau của thể tích riêng nói chung có thể biến đổi riêng biệt. Theo Ehrenfest, các chuyển pha loại 1 và 2 biến đổi của thể tích riêng, mật độ riêng chuyển pha chung biến đổi không liên tục.

Khi chuyển pha nếu các biến đổi biến đổi của thể tích hoặc biến đổi (tức thể tích $V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$ và entropy $S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$) thì biến đổi gọi là chuyển pha loại 1.

Khi chuyển pha, nếu các biến đổi biến đổi của Z biến đổi liên tục, nhưng các biến đổi biến đổi của 2 biến đổi biến đổi (nhiệt dung $C_p = -T \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_p$, biến đổi $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_T$;

hệ số giãn nở nhiệt $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p}\right)_T$) - chuyển pha loại 2.

Từ định nghĩa trên ta thấy, khi chuyển pha loại 1 thì có hiện tượng biến đổi biến đổi riêng biệt, trong lúc chuyển pha loại 2 không có biến đổi biến đổi riêng biệt hay biến đổi biến đổi riêng biệt.

Cho đến nay, người ta đã biết nhiều về chuyển pha loại 1 (nóng chảy, bay hơi, tinh thể rắn nóng chảy hay rắn khác...), cũng như chuyển pha loại 2 (đến riêng sang siêu dẫn, chất siêu dẫn từ tính); còn chuyển pha loại 3 hay cao hơn - về nhiệt độ và vật lý thống kê là chưa rõ ràng, nhưng thời kỳ nghiên cứu quan sát biến đổi.

1.2.3.3. Sự chuyển pha loại 1 – Phương trình Clausius – Clapeyron:

Phương trình cân bằng trở nên cho sự chuyển pha loại 1 là Clausius - Clapeyron. Phương trình cân bằng trở nên từ điều kiện cân bằng của thế hóa học khi cân bằng giữa hai pha:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (1.2.32)$$

Từ (1.2.32) suy ra phương trình cân bằng công của cân bằng:

$$p = p(T) \quad (1.2.33)$$

Vì dạng của thế hóa học $\mu(T, p)$ là không biết, nên phương trình (1.2.33) cũng không có dạng cụ thể. Tuy nhiên, nếu chúng ta biết, phương trình vi phân của cân bằng công của cân bằng trong giới hạn vô hạn nhỏ của hai pha cân bằng các đại lượng nhỏ. Vì vậy (1.2.32) ta có:

$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p)$$

hay

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T dp$$

Từ đó

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(v_2 - v_1)} \quad (1.2.34)$$

vì vậy, $d\mu_i = -S_i dT + v_i dp$ (S_i và v_i là entropy và thể tích cho mỗi hạt của pha i). Phương trình (1.2.34) là phương trình vi phân của cân bằng công của cân bằng và điều kiện gọi là phương trình Clausius - Clapeyron.

Chú ý rằng, nếu chúng ta khai thác khoảng phải với mỗi hạt và với mỗi lỗ trống và các biến trong N hạt, thì biến của entropy và thể tích tổng cộng là $\Delta S = N\Delta s$, $\Delta V = N\Delta v$. Vì vậy (1.2.34) có dạng:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.2.35)$$

ở đó $\Delta S = S_2 - S_1$ và $\Delta V = V_2 - V_1$

Vì chuyển pha xảy ra khi $T = \text{const}$, nên sự biến của entropy tổng cộng với rãnh luật nhất định thì ΔS , do đó

$$\Delta S = (S_2 - S_1) = \frac{L_{12}}{T} \quad (1.2.36)$$

điều kiện L_{12} - nhiệt ẩn chuyển pha. Nếu $L_{12} > 0$ thì xảy ra sự giãn nở thuận nhiệt, còn $L_{12} < 0$ - toả nhiệt.

Như vậy, phương trình Clausius - Clapeyron bằng góc độ là:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad (1.2.37)$$

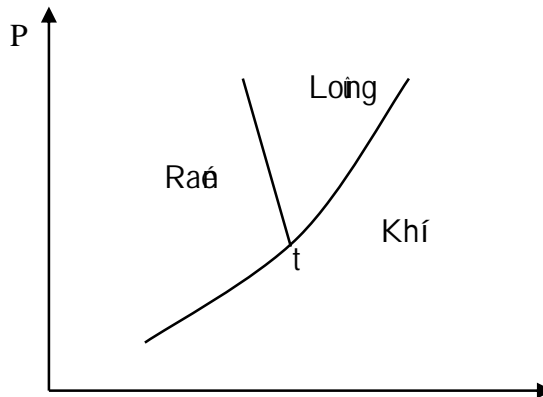
Nếu V là thể tích 1 mol, thì L_{12} là nhiệt ẩn với 1 mol; nếu V là thể tích 1 gr, thì L_{12} - nhiệt ẩn với 1 gr.

Hãy khảo sát một vài ứng dụng quan trọng của kết quả trên.

1.2.3.4. Chuyển pha nối với vật chất nóng chảy:

Như đã biết, vật chất nóng chảy tồn tại 3 pha: rắn, lỏng, khí. Nếu ông công các biểu đồ pha trên mặt phẳng (p-T) ở hình (1.2.2) chia làm rõ ràng ba miền tiếp giáp: pha rắn, pha lỏng, pha khí các nhau tại một điểm chung rồi ông gọi là điểm ba. Là ông vật chất của ba pha này cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng chỉ với một giá trị duy nhất T và p của điểm ba.

Nếu ông công các biểu đồ lỏng - khí rồi ông kết thúc ở điểm C. C rồi ông gọi là điểm tới hạn. Tại điểm này hiệu số thể tích ΔV của lỏng và chất khí sẽ bằng 0. Sau điểm C không có sự chuyển pha; ông này chỉ tồn tại một pha "lỏng" (áp suất cao rồi ông, rồi khí rồi ông và chất lỏng không còn pha biệt rồi ông).



Hình 1.2.2: Miền tồn tại của vật chất tổng tới hạn.
T - điểm ba; C - điểm tới hạn.

Khi chuyển từ pha lỏng sang pha hơi thì entropy luôn tăng (hay bất biến rồi ông taêng) ($L_{12} > 0$) và thể tích cũng luôn tăng ($\Delta V > 0$), cho nên $(dp/dT) > 0$ tức nhiệt rồi ông so sánh luôn taêng khi áp suất taêng.

Khi chuyển từ pha rắn sang pha lỏng, entropy cũng luôn tăng ($L_{12} > 0$). Phần lớn vật chất sau khi nóng chảy, thể tích của chúng taêng ($\Delta V > 0$), vì vậy rồi ông vật chất rồi ông thể $(dp/dT) > 0$ cũng giống như rồi ông hợp so sánh Tuy nhiên, ở một số vật

chất khác như nước, gang, Bi, sau khi nóng chảy thì thể tích giảm và $(\Delta V < 0)$ thì $0 < (dp/dT) < 0$. Nếu rồi có nước lạnh rồi của rãnh nóng chảy giảm khi áp suất tăng. Nước của rãnh cong cao bằng trong rãnh hộp này là ảnh (tĩnh ở vị trí rãnh hộp trên hình 1.2.2)

1.2.3.5. Tính gần đúng của áp suất hơi:

Có thể dùng phương trình Clausius - Clapeyron để tính gần đúng biểu thức của áp suất hơi ở trạng thái cân bằng với pha lỏng (hay pha rắn) tại nhiệt độ T. Áp suất hơi gọi là áp suất hơi trên chất lỏng (hay chất rắn) tại nhiệt độ T.

Khi pha ngưng tụ (c) cân bằng với pha hơi (v) thì $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S = 0$ hay $\Delta H = T\Delta S$. Thông thường ΔH_v là enthalpy (biến đổi enthalpy) của sự bay hơi của một mol. Khi rồi (1.2.35) có dạng:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V}$$

ở đây $\Delta V = (V_v - V_c)$ với V thể tích mol. Số hạng ΔV rồi tính như sau. Vì rằng, tại $p = 1 \text{ atm}$, $V_c \approx 10^{-3} V_v$. Nếu với khí lý tưởng $V_v = RT/p_v$. Như vậy:

$$\frac{dp_v}{p_v} = \left(\frac{\Delta H_v}{RT^2} \right) dT \quad (1.2.38)$$

Tích phân (1.2.38) ta có

$$p_v = B \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \quad (1.2.39)$$

ở đây B là hằng số tích phân; nhiệt độ ΔH_v một cách gần đúng là hằng số của mỗi mol chất lỏng (hay rắn) ra các phần tử riêng biệt và xa nhau. Vì vậy ΔH_v phải lớn hơn nhiều lần nhiệt độ của chất lỏng (hay rắn) - bằng RT, tức là $\Delta H_v \gg RT$. Số hạng lũy thừa trong (1.2.39) thì ở vị trí của các biến thể biến đổi qua trình hòa tan rồi kích hoạt bởi nhiệt, mà đây là một ví dụ như thể biến thể tổng quát rồi ở các phần 1.2.

Nhận rồi (1.2.39) với giá trị của ΔH_v không phụ thuộc vào T. Nếu rồi là không chính xác. Tuy nhiên, nếu xa rãnh tới hạn C (hình 1.2.1) thì nó là hợp lý. Vì vậy, phương trình (1.2.39) rồi áp dụng của áp suất hơi theo nhiệt độ với nhiều giá trị nhiệt độ khác nhau. Nếu đúng thì ở nhiệt độ ΔH_v phụ thuộc T, cần phải hiệu chỉnh. Ví dụ áp suất hơi của chất lỏng A I có dạng:

$$\log p(\text{torr}) = -\frac{15,993}{T} + 12,409 - 0,999 \log T - 3,52 \cdot 10^{-6} T$$

Hai số hạng đầu tiên của phương trình (vé phải) sẽ trở nên cho phương trình (1.2.39), còn 2 số hạng tiếp theo - hiểu chính.

1.3. ĐIỀU KIỆN:

Số điều kiện của vật liệu.

Khi hệ vật liệu không ở trạng thái cân bằng nhiệt động, thì các lực riêng khi sẽ xuất hiện một cách tự nhiên để khôi phục trạng thái cân bằng. Tình huống này có thể xảy ra, ví dụ khi năng lượng của hệ biến đổi do các nguyên nhân khác nhau do không đồng nhất hỗn hợp. Kết quả là sản sinh hiện tượng khuếch tán nhiệt động để giảm số lệch lệch năng lượng trong hệ. Nhờ đó biến thiên của quá trình này bao gồm số chuyển pha, tại kết tinh, tăng trưởng hạt v.v... trong hệ khối lượng nhỏ trong hệ màng mỏng. Trong thể rắn số điều kiện khối lượng riêng ở các thời điểm khác nhau của khuếch tán, từ đó sẽ dẫn đến chuyển các hạt nguyên tử hay phân tử về các vị trí trong mạng để ảnh hưởng của gradient nồng độ Fick dẫn đến lập mô hình quan hệ giữa gradient nồng độ (dc/dx) với dòng khuếch tán J theo phương trình: (phương trình Fick 1):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.3.1)$$

Đa số - trong (1.3.1) các dòng khuếch tán từ môi trường rắn vào môi trường lỏng hoặc ngược lại. Nếu nồng độ C , thì dòng lượng nguyên tử i/cm^3 thì hệ số khuếch tán D là (cm^2/s) . Sau này sẽ thấy D có dạng:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{KT}\right) \quad (1.3.2)$$

Ở đây D_0 - hằng số E_D - năng lượng kích hoạt của khuếch tán. Ở nhiệt độ và vị trí khác nhau, khuếch tán trong trạng thái rắn nói chung là một quá trình chậm, từ hỗn hợp phân tử ra trong khoảng thời gian dài rất nhiều trạng thái rắn thì dòng rắn biến thiên trong khoảng. Phương trình (1.3.1) luôn đúng trong mọi trường hợp, nhưng khi nồng độ C không nhỏ thì các hiệu ứng khác nhau xảy ra, mà các hiệu ứng khác nhau, thì dòng phương trình này không tuân theo. Từ những luận cứ trên và các điều kiện của (1.3.1) ta có phương trình vi phân, trong đó chỉ cần thêm biến số:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.3.3)$$

Như là phương trình Fick II

Còn hiện tượng phương pháp giải phương trình (1.3.3). Chúng ta hãy dùng phương pháp biến đổi Boltzmann. Thay $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ (gọi là biến đổi Boltzmann) vào hai vế của (1.3.3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{dC}{d\lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}}$$

và

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)^2 = D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$$

do phương trình (1.3.3) thỏa mãn vi phân toạ phần:

$$\frac{dC}{d\lambda} = -2D \frac{d^2C}{d\lambda^2} \quad (1.3.4)$$

Giải (1.3.4) hay chọn:

$$\frac{dC}{d\lambda} = Ae^{-a\lambda^n} \quad (1.3.5)$$

điều kiện A và B là hằng số Thay (1.3.5) vào (1.3.4) sẽ được:

$$Ae^{-a\lambda^n} \cdot \lambda = 2DAe^{-a\lambda^n} \cdot n\lambda^{n-1}$$

Đồng nhất 2 vế của phương trình này, ta nhận được:

$$n = 2, \quad a = \frac{1}{4D}$$

Như vậy:
$$\frac{dC}{d\lambda} = Ae^{-\frac{\lambda^2}{4D}} \quad (1.3.7)$$

Do vậy
$$C = A \int_0^\lambda e^{-\lambda^2/4D} d\lambda + B \quad (1.3.8)$$

điều kiện A và B là hằng số tích phân, có thể xác định từ điều kiện biên của bài toán.

Nếu thuận tiện cho việc lấy tích phân, hãy đặt

$$\frac{\xi}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Khi vậy:

$$C = A2\sqrt{D} \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi + B$$

$$C = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi + B \quad (1.3.9)$$

Tích phân phân trong (1.3.9) là tích phân sai số (error function) và là tích phân ngược như sau:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \quad (1.3.10)$$

Hàm erf(z) có những tính chất quan trọng sau:

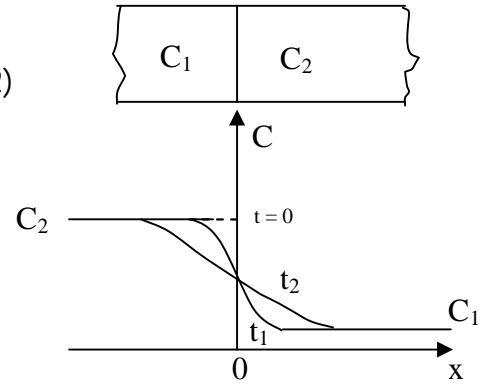
$$\text{erf}(0) = 0; \quad \text{erf}(\infty) = 1$$

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z) \quad (1.3.11)$$

Sau đây hãy giải phương trình (1.3.9) trong mọi trường hợp với những điều kiện biên bất kỳ

- Khếch tán giữa hai môi trường với kích thước rỗng lớn có nồng độ ban đầu là C_1 và C_2 . Trường hợp này có thể xem như là khếch tán giữa hai bán môi trường với các điều kiện biên sau (hình 1.3.1):

$$\begin{aligned}
 t = 0 & \begin{cases} C = C_1 & \text{neá } x > 0 \\ C = C_2 & \text{neá } x < 0 \end{cases} \\
 t > 0 & \begin{cases} C = C_1 & \text{neá } x = +\infty \\ C = C_2 & \text{neá } x = -\infty \end{cases}
 \end{aligned}
 \quad (1.3.12)$$



Hình 1.3.1: Phân bố nồng độ theo phương khuếch tán trong hai bán mặt vô hạn

Thay (1.3.12) vào (1.3.9) rồi dùng công thức tính giá trị của hàm sai số erf(z), ta có

$$C_1 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

$$C_2 = -A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

Do vậy

$$A' = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_2 - C_1}{2} \quad (1.3.13)$$

$$B = \frac{C_2 + C_1}{2}$$

Từ đó $C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

Neá $C_1 = 0$, thì:

$$C(x, t) = \frac{C_2}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \quad (1.3.14)$$

b. Khuếch tán nguyên tử vào mẫu vô hạn. Khi rồi điều kiện biên là (hình 1.3.2):

$$t = 0 \begin{cases} C = C_s & \text{neá } x = 0 \\ C = C_0 & \text{neá } x > 0 \end{cases} \quad (1.3.15)$$

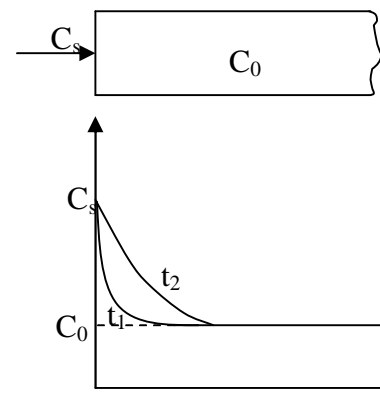
$$t > 0 \begin{cases} C = C_s & \text{neá } x = 0 \\ C = C_0 & \text{neá } x = +\infty \end{cases}$$

Thay (1.3.15) vào (1.3.9):

$$C_s = A' \cdot 0 + B$$

$$C_0 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

Do vậy $B = C_s$;

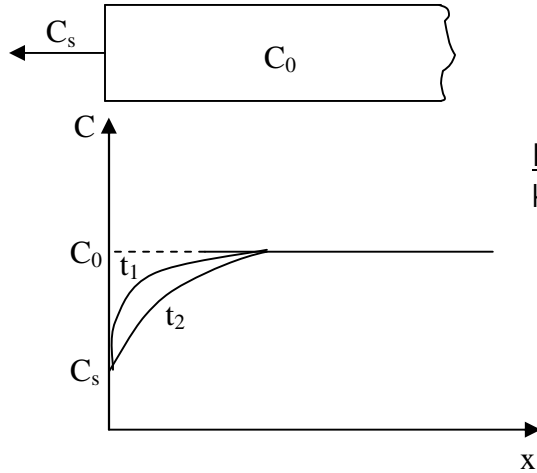


Hình 1.3.2: Phân bố nồng độ theo phương khuếch tán vào mẫu vô hạn

$$A' = (C_0 - C_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

$$\text{và } C(x, t) = (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_s \quad (1.3.16)$$

Công nhận này được thể hiện trong đồ thị ở hình 1.3.3.



Hình 1.3.3: Phân bố nồng độ theo phương khuếch tán ra khỏi mẫu

1.2.4. Định luật pha của Gibbs

Hãy giải thích và vẽ biểu đồ bao nhiêu thông số độc lập của hệ nhiều pha khi nó ở trạng thái cân bằng?

Nhớ rằng biểu đồ thông số của hệ là nhiều chiều và áp suất và nhiệt độ các thành phần ở trong tất cả các pha của hệ.

Hệ nhiều pha có m thành phần, thì chỉ có (m - 1) nồng độ độc lập nhau. Thật vậy :

$$n'_1 + n''_1 + n'''_1 + \dots + n_1^{(m)} = \sum n$$

hay
$$\frac{n'_1}{\sum n} + \frac{n''_1}{\sum n} + \frac{n'''_1}{\sum n} + \dots + \frac{n_1^{(m)}}{\sum n} = 1$$

các tỷ số ở vế trái của (1.2.40) chính là nồng độ riêng phần của các thành phần trong pha thứ i. Từ (1.2.40) ta thấy, chỉ có (m - 1) nồng độ độc lập nhau. Hệ có ψ pha và m thành phần sẽ có số bậc tự do xác định bằng $\psi(m - 1)$ thông số cộng thêm 2 thông số ngoài áp suất và nhiệt độ.

$$\psi(m - 1) + 2 \quad (1.2.41)$$

những thông số này có thể biểu diễn bằng y/nếu hệ không ở trạng thái cân bằng. Ngược lại khi cân bằng, chỉ những thông số trong (1.2.41) sẽ phụ thuộc lẫn nhau, vì khi đó thế hóa học của mỗi thành phần ($\mu_i = \partial Z_i / \partial n_i$) trong ψ pha khác nhau sẽ bằng nhau :

$$\frac{\partial Z_1}{\partial n'_1} = \frac{\partial Z_2}{\partial n'_2} = \frac{\partial Z_3}{\partial n'_3} = \dots = \frac{\partial Z_\psi}{\partial n'_\psi}$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial n''_1} = \frac{\partial Z_2}{\partial n''_2} = \frac{\partial Z_3}{\partial n''_3} = \dots = \frac{\partial Z_\psi}{\partial n''_\psi}$$

.....

$$\frac{\partial Z_1}{\partial n_1^{(m)}} = \frac{\partial Z_2}{\partial n_2^{(m)}} = \frac{\partial Z_3}{\partial n_3^{(m)}} = \dots = \frac{\partial Z_\psi}{\partial n_\psi^{(m)}}$$

Heáphổ ông trình (1.2.42) cho ta $m(\psi - 1)$ thoáng sốphụthuộc nhau. Thoáng sốđó là F bằg toáng thoáng sốcủa hệtrở sốđóthoáng sốphụthuộc :

$$F = \psi(m-1) + 2 - m(\psi - 1)$$

$$-F = (m + 2 - \psi) \quad (1.2.43)$$

ôirồi m sốthành phần, từ đó làvật chấtđó làđồng phân khoáng biế rõà chúng tạo nên cácpha. Ví dụ H_2O làđồng phân tạo nên pha ráé, lỏng, hôi của nđđ; Cr và Ni làđồng phân tạo hợp kim Nichrome v.v...

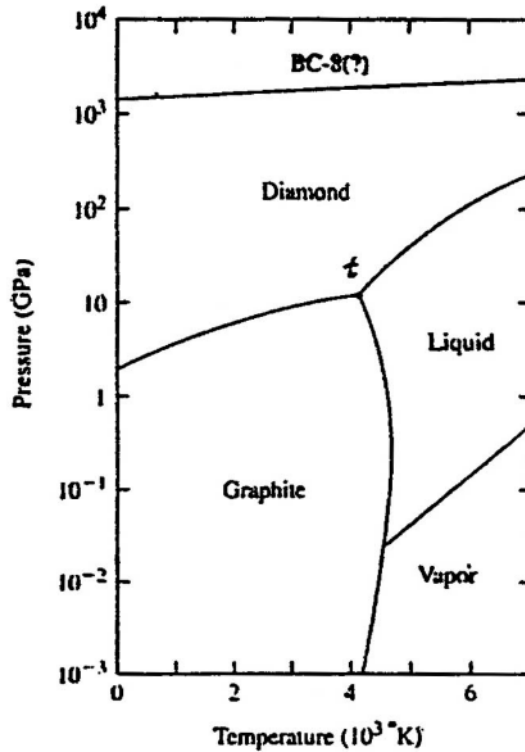
ψ sốpha, từ đó làđồng phân rõng nhấ của hệ có cùng tính chất lýhội. Giới hạn các pha có thể làngã cách, qua bề mặt này các tính chất sẽ rõ khác. Hoàn hợp k hí, hoàn hợp ráé, lỏng hoặ tan hoặ toá vào nhau _hệ 2 pha v.v...

F bậc tự do, từ đó là sốđồng các yếu tốđó làđồng phân rõng rõ ởđó trong giới hạn xác định, màđồng làm thay rõpha của hệ

1.2.4.1. Heámột thành phần

ngoài gian rõpha của vật chấtđồng từ inđđ (hình 1.2.2) , hay khai sát gian rõp-T rõđ với Carobon là một hãm của p vađ. Bề trong vượ của mỗi pha kim cđ ông vađ graphite là rõđ. Hai biế sốp, T có thể biế rõđ rõđ lập nhau trong khoảng rõng rõđ khoảng ảnh hưởng rõđ vượ mỗi pha. Nếu rõđphù hợp với rõđ luật pha (1.2.43) : $F = 1+2 - 1 = 2$. Trạng thái nằn trên rõđ ông cong của gian rõđbiế diện trạng thái cân bằg của 2 pha. Bằg giờ $F = 1 + 2 - 2 = 1$.

Hình 1.2.3: Giới hạn pha áp suất - nhiệt độ đối với Carbon.



Nếu nghiên cứu rằng, nếu biến đổi từ đồng kim cương - graphite thì cần phải có cả ba điều kiện, thì cả ba điều kiện phải đồng thời xảy ra. Tại điểm này, có 3 pha cùng tồn tại (điểm t trên hình vẽ) thì $F = 0$. Nếu biến đổi T sẽ phá vỡ ít nhất một trong ba pha, thay thế vào đó là 2 pha. Từ giới hạn này, nếu chuyển Graphite sang kim cương thì cần áp suất $p \approx 10^4 - 10^5$ atm ($1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$). Trên thực tế, người ta đã tổng hợp được kim cương nhân tạo ở áp suất khoảng 10 GPa và nhiệt độ khoảng 1500 K. Tuy nhiên, khi kích thích thì mạng kim cương có thể bị phá vỡ, ví dụ bằng phản ứng phân hủy methane trong plasma tại áp suất và nhiệt độ thấp. Như vậy, nói chung hầu hết các trường hợp biến đổi áp suất - nhiệt độ cần thiết với quá trình tổng hợp kim cương nhân tạo.

1.2.4.2. Hệ thống hai thành phần

A. Các phương pháp xây dựng giới hạn trạng thái:

Thông thường người ta nghiên cứu trạng thái của hệ kim loại - kim loại hoặc kim loại - hợp kim ở điều kiện áp suất không quá nhỏ như là giới hạn pha (1.2.43) bằng cách vẽ đồ thị:

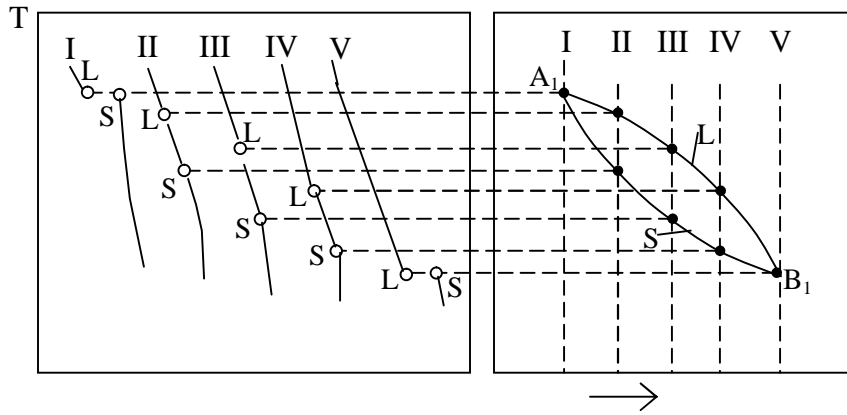
$$F = m + 1 - \psi \quad (1.2.44)$$

Với giới hạn trạng thái của hệ hai thành phần: trục tung biểu thị nhiệt độ và trục hoành biểu thị thành phần. Thành phần trong hệ kim loại - kim loại hoặc kim loại - hợp kim (wt), và khi biểu thị theo phần trăm nguyên tử (at). Trong hệ hai thành phần, công thức biến đổi áp suất - nhiệt độ sẽ có dạng:

$$at\%A = \frac{(wt\%A)/(at.wt.A)}{\{(wt\%A)/(at.wt.A)\} + \{(wt\%B)/(at.wt.B)\}} \times 100\%$$

Ở đây (at%A) là phần trăm nguyên tử của thành phần A; (wt%B) là phần trăm khối lượng của thành phần B; (at.wt.A) là khối lượng nguyên tử của A. Ngũ giác là giản đồ trạng thái thực tế của các hỗn hợp thí nghiệm. Nếu xây dựng bảng thí nghiệm giản đồ trạng thái của hợp kim 2 thành phần A và B, cần phải chế tạo một loạt các hợp kim có khối lượng thành phần A và B khác nhau. Nếu với mỗi hợp kim sẽ xác định bảng thí nghiệm các điểm tới hạn, thì nhiệt độ chuyển pha. Các nhiệt độ tới hạn này và số lượng thành phần sẽ được thăng phụ hợp với thành phần của các hợp kim. Nếu các điểm tới hạn lại sẽ nhận được các nhiệt độ của giản đồ trạng thái.

Một trong số các giản đồ trạng thái đơn giản nhất được nêu trên hình 1.2.4, trong đó nhiệt độ lỏng (L) là giới hạn của các pha lỏng và các pha rắn khác nhau. Các nhiệt độ chia giản đồ trạng thái thành các miền có thành phần pha khác nhau:



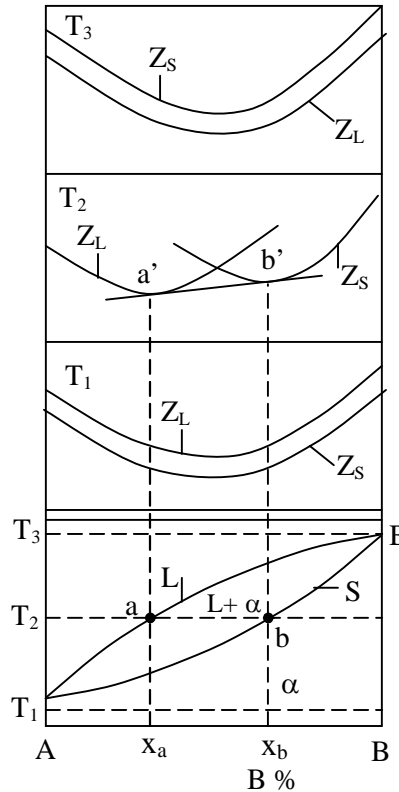
Hình 1.2.4. Sơ đồ xây dựng giản đồ trạng thái.

Như vậy, giản đồ trạng thái biểu diễn bảng đồ thành phần pha hợp kim của một hệ theo nhiệt độ và thành phần hóa học. Nếu ta cân bằng bên trái của trục hoành từ 0% đến 100% hỗn hợp 1 thành phần. Khối lượng phần trăm thành phần thứ 2 được tính theo trục hoành từ phải sang trái. Nếu ta cân bằng bên phải của trục hoành từ 0% đến 100% hỗn hợp 1 thành phần thứ 2. Các giản đồ thực nghiệm này sẽ được kiểm tra theo định luật pha, nếu cho phép xác định, và dựa lý thuyết, chiều hướng xây dựng các quá trình chuyển pha của các hệ.

Khi có các số... nhiệt độ cần thiết của các hệ xây dựng giản đồ trạng thái cân bằng. Như là biểu đồ trạng thái cân bằng, trong hệ các thành phần pha với nhiệt độ từ 0 độ C tới nhiệt độ xác định. Hay pha tích giản đồ thí nghiệm trên hình 1.2.4. Hình 1.2.5 cho thấy, quan hệ giữa các nhiệt độ chuyển đổi và số thay đổi của nhiệt độ Z của các pha có thể có ở 3 nhiệt độ xác định T_1, T_2, T_3 với giản đồ trạng thái. Ở T_2 giờ là các điểm a và b toàn tại 2 pha ở trạng thái cân bằng nhiệt độ: dung dịch lỏng thành phần x_a và dung dịch rắn thành phần x_b . Trục số nhiệt độ của dung dịch lỏng

đường với các điểm a' và b' . Nếu các chính xác các đường đường ra cần phải coi một số nhỏ cho khoảng nhiệt độ T_1 và T_3 .

Hình 1.2.5: Các nhiệt độ của giai đoạn trạng thái hợp kim của các thành phần hòa tan và hai đường trạng thái lỏng và rắn.



B. Các giai đoạn trạng thái cơ bản của hợp kim 2 thành phần.

Hãy xét các ví dụ trên hình vẽ giai đoạn trạng thái 2 thành phần các biến chuyển đổi chuyển pha ở trạng thái rắn.

B.1. Giai đoạn trạng thái của hợp kim của các thành phần hòa tan và hai đường trạng thái lỏng và rắn.

Pha rắn, trong đó tỷ lệ số nguyên tử các thành phần có thể biến đổi, nhưng không phải vô định hình riêng biệt, nó có gọi là dung dịch rắn. Dung dịch rắn có mạng tinh thể giống kiểu mạng của dung môi (nguyên tử có vị trí cố định nhiều hơn), vì các nguyên tử hòa tan "chen vào" mạng bằng cách nằm ở các vị trí trống của mạng (dung dịch rắn xen kẽ hoặc thay thế nút mạng của các nguyên tử của dung môi (dung dịch rắn thay thế).

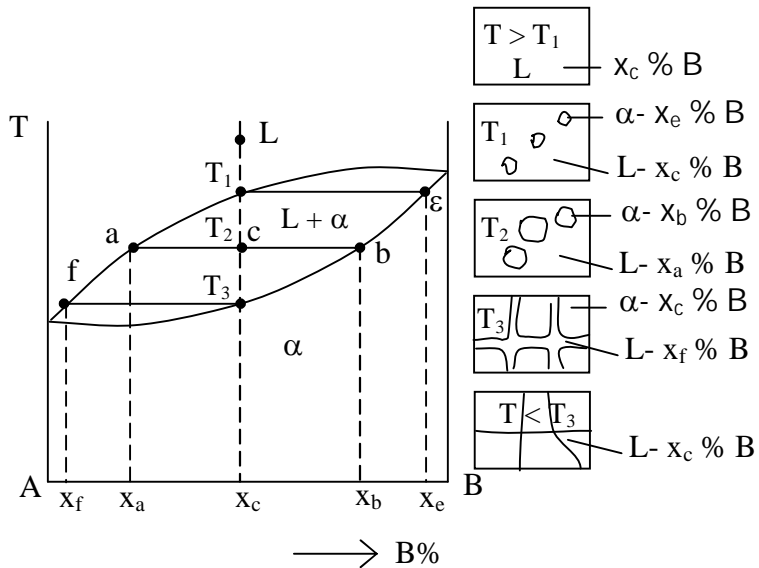
Do 2 nguyên tử có khả năng hòa tan vào nhau ở trạng thái lỏng và rắn, nên có thể tạo nên 2 pha: dung dịch lỏng (L) và dung dịch rắn (α). Số pha tồn tại của hợp kim chẵn lẻ ($L + \alpha$), nên số bậc tự do tồn tại theo (1.2.44) là 1. Do vậy, số biến trạng thái ra trong điều kiện nhiệt độ thay đổi

Hãy xét quá trình nóng chảy của một hợp kim thành phần x_c (hình 1.2.6). Dung dịch lỏng tại nhiệt độ T_1 bắt đầu kết tinh. Có thể nghĩ rằng, thành phần của các tinh thể ở hình thành phải có thành phần nhỏ hơn dung dịch lỏng. Tuy nhiên, tỷ lệ dung dịch lỏng thành phần ở nhiệt độ T_1 bắt đầu kết tinh các tinh thể của thành phần B khi nóng chảy hơn. Khi người

tiếp nữa T_2 , các tinh thể của dung dịch rắn thành phần x_b sẽ cân bằng với chất lỏng thành phần x_a giai thành phần A. Khi làm nguội chậm (nếu cần cần thiết nên làm nguội từ từ để tránh trạng thái cân bằng), thành phần A sẽ tích tụ ở các khe hở tại vị trí thành phần x_e và chúng sẽ thay đổi thành phần về x_b . Cuối giai đoạn này sẽ đạt tới nhiệt độ T_3 , tại các tinh thể sẽ có thành phần x_c nhỏ nhất.

Hình 1.2.6: Giai đoạn trạng thái các hợp kim có các thành phần hoạt động tương đương nhau ở trạng thái lỏng và rắn. Ví dụ:

Cu - Ni, Au - Ag, Au - Pt,
 Au - Ni, Fe - Ni, Bi - Sb,
 Cr - Mo, Ti - W, Pt - Rh,
 Ge - Si, Al_2O_3 - Gr_2O_3



Trong giai đoạn các tinh thể liên tiếp cho thấy, thành phần các dung dịch lỏng và rắn thay đổi nhỏ theo quá trình kết tinh từ T_1 về T_3 . Trong quá trình kết tinh không xảy ra thành phần pha mà chỉ có sự thay đổi về pha lỏng và rắn đồng thời thay đổi. Sau khi kết tinh phải có một cấu trúc mới.

Khi có giai đoạn trạng thái, có thể theo dõi sự chuyển pha của các hệ hợp kim nào và định các thành phần cuối cùng của các pha ở bất kỳ nhiệt độ nào. Nếu muốn thực hiện một quá trình 2 quy tắc ổn định.

Như đã thấy ở trên, thành phần hóa học của các tinh thể hình thành khi T giảm, sẽ thay đổi từ x_e về x_c (hình 1.2.6). Trong khi đó thành phần pha lỏng thay đổi theo từ x_c về x_f . Từ đó có thể đưa ra 2 quy tắc xác định thành phần pha (quy tắc nồng độ):

Nếu xét trong quá trình thay đổi thành phần trong 2 pha, cần phải xác định các vị trí cho trạng thái hợp kim một nhiệt độ nào ngang, các các vị trí giới hạn vùng hợp kim; hình chiếu các giao điểm (a và b) trên trục hoành sẽ cho biết thành phần các pha là x_a và x_b : ($x_a = x_L$ và $x_b = x_a$).

Quy tắc xác định tỷ lệ pha (quy tắc tay phải): Qua 1 điểm nào đó có thể có một nhiệt độ nào ngang. Các phần thẳng giới hạn các điểm a và b của vị trí này sẽ tỷ lệ nghịch với số lượng pha:

$$\frac{L}{\alpha} = \frac{bc}{ac} \tag{1.2.47}$$

hay $\%L = \frac{x_b - x_c}{x_b - x_a} \times 100$; $\%\alpha = \frac{x_c - x_a}{x_b - x_a} \times 100$

Các quy tắc này cũng với ba quy tắc của hai pha của giản đồ trạng thái và không có ý nghĩa nếu với một pha. Số điều kiện của hai quy tắc này và chúng liên hệ với nhau theo luật pha, có thể được ba quy tắc của giản đồ pha phức tạp nào cũng nhiều nhánh và nhiều vùng.

B.2. Giản đồ trạng thái của hợp kim có các thành phần hòa tan có hai ô trung thái rắn và tạo ra dung dịch tinh thể Giản đồ pha Eutectic.

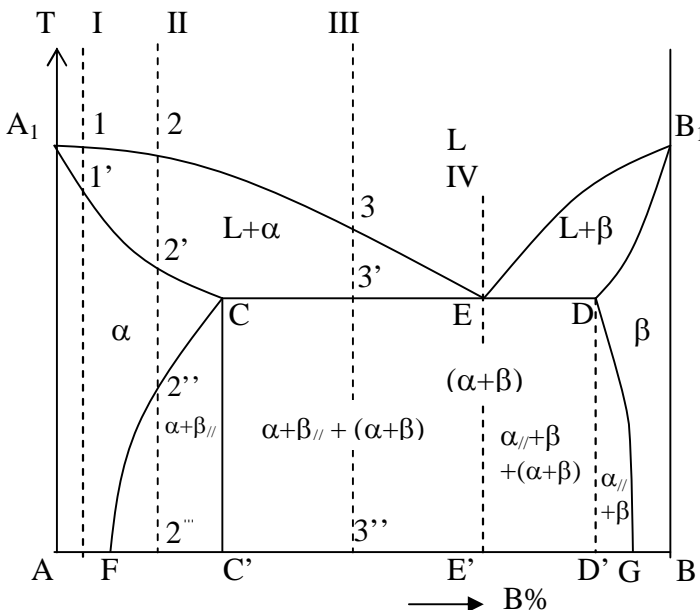
Nếu ký hiệu dung dịch rắn hòa tan của B trong A là α , của A trong B là β , thì 3 pha có thể có trong hệ này là L, α và β .

Nhà hòa tan giới hạn của B trong A là CF. Lượng B trong A tối đa chỉ có thể đạt được ở điểm C và khi làm nguội ngoài giới hạn này sẽ có thêm F. Cũng vậy, lượng tối đa của A trong B là D. Đây là đồ thị của hệ hợp kim Cu - Zn. Nhà hòa tan của dung dịch rắn tăng khi nhiệt độ giảm.

Sau đây, xét sự kết tinh của các hợp kim rắn hình (hình 1.2.7).

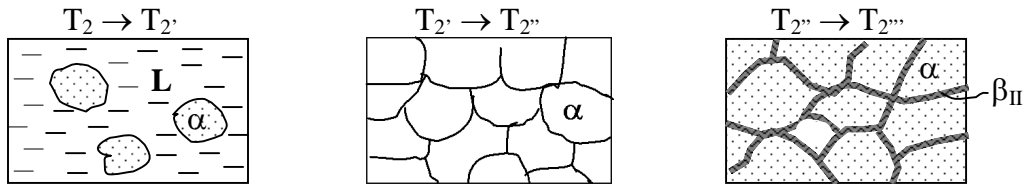
Hợp kim I có thành phần nằm trong giới hạn hòa tan của thành phần B trong A, do vậy sẽ kết tinh giống như các hợp kim của giản đồ trạng thái (1.2.6), tức là trong các vùng sẽ tạo ra dung dịch rắn đồng nhất.

Hợp kim II : Kết tinh ra dung dịch rắn α trong khoảng 2 - 2' và quá trình kết tinh này sẽ kết thúc ở nhiệt độ 2'. Trong khoảng 2' - 2'' hợp kim vẫn còn ở trạng thái lỏng dung dịch rắn không thay đổi. Ở nhiệt độ thấp hơn 2'', thành phần B là quá bão hòa trong dung dịch rắn α , nên sẽ có quá trình tách ra lượng thừa B ở dưới dạng dung dịch rắn $\beta_{//}$ yếm khí mảnh rêu, chúng chỉ có thể ra từ dung dịch rắn α chỉ ở khoảng phải từ dung dịch lỏng. Chúng là β và $\beta_{//}$ chỉ là một pha - chúng khác nhau về kích thước tinh thể mà thôi.



Hình 1.2.7. Giản đồ trạng thái của các hợp kim có thành phần hòa tan có hai ô trung thái rắn, và tạo ra dung dịch tinh thể Ví dụ: Pb - Sn, Cd - Sn, Al - Si, Ag - Cd, Au - CO, Cu - CuO₂.
 Nhiệt độ rắn : A₁CEDB₁
 Nhiệt độ lỏng : A₁EB₁
 Nhiệt độ nóng chảy Eutectic : CED

Nhiệt độ thích hợp, β tạo thành từ dung dịch lỏng, nên có thể kiến phát triển mạnh, do vậy có kích thước hạt lớn hơn, còn β_{II} tiếp tục từ dung dịch rắn α ở nhiệt độ thấp, nên phát triển ở dạng lõi bao quanh hạt α . Có thể thấy rõ điều này qua số phóng đại của tạo thành ở từng khoảng nhiệt độ của hợp kim II (hình 1.2.8)



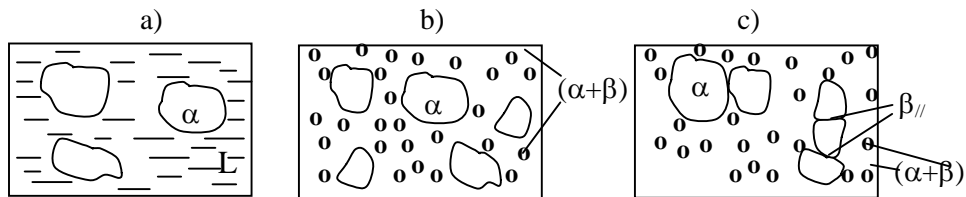
Hình 1.2.8: Sơ đồ tiến hóa của hợp kim II qua từng khoảng nhiệt độ

Tỷ lệ thay đổi của các thành phần trong hợp kim II là β_{II} trong hợp kim nóng chảy $\frac{2''''F}{FG}$, tỷ lệ với tỷ lệ biến thiên

Hợp kim III trong khoảng nhiệt độ 3 - 3', dung dịch rắn α có thể phân thành từ ông từ với nhiệt độ C, còn dung dịch lỏng có thể phân thành với nhiệt độ E; tại đây dung dịch lỏng sẽ kết tinh ra cấu trúc của 2 dung dịch rắn :

$$L_E \rightarrow (\alpha_C + \beta_D) \quad (1.2.48)$$

Nếu vậy, hợp kim có thành phần : $\alpha_C + (\alpha_C + \beta_D)$. (Hình 1.2.9b)



Hình 1.2.9. Sơ đồ tiến hóa của hợp kim III qua từng khoảng nhiệt độ

Hai nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ 3'

Nếu nhiệt độ 3', dung dịch rắn α có thể phân thành từ ông từ với nhiệt độ C, còn dung dịch lỏng có thể phân thành từ ông từ với nhiệt độ E, tại đây dung dịch lỏng sẽ kết tinh ra cấu trúc của 2 dung dịch rắn :

$$L_E \rightarrow (\alpha_C + \beta_D). \quad (1.2.48)$$

Nếu vậy, hợp kim có thành phần : $\alpha_C + (\alpha_C + \beta_D)$. (hình 1.2.9b)

Hình 1.2.9. Sơ đồ tiến hóa của hợp kim III qua từng khoảng nhiệt độ

Hai nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ 3', các dung dịch rắn α và β sẽ tiếp tục phân thành từ ông từ với nhiệt độ // và //'. Trong quá trình do các pha α và β nằm chen cạnh lẫn nhau, nên các pha dễ dàng thay đổi ở nhiệt độ thấp (ví dụ // tiếp tục từ ông từ sẽ phân thành ra các tinh thể α và β). Trong trường hợp này các pha dễ dàng tiếp tục từ ông từ các tinh thể α và β , nên riêng lẻ. Cuối cùng, hợp kim III có thành phần :

+ // + (+). (Hình 1.2.9c)

Ba hệ quy tắc cho ba hệ cân bằng nhiệt độ đồng nhất các pha hay hệ cân bằng của hệ kim III.

Hệ kim III, thể chất chứa gồm 2 pha : (lỏng và rắn) và (// và rắn). Ở nhiệt độ đồng nhất, thành phần của hệ kim nhiệt độ biến đổi bởi nhiệt độ, pha biến đổi F và pha biến đổi G, do vậy, hệ cân bằng nhiệt độ các pha nhiệt độ xác định như sau :

$$\alpha \% = \frac{3''G}{FG} \times 100 \quad ; \quad \beta \% = \frac{3''F}{FG} \times 100$$

Về cân bằng, hệ kim III gồm: , //, (+); trong đó tạo thành nhiệt độ cao ($T_3 \div T_3'$), // tạo thành nhiệt độ < $T_{3, \text{cân}}$ và rắn (+) tạo thành nhiệt độ T_3' .

Ta biết rằng, qui tắc ba hệ chất cho phép tính các hệ hai thành phần. Vì vậy, hệ nhiệt độ biến đổi 3 thành phần cần tính qua 2 bước: 1^o) - Tính hệ nhiệt độ + // với (+); 2^o) - Tính hệ nhiệt độ + // và //;

Tổ chức tinh thể tinh thể rắn xét rằng, khi làm nguội 2 trạng thái rắn, chính c thể rắn //, nên thành phần tổng cộng + // sẽ ứng với nhiệt độ C'. Hệ kim III có thành phần 3'', thì (+) ứng với nhiệt độ E' và (+ //) ứng với nhiệt độ C'. Tổ chức

$$(\alpha + \beta)\% = \frac{3''C'}{C'E'} \times 100 \quad ; \quad (\alpha + \beta_{//})\% = \frac{3''E'}{C'E'} \times 100$$

Tiếp theo, hệ nhiệt độ + // và // trong hệ kim C' ta có

$$\alpha \% = \frac{C'G}{FG} \times 100 \quad ; \quad \beta_{//} \% = \frac{C'F}{FG} \times 100$$

Vậy, hệ nhiệt độ + // và // và (+) trong hệ kim III là

$$\alpha \% = \frac{C'G}{FG} \times \frac{3''E'}{C'E'} \times 100 \quad ; \quad \beta_{//} \% = \frac{C'F}{FG} \times \frac{3''E'}{C'E'} \times 100 \quad ; \quad (\alpha + \beta)\% = \frac{3''C'}{C'E'} \times 100$$

Các hệ kim có thành phần ở bên phải nhiệt độ E cũng có quá trình tinh thể và cân bằng tổ chức khác nhau là tinh thể rắn ra từ tổ chức lỏng và từ trạng thái rắn lỏng //.

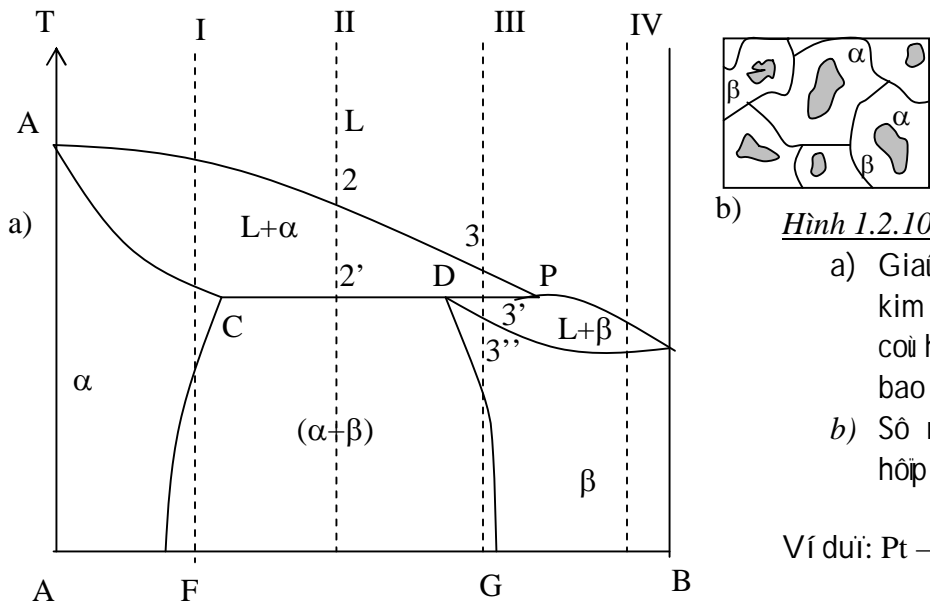
Hệ kim IV có thành phần (nằm ở) E' tại nhiệt độ ($T_E + \Delta E$), ở đó ΔE là nhiệt độ biến đổi 1 pha lỏng (L) với thành phần E'. Khi nhiệt độ biến đổi T_E , thì 3 pha sẽ có trạng thái cân bằng: pha lỏng (L) có thành phần E', pha rắn có thành phần C' và pha rắn có thành phần D'. Nhiệt độ nhiệt độ gọi là nhiệt độ Eutectic. Tại nhiệt độ này bắt đầu có (F = 2 + 1 - 3 = 0).

Khi $T = (T_E + \Delta E)$ thì hợp kim lỏng sẽ tách ra hai tinh thể rắn vào cùng một lúc (phản ứng Eutectic 1.2.4.8). Tổ chức tế vi ngay trước cùng tinh: (+), trong đó các tinh thể rắn vào pha lỏng và bắt đầu phát triển lẫn nhau với các trục nhỏ hơn.

B.3. Giai đoạn trạng thái của hợp kim có các thành phần hòa tan có hạn ở thể rắn và ở thể lỏng bao tinh. Giai đoạn Peritectic:

Hình 1.2.10 trình bày dạng tổng quát của giai đoạn Peritectic¹ trong hệ CDP rồi để gọi là hệ ông rắn nhiệt Peritectic, tức là xảy ra phản ứng môi xảy ra phản ứng bao tinh. Phản ứng bao tinh xảy ra theo thứ tự sau: Trùng tiếp kết tinh ra dung dịch rắn, sau đó dung dịch rắn này kết hợp với dung dịch lỏng còn lại để tạo nên dung dịch rắn khác loại.

Hãy xét sơ đồ kết tinh của các hợp kim trên hình vẽ hình 1.2.10

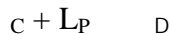


Hình 1.2.10.
 a) Giai đoạn trạng thái hợp kim 2 thành phần hòa tan có hạn ở thể rắn và tạo bao tinh
 b) Sơ đồ tọa độ tổ chức tế vi của hợp kim sau bao tinh

Ví dụ: Pt - Ag; Cu - CO; Hg - Cd

Hợp kim I Có qui luật kết tinh và tổ chức hoa văn giống hợp kim II trong giai đoạn 1.2.7; nó có tổ chức + // . Ở đây không xảy ra phản ứng bao tinh vì thành phần nóng chảy chỉ a rất nhỏ khoảng nóng chảy xảy ra phản ứng.

Hợp kim II Kết tinh ra dung dịch rắn trong khoảng nhiệt độ $T_2 - T_2'$; ở T_2' , dung dịch rắn có thành phần C và dung dịch lỏng có thành phần P sẽ phản ứng với nhau để tạo nên dung dịch rắn có thành phần D:



¹ Peri - tiếng Hy Lạp, có nghĩa là bao quanh

Ở nhiệt độ pha tiếp trước nhiệt độ bao quanh bởi pha tiếp sau (hình 1.2.10b). Lượng \$L_P\$ vào thành phần rắn là \$D\$ và lượng chất lỏng ra là \$C\$.

$$\frac{L_P}{\alpha_C} = \frac{2'C}{2'P}$$

Bảng tính độ biến thiên của thành phần \$T_2\$, ta có \$F=m+1-3=2+1-3=0\$. Đây là phản ứng Peritectic P của hệ.

Trong hình 1.2.10a ta thấy, các vùng giới hạn phản ứng tan CF và DG cũng có liên hệ tương tự như hình 1.2.7, nên khi làm nguội tiếp tục sẽ diễn ra // và // sẽ là lỏng trong vùng nhỏ trong vùng hẹp trước; do vậy không phát hiện nhiệt độ // và // trong tổ chức tế vi.

Hợp kim III Khác hợp kim II ở chỗ sau phản ứng bao tinh còn lại một ít dung dịch lỏng (\$L_P\$):



Do phản ứng bao tinh không diễn ra đồng loạt hoàn toàn của hỗn hợp kim. Trong khoảng nhiệt độ \$T_{3'} - T_{3''}\$, tổ chức lỏng còn lại sẽ diễn ra tinh thể rắn. Hợp kim sẽ kết thúc kết tinh ở nhiệt độ \$T_{3''}\$, khi đó tổ chức của hỗn hợp kim sẽ là pha rắn.

Hợp kim IV Không có phản ứng bao tinh; nó có quá trình kết tinh và tổ chức nguội hỗn hợp kim I trong giai đoạn (1.2.7).

Nhiệt độ cân bằng giảm, lượng tinh thể \$\alpha\$ càng tăng và độ nguội pha lỏng càng giảm. Khi nhiệt độ hạ xuống gần \$T_{3'}\$, tổ chức sẽ là Eutectic, lượng tinh thể \$\alpha\$ càng tăng với lượng pha lỏng gần theo tỷ lệ \$\frac{3'E}{3'C}\$.

Bảng 1.2.1 cho các pha cân bằng, nồng độ của chúng (vẽ trong ngoặc đơn) và các biểu thức để tính lượng các pha hỗn hợp kim III, tại nhiệt độ khác nhau. Ký hiệu \$\epsilon\$ là lượng nhiệt nhỏ.

Bảng 1.2.1:

Nhiệt độ	Pha (nồng độ)	Tỷ lệ khối lượng ở giới hạn 2 pha
\$T_0\$	Lỏng (\$3''\$)	
\$T_3\$	Lỏng (\$3''\$) + thể \$\alpha\$	\$\frac{\alpha}{L_{\text{lỏng}}} \approx 0\$
\$T_{3'} + \epsilon\$	Lỏng (\$E'\$) + \$\alpha\$ (\$C'\$)	\$\frac{\alpha}{L_{\text{lỏng}}} = \frac{3'E}{3'C}\$
\$T_{3'} - \epsilon\$	\$\alpha\$ (\$C'\$) + \$\beta\$ (\$D'\$)	\$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{3'D}{3'C} \left(\alpha\% = \frac{3'D}{CD} \cdot 100 \right)\$
\$T_{3''}\$	\$\alpha\$ (\$F\$) + \$\beta\$ (\$G\$)	\$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{3''G}{3''F} \left(\alpha\% = \frac{3''G}{FG} \cdot 100 \right)\$

Khi nhiệt độ $T_3 = T_E$, thì phản ứng Eutectic (1.2.4) (phản ứng cứng tinh) sẽ xảy ra.

Nhiệt độ Eutectic gọi là nhiệt độ Eutectic. Tại nhiệt độ Eutectic hợp kim lỏng tồn tại 3 pha. Bất kỳ độ của hệ ba pha không. ($F = m + 1 - \Psi = 2 + 1 - 3 = 0$).

CHƯƠNG II: SỢI PHỦ MANG (Deposition)

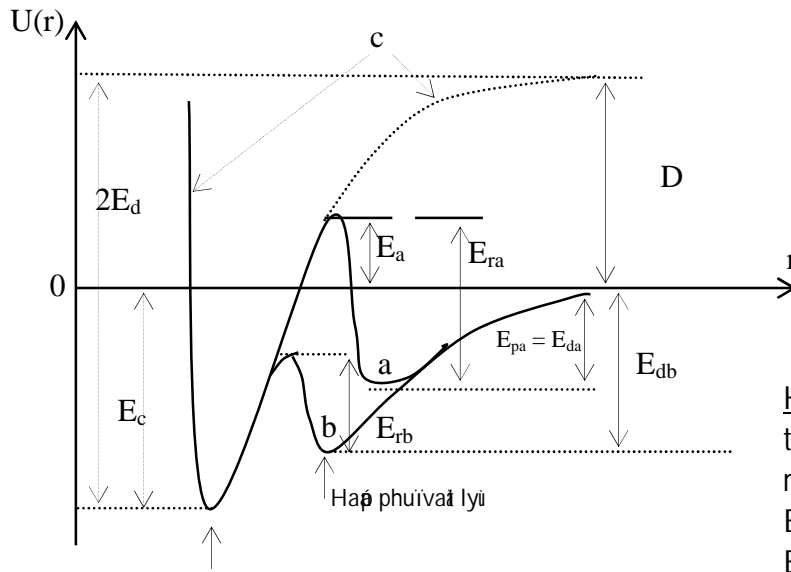
Bây giờ chúng ta sẽ xem xét quá trình tạo màng mỏng. Phủ màng có thể chia thành hai loại: lắng đọng và bốc hơi.

Nguyên tử thay thế vào vị trí rỗng, thì phân tử phải hấp phụ trên bề mặt trước khi có thể đi vào vị trí rỗng. Số phân tử hấp phụ bao gồm - số phân tử - phản ứng của các hạt hấp phụ với nhau và với bề mặt sẽ tạo thành lớp liên kết của vật liệu màng. Thứ hai - số liên kết giữa các phân tử của vật liệu màng sẽ quyết định độ bền của màng. Khi màng phát triển dày hơn thì độ bền - nội phát triển của trúc trúc hình thái học, độ bền bao gồm hai: độ bền hình học (độ bền cơ học) và độ bền nhiệt. Tính chất của màng có thể chia thành hai loại: màng lắng đọng và màng bốc hơi. Màng lắng đọng có thể chia thành hai loại: lắng đọng epitaxi - lắng đọng epitaxi và lắng đọng đa tinh thể. Màng bốc hơi có thể chia thành hai loại: lắng đọng bốc hơi và lắng đọng lắng đọng.

Trong phần cuối của chương này, chúng ta hãy xem xét 2 loại lắng đọng khác nhau là lắng đọng epitaxi và lắng đọng đa tinh thể.

2.1. Các phản ứng hấp phụ trên bề mặt thể rắn

Hấp phụ là quá trình trong đó các nguyên tử và phân tử đi vào vị trí rỗng và đi vào vị trí bề mặt trong miền chuyển tiếp giữa pha khí với bề mặt sẽ tạo thành hai dạng hấp phụ: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Nếu hạt bám vào bề mặt hay bám vào bề mặt do liên kết giữa phân tử với bề mặt bằng lực Van-der-Waals, thì nó gọi là hấp phụ vật lý. Còn khi hạt bám vào bề mặt nguyên tử của nó do liên kết ion hay liên kết cộng hóa trị với nguyên tử thì gọi là hấp phụ hóa học.



Hình 2.1.1. Thế năng tổng tác của hai hấp phụ với bề mặt.
 $E_p \sim 3-8 \text{ Kcal/mol}$,
 $E_c \sim 30-200 \text{ Kcal/mol}$

Hấp phụ hoạt hóa

Hình 2.1.1. trình bày rõ ràng công thức năng lượng tổng tác $U(r)$ giữa hai hấp phụ với bề mặt theo khoảng cách r giữa chúng, ở hai trạng thái a, b - trạng thái hấp phụ vật lý và c - hấp phụ hoạt hóa. Hai dạng hấp phụ này rõ rệt phân biệt rõ rệt cả số nhiệt hấp phụ hay năng lượng hấp phụ E_c, E_p . Thông thường, $E_p \sim 3 \div 8 \text{ Kcal/mol}$, còn $E_c \sim 30 \div 200 \text{ Kcal/mol}$.

Nếu hai hấp phụ không liên quan là ở nhiệt độ E_a thì chúng để lại ở hai hấp phụ vật lý. Khi liên quan là ở nhiệt độ $E_d = E_p$. Ngược lại nếu năng lượng cung cấp luôn liên hệ hai chuyển sang hấp phụ hoạt hóa thì năng lượng giải hấp $E_d = E_c + E_a$.

Phân tử có thể phân ly sau hai hấp phụ hoạt hóa nhờ nguyên tử ở Hình ảnh rõ ràng trình bày bằng rõ ràng công thức c trên hình 2.1.1., ở nhiệt độ D là năng lượng giải hấp nguyên tử ở T_0 ở nhiệt độ

$$2E_d = E_c + D.$$

Một thuận lợi tính nguyên tử của quá trình plasma có gia tăng năng lượng là hai có thể rất rõ rệt năng lượng cao để phân tử ở nhiệt độ E_a và trực tiếp rơi vào trạng thái hấp phụ hoạt hóa. Nói cách khác, phân tử ở nhiệt độ tiếp phân tử với bề mặt để tạo ra plasma. Trong plasma bằng phân tử hai có thể năng lượng có thể 300 Kcal/mol . Trong plasma có plasma hoạt động các phân tử ở nhiệt độ phân ly trong plasma, do vậy hai có thể theo rõ ràng công thức c luôn luôn trên năng lượng E_a .

Ngược lại, trong quá trình plasma điều kiện bằng nhiệt, như nhiệt độ bay hay CVD, hai thông số hấp phụ rất liên quan theo trạng thái vật lý ở nhiệt độ chung rồi vào nhiệt độ của hoạt hóa hoặc b . Ở nhiệt độ chung có thể hấp phụ hoạt hóa nếu vượt qua $E_r(a,b)$, hoặc có thể giải hấp nếu vượt qua nhiệt độ hấp phụ vật lý $E_d(a,b)$. Sự cạnh tranh giữa hai phản ứng này cho ta vấn đề thực của hấp phụ hoạt hóa.

Baø giøchaø xuaá phat tì ðieá thòic veàvañ toá phain ò ing baø nha á- baø nhaá coinghá laø vañ toá tyileävôi noing rñoá của cháá phain ò ing:

$$R_k = K_k n_s = K_k n_{s_0} \theta \quad (2.1.1)$$

ôù rñoù R_k - vañ toá phain ò ing beamaè thòik treá 1 rñoñ vò ðieñ tích beamaè, [mc/cm²s]

K_k - haøg soá vañ toá, s⁻¹

n_s - noing rñoá của cháá phain ò ing, mc/cm²

n_{s_0} - noing rñoá của môì lóp rñoñ, mc/cm²

θ - phain beamaè bò phui bôù cháá phain ò ing

Vañ toá vaø noing rñoá òù rñoá laø treá môì rñoñ vò beamaè. Ñbá vôi phain ò ing theá tích nhò trong pha hòi CVD, thì noù rño òù thay baøg mc/cm³s vaø mc/cm³ tì òng ò ing.

Haøg soá vañ toá, theo phò òng trình Arrhenius (rño òù ðañ ra ôù phain 2.2.) coingá ðing:

$$K_k = v_{ok} e^{-\frac{E_k}{RT}}$$

ôù rñoù v_{ok} - haøg soá ðañ soá hay heá soá của luyð thò ð

E_k - naøg lô ò òng kích hoat phain ò ing, Kcal/mol

Haø giø thuyeá raøg, $n_s \approx \text{const.}$ (traing thai ðò òg) vaø phain ò ing háø phui hoia hoïc chá xáy ra theo hò ò òng phía trò òù. Trong thò òc teá phui maøg, háø phui hoia hoïc ngò òù chieäu chá xáy ra khi nhieá rñoá beamaè T rño ò òng rñoá maøg baø rñoá phaá ly. Baø giø chung ta coingheá vieá phò òng trình caá baøg khoá lô ò òng rñoá vôi háø phui

$$J_i \delta (1 - \theta) = R_r + R_d = (K_r + K_d) n_{s_0} \theta \quad (2.1.3)$$

ôù rñoù J_i - ðoøg phaá tì ò òù, [mc/cm²s]. ($J_i = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}}$, ôù rñoù p, M, T laø torr, gr, K.

Neá p theo Pa, thì heá soá tyileá baøg $2,63 \cdot 10^{20}$)

R_r - vañ toá phain ò ing háø phui hoia hoïc

R_d - vañ toá giáí háø

n_{s_0} - noing rñoá của cháá háø phui vaá lyù

δ - xaic suaá baø phaá tì ò ò

Ôù rñoù chung ta rño ò ò ò vaø môì giø thuyeá hòp lyù laø háø phui khoá g xáy ra treá ðieñ tích rñoá coinghá háø phui chieáñ (θ). Tò ð(2.1.3) ta coing

$$\theta = \frac{J_i \delta / n_{s_0}}{J_i \delta / n_{s_0} + K_r + K_d} \quad (2.1.4)$$

Ñá a (2.1.4) vaø (2.1.1):

$$R_r = K_r n_{s_0} \theta = \frac{J_i \delta K_r}{J_i \delta / n_{s_0} + K_r + K_d} \quad (2.1.5)$$

Nhờ vậy, hệ số ảnh hưởng chính xác trong phương trình là:

$$S_c = \frac{R_r}{J_i} \quad (2.1.6)$$

Chú ý rằng, S_c phụ thuộc vào J_i và các số liệu vật lý; số phụ thuộc vào vai trò quan trọng của nó với các tài liệu hình của màng CVD.

Trong trường hợp J_i bị biến đổi thì θ bị chi phối bởi phương trình (2.1.5) thì có thể gần (Weinberg, 1991):

$$R_r = \frac{J_i \delta}{1 + \frac{K_d}{K_r}} = J_i \left\{ \frac{\delta}{1 + \frac{v_{od}}{v_{or}} e^{\frac{(E_r - E_d)}{RT_s}}} \right\} = J_i \xi \quad (2.1.7)$$

Phương trình này xác định ξ - xác suất phản ứng hấp phụ phân tử. Nếu lấy số liệu đã cho để xác định R_r với dòng hơi J_i và $\theta \ll 1$ thì $S_c \approx \xi$; ngược lại khi $\theta \rightarrow 1$ thì $S_c < \xi$. Nó là quan trọng, không nên nhầm lẫn giữa hai số hạng này. Nếu với trường hợp khác biệt, khi màng phủ tới một trạng thái thì $\xi = \alpha_c$ - hệ số ảnh hưởng của nó với trường hợp màng phủ khác thì có thể phụ thuộc nhiều trạng thái, giải thích về phản ứng bề mặt trong (2.1.5) và (2.1.7) không phải bao giờ cũng đúng, vì chúng chỉ là các phản ứng nhiều hơn 1.

Nếu dòng R_r phụ thuộc vào các thông số vật lý khi K_r không liên quan với mọi vị trí trên bề mặt và khi T_s không liên quan xảy ra quá trình phân ly hay tái bay hơi của màng. Từ (2.1.7) ta thấy, R_r tăng khi số hạng $\exp\left(\frac{E_r - E_d}{RT_s}\right)$ giảm. Nếu hấp phụ phân tử càng mạnh thì kích hoạt, nhờ đó có thể có thể hình 2.1.1., thì $E_a = E_{ra} - E_{da} > 0$. Nếu E_a đủ lớn thì màng sẽ khô, ngược lại khi tăng T_s sẽ số hạng lũy thừa nhỏ hơn. Mặt khác, nếu hấp phụ phân tử không cần kích hoạt ($E_r < E_d$), nhờ đó có thể có thể hình 2.1.1., thì R_r giảm khi tăng T_s . Trường hợp hấp phụ phân tử cần kích hoạt rất phổ biến trong CVD. Ví dụ màng Si từ khí Silan (SiH_4) với nhiệt độ cao, ngược lại không phải nhiệt độ thấp. Đó là nếu T quá cao thì dòng tái bay hơi J_v ^[1] của Si vượt quá R_r và Si không thể phủ. Dòng phủ thì số liệu của Si nhờ vậy là:

[1] (J_v là dòng tái bay hơi khi T lớn và có thể $J_v = 3,5 \cdot 10^{22} P_v / \sqrt{MT}$, với $P_v = B \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$ với ΔH -

enthalpy. Nó khác với giá trị (R_d) - số liệu xác định bởi các nguyên tử của nó là ở trên bề mặt của hạt pha bám theo nhiệt độ).

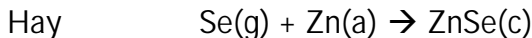
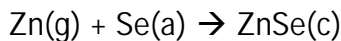
$$J_r = R_r - J_v \quad (2.1.8)$$

Nếu với trở kháng hộp nạp, có tồn tại một khoảng T_s (có thể gọi là T_s) giới hạn kích hoạt phản ứng vào tại bay hơi, chèn trong khoảng T_s rồi môi nhận rồi ở mức năng lượng

Trở kháng hộp ngõ ở lại trên: R_r tăng khi T_s giảm. Nếu là trở kháng hộp nạp thì khi nhận biết vì có nhiều số liệu khác có thể gây nên J_r tăng khi T_s giảm ngay cả trở kháng hộp $J_v \approx 0$, nhờ số liệu mà tăng khi T_s giảm (xem 2.3.6.).

Một trở kháng khác, khi liên kết giới hạn các hạt với chính nó làm nên liên kết giới hạn hạt với bề mặt, thì số liệu mà sẽ phân biệt được năng lượng phản ứng khác. Ví dụ các kim loại phản ứng yếu như Zn và Cd trên bề mặt tinh thể hay trên bề mặt các ion như NaCl hay CaF_2 . Năng lượng kích hoạt E_a của Zn và Cd với các loại phản ứng rất cao, do có một liên kết giới hạn các nguyên tử phản ứng rất cao. Nhờ vậy, nguyên tử ở đó lại ở trạng thái hấp phụ và lý do vì chúng dễ dàng giải hấp, trở lại khi chúng va chạm với các nguyên tử ở hấp phụ khác trên bề mặt các vật chất khác. Khi mà liên kết rất yếu thì có thể xem nó là một kim loại khác thì chúng sẽ có phản ứng bay hơi chỉ ở T_s rất thấp (xem (2.1.8) có thể bỏ qua). Nhờ vậy, tại nhiệt độ T_s rất thấp ví dụ tại nhiệt độ phản ứng rất thấp với Zn và Cd, mà sẽ phản ứng như "vết" trên bề mặt các chất kim loại, rồi tách biệt tích điện của lớp phủ ở môi trường không có các hạt phản ứng. Nhờ đó điện tích trên bề mặt hiện trạng thái, ở đó $R_r \ll J_i \delta$ trong phương trình (2.1.7).

Ngõ ở lại, nếu Zn hấp phụ trên bề mặt của một lớp Se, ở đó Zn liên kết với bề mặt làm nên liên kết với chính nó thì phản ứng hấp phụ hoặc ngược lại sẽ có:



Ở đây, a, c - pha khí, hấp phụ vào ngõ ng tại ở nhiệt độ. Mà sẽ phản ứng, ít có thể xảy ra sai hỏng. Hấp phụ nhanh trên bề mặt khác loại này rồi ở đó được phản ứng rồi nguyên tử ở trong epitaxy.

Bây giờ chúng ta sẽ khảo sát số liệu của bề mặt giới hạn hấp phụ vào giải hấp khi $\theta \ll 1$. Với toán giải hấp, theo (2.1.1) bề mặt:

$$R_d = k_d n_{so} \theta = n_{so} \theta v_d \exp(-E_d/RT_s) \quad (2.1.9)$$

Khi $\theta \ll 1$, thì phương trình (2.1.7) có dạng:

$$R_r = J_i S_c \quad (2.1.10)$$

Từ (2.1.9) và (2.1.10) có thể xác định số phân tử trên 1 cm^2 diện tích của bề mặt:

$$n_{so} \theta v_d^{-1} e^{\frac{-E_d}{RT_s}} = J_i S_c$$

hay: $\theta = J_i S_c v_d^{-1} n_{so}^{-1} e^{\frac{E_d}{RT_s}} \quad (2.1.11)$

Vì một lớp phản ứng ở 293 K có $n_{so} = 5.10^{14} \text{ cm}^{-2}$, nên

$$\theta = 7.10^7 S_c p(MT)^{-1/2} v_d^{-1} e^{\frac{E_d}{RT_s}}$$

óu ròi T_nhiệt ròi khí, T_s_nhiệt ròi bề mặt, p(Torr).

Từ (2.1.12) có thể rút ra 3 nhận xét sau :

a. Phương trình (2.1.12) xác định lưu lượng khí có thể thoát ra từ bề mặt ở nhiệt độ cho trước. Ví dụ khí Xe trên bề mặt Mo có E_d = 8 Kcal/mol; M = 131; v_d⁻¹ ~ 10⁻¹³ sec. Nếu S_c ~ 1 thì θ ~ 0,036 p. Như vậy, trong nhiều kiện áp suất thấp, thì khí thoát ra chỉ một phần nhỏ 10⁻⁷ lớp đơn phân nếu áp suất ~ 10⁻⁶ torr.

b. Nếu E_d lớn hơn, thì cần tăng T_s để khí thoát ra được nhiều hơn. Hiệu ứng này rõ rệt ở các dung môi sạch, ví dụ với ròi kim loại W bằng phương pháp ngưng xung, hay tời kim loại ròi cũ ròi ở nhiệt độ cao bằng cách cao tần trong chân không cao.

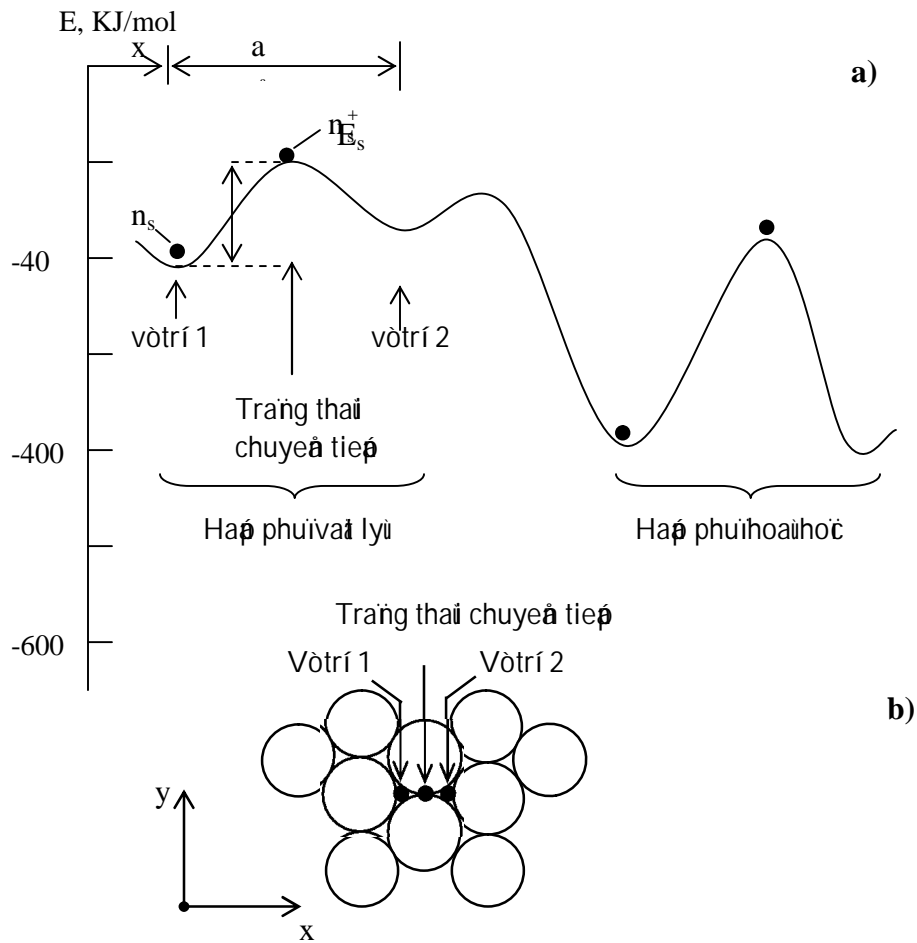
c. Khi nhiệt độ thấp, thì θ trở nên lớn, ngay cả khi E_d nhỏ hơn thì ở góc hợp nhất với lyu. Hiện tượng thoát khí ở nhiệt độ thấp rõ rệt ở các dung môi trong bơm thoát khí ng ng tời

2.2. Sự khuếch tán bề mặt.

Sự khuếch tán bề mặt xảy ra trong môi trường nhiệt độ cao quan trọng của các quá trình bề mặt, vì nó cho phép các hạt thoát ra khỏi bề mặt, tìm kiếm vị trí hoạt động mới, hoặc tìm kiếm vị trí epitaxi.

Bên cạnh những quá trình vận chuyển vật chất - phản ứng - hoặc tạo ròi mới trên bề mặt thì sự khuếch tán bề mặt cũng đóng vai trò quan trọng. Nó liên quan đến việc các nguyên tử hoặc phân tử tìm kiếm vị trí thích hợp để gắn kết với nhau, hoặc tìm kiếm vị trí epitaxi.

Hình 2.1.1 mô tả quá trình thoát khí, nguyên tử hoặc phân tử thoát ra khỏi bề mặt vào môi trường phía ngoài, ngay khi có sự kích thích nhiệt độ cao. Hình 2.2.1a mô tả quá trình khuếch tán bề mặt. Khi các nguyên tử hoặc phân tử tìm kiếm vị trí thích hợp để gắn kết với nhau, hoặc tìm kiếm vị trí epitaxi. Hình 2.2.1b trình bày quá trình thoát khí từ bề mặt trong môi trường nhiệt độ cao. Nguyên tử hoặc phân tử tìm kiếm vị trí thích hợp để gắn kết với nhau, hoặc tìm kiếm vị trí epitaxi. Hình 2.2.1c trình bày quá trình thoát khí từ bề mặt trong môi trường nhiệt độ cao. Nguyên tử hoặc phân tử tìm kiếm vị trí thích hợp để gắn kết với nhau, hoặc tìm kiếm vị trí epitaxi.



Hình 2.2.1: Sự khuếch tán chùm tia

- a) Sơ đồ phân bố của thế năng theo x dọc theo chùm tia
- b) Vị trí hấp phụ trên hình ảnh mạng chùm tia

2.2.1. Vận tốc khuếch tán chùm tia

Hãy xét thông lượng của chất hấp phụ J_s (mc/cm.s) đi ngang qua hàng rào E_s giữa hai vị trí 1 và 2 theo hướng x của hình 2.2.1b. Thông lượng ô nhiễm này có tính trên 1 đơn vị diện tích chùm tia đi qua 1 cm theo hướng x.

Nếu khoảng cách giữa hai vị trí là a , thì vận tốc dịch chuyển ngang qua hàng rào bằng trạng thái chuyển tiếp của pha từ vị trí 1 trên đơn vị diện tích chùm tia bằng:

$$R_s = \frac{J_s}{a} \text{ (cm/cm}^2\text{.s)} \quad (2.2.1)$$

Khi chất hấp phụ là khí 2 chiều trong cân bằng nhiệt, thì có thể áp dụng hàm phân bố Maxwell-Boltzmann cho các pha từ dịch chuyển này. Nhờ vậy, phương trình (2.2.1) có thể viết dưới dạng:

$$R_s = \frac{1}{4} n_s^+ \frac{\bar{c}}{a} = \frac{n_s^+}{a} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \quad (2.2.2)$$

ôu ròi n_s^+ (mc/cm².): năng rủa của chấ b h p phui trong trạng thái chuyê tiếp.

($J_s = \frac{1}{4} n_s^+ \bar{c}$: số phâ tử 3 chie u r p le 1 rôn v diên tích bề m trong 1 sec , khác chut ít với số phâ tử 2 chie u).

Bây giờ hãy tìm ty số $\frac{n_s^+}{n_s}$, ôu ròi n_s - năng rủa của phâ tử tại v trí h p phui

Theo Boltzmann, h p phâ bo của n_i vi h t co m i c na êg l o òng gian r o òn ϵ_i co ða ðng :

$$n_i = C \cdot \exp(-\beta \epsilon_i)$$

ôu ròi C - h ðng số r ò c xac r ònh t o ði ê u ki ê n ch u a h o a t , $\beta = 1/kT$.

Ne á h e c o ði N h t trong th e ð i c h V v o ði na êg l o òng t o a p h a m U th i :

$$N = \sum_{i=1}^m n_i = C \sum_{i=1}^m e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.2.3a)$$

$$U = \sum_{i=1}^m n_i \epsilon_i = C \sum_{i=1}^m \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.2.3b)$$

Ne xac r ònh C, h a y vi ph a ð (2.2.3a) theo dC v a ð ð v o ði N v a ϵ_i k h o a g r o ða :

$$dC \sum_{i=1}^m e^{-\beta \epsilon_i} - d\beta C \sum_{i=1}^m \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = 0$$

hay
$$\frac{dC}{C} = \frac{U}{N} d\beta$$

T o ði C = exp(-U/kT), ôu ròi R = kN - h ðng số k h i . Nh o v a y :

$$N = e^{-\frac{U}{RT}} \sum_{i=1}^m e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.2.3c)$$

N h i l o òng $Z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta \epsilon_i}$ r ò ò c g o i l a ð o a g t r a n g t h a i c u a h e p h a y " h a m p h a ð b o a c u a h e p

Ne á $g_i(\epsilon)$ l a s o ð a n g t h a i t o òng o ðng v o ði m o i m o i c na êg l o òng ϵ_i th i :

$$Z = \sum_{i=1}^m g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.2.4)$$

(g_i th o òng r ò ò c g o i l a ð r o n g k h o a t h o a g k e p). Nh o r a ð b i e t , na êg l o òng t o a p h a m c u a m o i ph a ð t o ði c o i :

$$\epsilon_i = \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_t \quad (2.2.5)$$

Đối với ε_r - năng lượng quay; ε_v - năng lượng dao động; ε_t - năng lượng chuyển động tịnh tiến của phân tử N_2 (2.2.5) và (2.2.3c) ta nhận được:

$$\frac{n_s^+}{n_s} = \frac{Z_a^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (2.2.6)$$

Đối với $Z_r, Z_r^+; Z_v, Z_v^+$ và Z_t, Z_t^+ là tổng trạng thái của chuyển động quay, dao động và chuyển động của phân tử ở vị trí hấp thụ và ở vị trí chuyển tiếp tương ứng; $E_s = (E_{n_s^+} - E_{n_s})$ - thế năng giữa trạng thái hấp thụ (n_s) và trạng thái chuyển tiếp (n_s^+), như được chỉ ra ở hình (2.2.1a). Ở đây chúng ta bỏ qua các trạng thái kích thích riêng lẻ vì chúng xảy ra khi T rất lớn.

Bây giờ hãy tính tỷ số Z_i^+/Z_i (i=r,v,t) về các mức n_s^+ . Từ các lý thuyết về dao động tử suy ra rằng:

a. Khi nhiệt độ T và momen quán tính I nhỏ thì tổng trạng thái Z_r của quay tử với năng lượng $E_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$ có dạng:

$$Z_r^+ = Z_r \approx 3e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 I kT}} + 1 \approx 1$$

b. Tổng trạng thái Z_{vk} của dao động tử điều hòa với năng lượng $E_k = h\nu_k$ có dạng:

$$Z_{vk} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}} \quad (2.2.7)$$

Đối với h - hằng số Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν_k - tần số dao động mode thứ k của phân tử

Thông thường, tần số dao động của liên kết hấp thụ nằm trong vùng hồng ngoại, cỡ $\lambda = 30 \mu\text{m}$, hay số sóng $1/\lambda = 333 \text{ cm}^{-1}$. Như vậy $\nu_k = c/\lambda = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Do vậy nếu $\frac{h\nu_k}{kT} = \frac{4,8 \cdot 10^2}{T^0 \text{K}} > 1$ ($T < 480^0 \text{K}$) thì $Z_v \approx 1$. Thành phần dao động Z_v^+ ở trạng thái chuyển tiếp cũng có thể bỏ qua. Vì vậy, tính Z_v^+ không khác tính Z_v trên và $Z_v^+ \approx Z_v$.

c. Vì mức năng lượng tịnh tiến của phân tử $\left(E_{n_x} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2Ma^2} n_x^2 \right)$ có khoảng cách rất gần nhau và do đó chúng rất gần với mức năng lượng của dao động tử ở nhiệt độ T. Hơn nữa bỏ qua các mức năng lượng

$$Z_t^+ = a \frac{\sqrt{2\pi M kT}}{h} \quad (2.2.8)$$

Nếu chuyển động tịnh tiến của phân tử theo trục x, thì thành phần chuyển động tịnh tiến của phân tử khi chuyển động qua trạng thái chuyển tiếp. Do đó từ (2.2.6) ta có

Nhờ vậy, phương trình (2.2.5) bằng giới hạn gần đúng là:

$$n_s^+ = n_s Z_t^+ e^{-E_s/RT} \quad (2.2.9)$$

Nếu áp dụng (2.2.9) vào (2.2.2) ta nhận được:

$$R_s = n_s \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-E_s/RT} = n_s v_{os} e^{-E_s/RT} = n_s k_s \quad (2.2.10)$$

Nếu biểu thức về vận tốc khuếch tán bề mặt. Trong biểu thức này có chứa hằng số vận tốc Arrhenius $k_s (s^{-1})$ của phản ứng hoá học:

$$k_s = v_{os} e^{-\frac{E_s}{RT}}$$

Nếu với phản ứng bề mặt này, số hạng $kT/h = 1.10^{13} s^{-1}$ với $T = 480^0 K$. Hằng số vận tốc của phản ứng bề mặt là một hằng số "nhảy" rất lớn.

Liên quan tới việc ta nhận được rằng vận tốc trung bình của các phân tử trong khí quyển là v_{os} . Các phân tử trong khí quyển có thể phản ứng với các phân tử khác trong khí quyển hay gọi đơn giản là vậy. Nếu nhiệt độ của khí quyển $kT \gg h\nu_k$, vì khi đó theo (2.2.7), $Z_v \approx kT/h\nu_k$. Do vậy phản ứng giữa các phân tử trong khí quyển thay đổi liên tục, nên ta có thể áp dụng (2.2.5) hay (2.2.10) và đưa về dạng:

$$R_s = n_s v_k e^{-E_s/RT} \quad (2.2.11)$$

Tuy nhiên, không phải bao giờ điều kiện $kT \gg h\nu_k$ cũng đúng. Nếu không thì phương trình (2.2.10) sẽ không đúng, các phân tử trong khí quyển thay đổi liên tục theo hướng x. Giả sử rằng một phân tử phản ứng với một phân tử khác trong khí quyển, thì v_{os} của nó sẽ thay đổi do phản ứng. Nhờ vậy v_{os} của nó sẽ thay đổi rất nhiều lần trong khoảng thời gian nhỏ rất gần với $10^{13} s^{-1}$.

Vận tốc khuếch tán bề mặt cũng thay đổi theo các lý do khác với E_s , như là do sự thay đổi của vận tốc khuếch tán bề mặt (hình 2.2.1a) như là do sự thay đổi của vận tốc khuếch tán bề mặt (hình 2.1.1). E_s như là một hằng số của phản ứng trong khí quyển, có thể thay đổi, liên hệ với vận tốc khuếch tán bề mặt trong khí quyển.

2.2.2. Nội dung của vận tốc khuếch tán

Bằng phương trình ta hãy tìm mối liên hệ giữa vận tốc khuếch tán của phản ứng k_s , trong phương trình (2.2.10) với khoảng cách dịch chuyển của phản ứng trong quá trình phản ứng.

Đôi mắt ta cũng như nhiều mắt cáng trong tinh thể của loa chuyên dùng ngẫu nhiên. Giả sử ở mỗi nguyên tử có \$N_0\$ lần nữa cho gọi \$\vec{\Lambda}_{N_0}\$ là vectơ nối với vị trí ban đầu và vị trí của trung tâm nguyên tử ở thời điểm \$t\$ là vectơ ứng với biên độ nhảy thì là:

Khi đó:

$$\vec{\Lambda}_{N_0} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_{N_0} = \sum_1^{N_0} \vec{r}_i$$

Nếu tìm trung bình của \$|\vec{\Lambda}_{N_0}|\$, hãy bình phương hai vế

$$\begin{aligned} \vec{\Lambda}_{N_0} \cdot \vec{\Lambda}_{N_0} &= \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{N_0} + \\ &+ \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_{N_0} + \\ &+ \vec{r}_3 \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_3 \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_3 \cdot \vec{r}_{N_0} + \\ &+ \dots + \\ &+ \vec{r}_{N_0} \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_{N_0} \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_{N_0} \cdot \vec{r}_{N_0} \end{aligned}$$

Như vậy,

$$\begin{aligned} \vec{\Lambda}_{N_0} \cdot \vec{\Lambda}_{N_0} &= \sum_{i=1}^{N_0} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{N_0-1} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{N_0-2} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+2} + \dots \\ \vec{\Lambda}_{N_0} \cdot \vec{\Lambda}_{N_0} &= \sum_{i=1}^{N_0} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i + 2 \sum_{j=1}^{N_0-1} \sum_{i=1}^{N_0-j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} \end{aligned}$$

Gọi \$\theta_{i,i+j}\$ là góc giữa 2 vectơ \$\vec{r}_i\$ và \$\vec{r}_{i+j}\$ thì:

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} = |\vec{r}_i| |\vec{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$$

Nếu xem rằng, trong mạng tinh thể mỗi \$|\vec{r}_i|\$ đều bằng khoảng cách gần nhất giữa hai vị trí 1 và 2 trên hình (2.2.1), tức là \$a\$, thì:

$$\Lambda_{N_0}^2 = N_0 a^2 \left(1 + \frac{2}{N_0} \sum_{j=1}^{N_0-1} \sum_{i=1}^{N_0-j} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

Nếu bình phương của số biên độ nhảy rồi lấy trung bình, nó không phụ thuộc vào biên độ nhảy trung bình thì xác suất của hai biên độ nhảy ngược chiều nhau theo mỗi bình phương là giống nhau, do đó số hạng thứ 2 trong ngoặc tròn của biểu thức nhận rồi bằng 0. Từ đó ta có biểu thức:

$$\Lambda = \Lambda_{N_0} = a \sqrt{N_0} = a \sqrt{K_s t} \quad (2.2.12)$$

Đôi mắt - thông tin về nguyên tử ở thời điểm \$N_0\$ biên độ nhảy.

Nếu hình dung tốc độ phân tử của một chất lỏng, nhiệt độ $T = 960^{\circ}\text{K}$, vận tốc $v_{os} = kT/h = 2.10^{13} \text{ s}^{-1}$. Nếu nguyên tử hấp phụ và ly thì E_s thấp, cỡ 20kJ/mol . Do vậy $k_s = 1,6.10^{12} \text{ s}^{-1}$. Thời gian sống của phân tử $\approx 1 \text{ sec}$, thì $\Lambda \approx 380 \mu\text{m}$, tốc độ khuếch tán tại Λ rất lớn so với kích thước mạng mỏng. Ngược lại với hấp phụ hoặc, E_s cỡ 200 kJ/mol nên $k_s = 2,6.10^2 \text{ s}^{-1}$ do vậy $\Lambda = 4,8 \text{ nm}$, tốc độ khuếch tán chậm cỡ 10 lần kích thước nguyên tử. Để đánh giá, Λ biến đổi rất lớn với điều kiện bề mặt.

Chúng ta coi quy tắc chọn $t = 1$ trong ví dụ này, nhờ nó sẽ giúp chúng ta hiểu rõ hơn về điều kiện hấp phụ. Hai chế độ khác nhau tách biệt :

- a. t là thời gian giữa hai hấp phụ và bỏ ra t là thời gian rời bề mặt mỗi lần phân tử tiếp theo.
- b. t là thời gian mà phân tử hấp phụ giữa hai hấp phụ nhiều hơn bỏ ra.

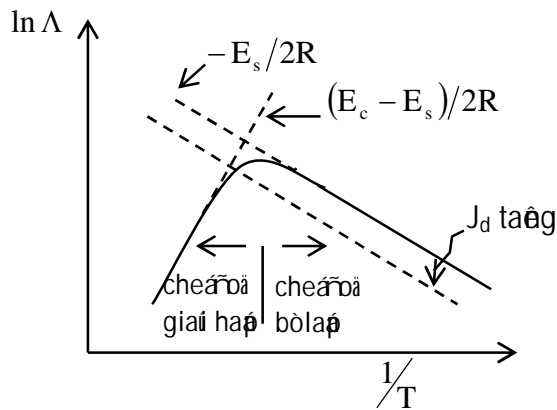
Như vậy với trường hợp a:

$$t = \frac{n_0}{J_r} \quad (2.2.13)$$

ô nhiễm n_0 - vận tốc hấp phụ cm^2 . J_r - dòng hạt hấp phụ $\text{mc/cm}^2.\text{s}$. Như a (2.2.13), (2.2.10) và (2.2.12) chúng ta có

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_0}{J_r}} e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (2.2.14)$$

Như vậy, Λ tăng theo T với T . Tính chất rõ ràng hiện rõ với đồ thị $\ln \Lambda$ theo $1/T$ (hình 2.2.2)



Hình 2.2.2. Tính chất của độ dài khuếch tán bề mặt, Λ theo nhiệt độ T

b. Ngược lại, khi T rất lớn bề mặt tại bay hơi trở nên, thì hạt khuếch tán sẽ giải hấp nhiều hơn tốc độ khi chúng bám lại. Khi vậy t là thời gian sống của hạt hấp phụ. Nếu hình giải nói một cách rõ ràng, ta cần khảo sát trường hợp hạt giải hấp ưu tiên tại hấp phụ hoặc. Trong trường hợp này :

$$t = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{v_{oc}} e^{E_c/RT} \quad (2.2.15)$$

Ở đây chúng ta sẽ đi tìm các ký hiệu trạng thái hấp phụ hoặc trên hình (2.1.1). Nếu biểu thức này và K_s (2.2.10) vào (2.2.12) ta có

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os}}{v_{oc}}} e^{\frac{(E_c - E_s)}{2RT}} \quad (2.2.16)$$

Vì rằng $(E_c - E_s)$ luôn luôn dương, nên biểu thức của phương trình Arrhenius trong trường hợp hấp phụ luôn dương như là một chỉ số trên hình (2.2.2). Cần chú ý rằng, các giá trị của Λ luôn luôn với T lúc bề mặt tại-bay hơi của màng. Chúng ta sẽ thấy sau này (mức 2.5) rằng Λ đại số của các phản ứng, như là phản ứng hóa học trong tinh thể nóng. Do vậy thì các nghiên cứu tìm thấy các giá trị của màng cao nhất cũng tại các tại-bay hơi.

Trên cơ sở khảo sát chuyển động của các phân tử hấp phụ riêng lẻ, chúng ta có thể rút ra một số kết quả khác tại bề mặt. Nó là một là một số lượng quan hệ lý thuyết truy cập vào nhiệt độ là một số khác tại bề mặt có thể biểu diễn dưới dạng phương trình truy cập:

$$J_s = -D \frac{dn_s}{dx} \quad (2.2.17)$$

J_s và dn_s là một đại lượng theo đơn vị diện tích bề mặt: $mc/cm.s$ và mc/cm^2 là một đơn vị. D cũng có đơn vị cm^2/s như trong trường hợp hấp phụ khác tại bề mặt. Trong trường hợp hấp phụ khác tại bề mặt tích:

$$D = \frac{1}{4} \bar{c} l$$

Trong trường hợp hấp phụ khác tại bề mặt chúng ta cũng là một số khác nhau của các số khác nhau là một số khác với phương trình (2.2.2). Khoảng thời gian từ đó trung bình là một đại lượng khác nhau a , có thể tính trung bình \bar{c} sẽ là $K_s a$. Từ đó:

$$D = \frac{1}{4} K_s a^2 \quad (2.2.19)$$

vào

$$\Lambda = a \sqrt{K_s t} = 2 \sqrt{D t}$$

Dùng phương trình (2.2.10) và với K_s , chúng ta có thể biểu diễn D theo dạng Arrhenius:

$$D = \frac{1}{4} v_{os} a^2 e^{-E_s/RT} \quad (2.2.21)$$

D thì cũng liên quan đến các giá trị là một số khác thì các nghiên cứu về số khác tại bề mặt của các hấp phụ trong lúc này Λ là một là một số khác liên quan đến quá trình phản ứng màng mỏng.

2.2.3. Nguyên lý Boltzmann

Hệ số $(Z_r^+ Z_v^+ Z_t^+ / Z_r Z_v Z_t)$ trong phương trình (2.2.5) có thể định theo quan hệ nhiệt động lực học hoặc mô tả thực tế ra, rồi là hệ thức quan trọng toàn tại đó ba số phân tử trong hoai hoặc nào, và đây là giả thiết khai triển với trị độ hợp khuếch tán bề mặt.

Nếu với hệ cân bằng, giá trị thế hóa học μ của tất cả các thành phần đều bằng nhau. Như vậy, nếu với phân tử kích hoạt khuếch tán, $\mu = \mu^+$ và từ (1.2.13) ta có:

$$\ln\left(\frac{p^+}{p}\right) = \ln\left(\frac{n_s^+}{n_s}\right) = -\frac{(\mu^{0+} - \mu^0)}{RT} = -\frac{\Delta Z^0}{RT} \quad (2.2.21)$$

Trong trường hợp này, chúng ta đã dùng rãnh luồn khí lý tưởng để ước lượng p và n_s . Năng lượng của chúng ta rãnh ngược năng lượng tự do Gibbs của phân tử trong trạng thái 1 mol tại áp suất chuẩn là ΔZ^0 .

Khi cân bằng, vận tốc phân tử thuận bằng vận tốc phân tử nghịch và nếu với phân tử bay ngược nhau [1] này, chúng ta có:

$$R_s = R_{-s} \text{ hay } n_s K_s = n_s^+ K_{-s} \quad (2.2.23)$$

Ở đây n_s ký hiệu phân tử nghịch từ trạng thái chuyển tiếp quay về và trí hai phía 1 trạng thái hình (2.2.1a). Từ (2.2.23) cho ta xác định hằng số cân bằng:

$$K = \frac{K_s}{K_{-s}} = \frac{n_s^+}{n_s} = e^{-\frac{\Delta Z^0}{RT}} \quad (2.2.24)$$

Dùng định nghĩa năng lượng tự do Gibbs: $Z = U + pV - TS$, chúng ta có thể viết:

$$\Delta Z^0 = \Delta U^0 + p^0 \Delta V^0 - T \Delta S^0 \quad (2.2.25)$$

So sánh thì ở đây có vẻ phải là ở cao hơn ra ở năng lượng E_s . So sánh thì ở đây có thể coi qua nếu với phân tử pha ngược ngược lại. Nếu a và (2.2.25) và (2.2.24) ta có:

$$\frac{n_s^+}{n_s} = e^{-\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (2.2.26)$$

So sánh (2.2.26) với (2.2.6) chỉ cần thay,

$$\Delta S^0 = R \ln \left\{ \frac{Z_r^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} \right\} \quad (2.2.27)$$

Kết quả này từ phương trình với biểu thức biểu diễn mô tả hệ thống entropy với xác suất trạng thái trong nhiệt động học.

$$S = k \ln \Omega \quad (2.2.28)$$

[1] Phân tử hoai hoặc bay ngược có vận tốc phân tử của nó sẽ tỷ lệ với mật độ của nó của phân tử.

điều kiện -hằng số Boltzmann; Ω - số trạng thái lỏng tử. Theo biểu thức này, entropy của hệ sẽ tỷ lệ với \ln của số trạng thái vi mô của hệ.

Hệ thức (2.2.28) rồi đặt gọi là nguyên lý Boltzmann. (Trên đây là mô hình Boltzmann cổ điển hệ thống). Entropy S nhỏ vậy, không cần coi như mọi tính chất nội tại của hệ lỏng thì là nhiệt động học. Thật vậy, khi $T = 0^0K$ hệ ở một trạng thái năng lượng thấp nhất vì $\Omega = 1$ nên $S = 0$.

2.3. Nhiệt động học của sợi tạo màng

2.3.1. Sức căng bề mặt và áp suất bề mặt

Nhiệt động lực học của các hiện tượng bề mặt là một nội dung của nhiệt động học Gibbs nghiên cứu về các hệ. Ở đây xem xét lớp bề mặt là một "pha bề mặt" mới, khác với pha thể tích của hệ. Các phân tử ở bề mặt có thể chuyển động trong giới hạn kích thước pha bề mặt. Khi nhiệt độ cho phép ta dùng mô hình trình toán của số bậc tự do của phân tử ở pha bề mặt. Các hạt nằm trên bề mặt trong tinh thể đều kết nối với các hạt xung quanh, còn các hạt nằm trên bề mặt ngoài của tinh thể - không thể kết nối với mọi phía: bề mặt ngoài của hệ là một năng lượng nội tại của hệ lỏng là một năng lượng bề mặt.

Năng lượng bề mặt ngoài của hệ xem xét ở các liên kết bề mặt của hệ mới. Khi hệ lỏng suy rộng từ một diện tích bề mặt Σ là σ . Khi đó công ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$) làm tăng bề mặt của một diện tích $d\Sigma$, theo (1.11) bằng:

$$\delta W = dF_{\Sigma} = - Y dx = \sigma d\Sigma$$

điều kiện σ rồi đặt gọi là sức căng bề mặt của hệ 2 pha (Năng lượng bề mặt của hệ 1 rắn và pha lỏng của hệ (dyn/cm)), hay năng lượng nội tại của hệ tạo ra một đơn vị bề mặt:

$$\sigma = \frac{dF_{\Sigma}}{d\Sigma} \quad (2.3.1)$$

Năng lượng bề mặt ngoài của hệ tạo ra một đơn vị bề mặt:

$$U_{\Sigma} = F_{\Sigma} - T \frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial T} \quad \text{vì } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V}$$

hay
$$U_{\Sigma} = \sigma \Sigma - T \Sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} = \Sigma \left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (2.3.2)$$

Hãy khảo sát điều kiện cân bằng trong hệ gồm hai pha rồi đặt các điều kiện cân bằng. Chúng ta sẽ biết khi cân bằng nhiệt động của hệ, điều kiện cân bằng của hai pha có cùng một giá trị của:

$$T' = T''; \quad p' = p''; \quad \mu' = \mu'' \quad (2.3.3)$$

Có thể chứng minh rõ rệt rằng, nếu tính thực hiện tổng bề mặt thì điều kiện cân bằng hai pha cũng là

$$T' = T''; \quad \mu' = \mu''$$

Cơ áp suất trong hai pha, do bề giới phân biệt của chúng có tính lồi của số đo cân bằng bề mặt, nên cân bằng sẽ xảy ra với áp suất khác nhau. Hãy tìm điều kiện cân bằng rõ rệt trong hệ lỏng (') và hơi (''), xuất phát từ điều kiện năng lượng tổng từ đó có thể thấy khi $T, V = \text{const.}$

Năng lượng tổng của hệ gồm cả lỏng, hơi và bề mặt pha cách giới phân biệt chúng, khi T và μ của hai pha giống nhau, theo (1.11) bằng:

$$dF = -p'dV' - p''dV'' + \sigma d\Sigma \quad (2.3.4)$$

Khi cân bằng, theo (2.3.26), $dF = 0$:

$$\sigma d\Sigma - p'dV' - p''dV'' = 0$$

Vì rằng $V' + V'' = V = \text{const.}$, thì:

$$p' = p'' + \sigma \frac{d\Sigma}{dV'} \quad (2.3.5)$$

Nhã lượng $d\Sigma/dV'$ là tổng của bề mặt pha cách 2 pha.

Trong trường hợp hộp mặt cầu:

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}$$

(r rõ rệt tính là đường, nếu rõ rệt của bề mặt hình cầu và pha (')). Trong trường hợp hộp mặt trụ

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

ở rõ rệt r_1 và r_2 - những bán kính chủ yếu của rõ rệt của bề mặt

Nhờ vậy, khi cân bằng giới phân biệt lỏng hình cầu (') với hơi (') thì hệ thức giới phân biệt áp suất p' trong giới và áp suất p'' trong hơi có dạng:

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r} \quad (2.3.6)$$

Từ đó thấy rằng, trên bề mặt pha cách 2 pha (giới-hơi) có tồn tại số đo rõ rệt bề mặt áp suất bằng $2\sigma/r$. Nhã lượng $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ hay $\frac{2\sigma}{r}$ rõ rệt gọi là áp suất bề mặt hay áp suất Laplace.

Trong trường hợp hộp mặt phẳng ($r \rightarrow \infty$), áp suất bề mặt bằng không và điều kiện cân bằng có thể trùng với điều kiện không tính hiệu ứng bề mặt

$$p' = p''$$

Do tầm quan trọng của số đo năng lượng σ liên quan tới lý thuyết màng mỏng, chúng ta hãy nghiên cứu về bản chất của nó. Từ công thức (2.3.1), số đo năng lượng σ có thể xem như năng lượng trung bình của một đơn vị diện tích. Xuất phát từ định nghĩa này, có thể đưa ra một loại thí nghiệm để đo trực tiếp giá trị của σ . Ví dụ Faraday năm 1857 đã chứng minh rằng, khi Au bốc hơi thì nhiệt độ của nó tăng lên rất nhanh của lõi của bề mặt. So sánh bề mặt của nó với ngoài lõi của bề mặt có thể xác định số đo năng lượng σ . Tuy nhiên thí nghiệm rất khó thực hiện với chính xác cao là rất khó. Đây là một công việc rất khó khăn.

Theo định nghĩa, σ là năng lượng trung bình của một đơn vị diện tích bề mặt của tinh thể để tách một đơn vị diện tích khỏi bề mặt. Cho nên chúng ta có thể viết

$$\sigma = E_{ik} \left(\frac{Z_s}{Z} \right) N_s$$

ở đây E_{ik} - năng lượng liên kết trung bình; Z_s/Z - số liên kết trung bình của bề mặt (trên một nguyên tử bề mặt) do tách tinh thể N_s - một nguyên tử mà từ đó khối lượng trung bình hình ($E_{ik} \approx 3eV$; $Z_s/Z \approx 0,25$; $N_s \approx 10^{15}$ $ng\ddot{u}/cm^2$) ta nhận được $\sigma \approx 1200$ erg/cm^2 . Các giá trị của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn được cho trong bảng phụ lục (hình) và phần ảnh hưởng của năng lượng liên kết E_{ik} .

Nếu phân loại theo vật liệu, thì kim loại có σ cao hơn σ của các oxide, hợp chất halogen kiềm, sulfide và vật liệu hữu cơ. Cao nhất thì ở kim loại chuyển tiếp; thấp nhất thì ở kim loại kiềm, kim loại hoạt động, khí trơ. Nếu với các chất hữu cơ, $\sigma < 100$ erg/cm^2 . Năng lượng bề mặt giảm rất ít với nhiệt độ $d\sigma/dT \approx -0.05$ $erg/cm^2 \cdot ^\circ C$. ($1J/m^2 = 10^3$ erg/cm^2).

2.3.2. Định cân bằng của tinh thể Nỗnh lý Wulff

Khi các bề mặt tinh thể với hình dạng thay đổi của mình, thì áp suất trong tinh thể trong môi trường bao quanh nó do bề mặt khác nhau, nên khoảng cách nhau và chúng liên hệ với nhau bằng biểu thức (2.3.6). Hệ thức này được xác định theo học Nga Wulff đưa ra năm 1895. Công thức (2.3.6), định lý Wulff đã được xác lập nên xuất phát từ điều kiện cân bằng tổng quát của hệ với $T, V = const.$:

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0 \quad (2.3.7)$$

Hãy khảo sát cân bằng tinh thể (pha rắn) với môi trường lỏng chính nó bao quanh (pha lỏng). Dùng (1.36) có thể xác định điều kiện cân bằng của hệ 2 pha này có thể viết ảnh hưởng của bề mặt khác nhau.

Vì pha năng lượng trung bình của hệ

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sum_i \sigma_i d\Sigma_i \quad (2.3.8)$$

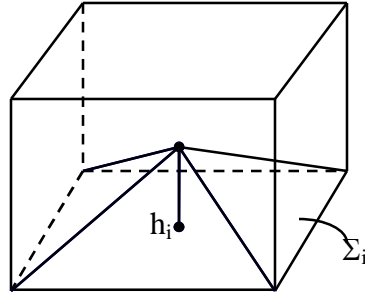
ở đây Σ_i - diện tích của mặt tinh thể thứ i ; σ_i - năng lượng bề mặt ngoài của nó. Khi cân bằng:

$$\sum_i \sigma_i d\Sigma_i - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = 0$$

vì $V_1 + V_2 = V = const.$, nên:

$$\sum_i \sigma_i d\Sigma_i - (p_1 - p_2) dV_1 = 0 \quad (2.3.9)$$

Hãy xem thể tích của tinh thể trong tổng các thể tích hình tháp nhỏ được xây dựng trên các mặt Σ_i và hình của chúng nhỏ đi từ tâm của tinh thể (hình 2.3.1) (h_i - chiều cao của hình tháp nhỏ i)



Hình 2.3.1

Rõ ràng rằng:

$$V_1 = \frac{1}{3} \sum_i \Sigma_i h_i$$

và

$$dV_1 = \frac{1}{3} \sum_i (\Sigma_i dh_i + h_i d\Sigma_i) \quad (2.3.10)$$

Mặt khác, trong gần đúng bậc 2, biến đổi thể tích dV_1 bằng số đo chuyển biến của Σ_i trên số biến đổi chiều cao dh_i :

$$dV_1 = \sum_i \Sigma_i dh_i \quad (2.3.11)$$

So sánh giữa (2.3.10) và (2.3.11) ta có

$$\sum_i \Sigma_i dh_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i d\Sigma_i$$

Do vậy

$$dV_1 = \sum_i \Sigma_i dh_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i d\Sigma_i \quad (2.3.12)$$

Nếu (2.3.12) và (2.3.9) ta có

$$\sum_i \left[\sigma_i - \frac{1}{2} (p_1 - p_2) h_i \right] d\Sigma_i = 0 \quad (2.3.13)$$

Vì $d\Sigma_i$ là độc lập, nên từ (2.3.13) ta nhận được điều kiện cân bằng cô học:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma_i}{h_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.3.14)$$

Điều kiện này cũng tương ứng với (2.3.6) và nó có thể gọi là áp suất ma của tinh thể Wulff.

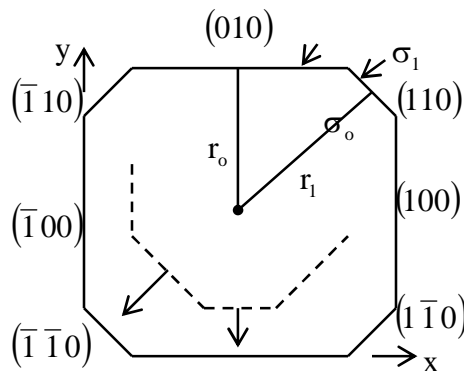
Hiện tại $p_1 - p_2$ trên các các mặt tinh thể khác nhau, nếu khác thì tinh thể có thể riêng biệt. Từ điều kiện (2.3.14) thấy rằng, dạng của bề mặt tinh thể ở các trục khác nhau bởi hệ thức:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_n}{h_n} = \text{const.} = W \quad (2.3.15)$$

hay $h_1 : h_2 : h_3 : \dots : h_n = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \dots : \sigma_n$

Như là định lý Wulff: khi các bề mặt, mặt tinh thể cách xa tâm của nó trên khoảng cách tỷ lệ với năng lượng bề mặt của nó

Nếu minh họa định lý trên, ta hãy khảo sát vị trí của hình học theo trục z, trục z giao với mặt đáy (hình 2.3.2)



Hình 2.3.2

Như vậy vị trí của tinh thể σ_1 trên mặt $\{110\}$ lớn hơn 20% so với σ_0 trên mặt $\{010\}$, vì $r_1 = 1,2 r_0$. Như vậy mặt có σ thấp nhất là mặt $\{110\}$ và các trục tinh thể khác nhau ở các trục khác nhau trên bảng 2.3.1.

Bảng 2.3.1:

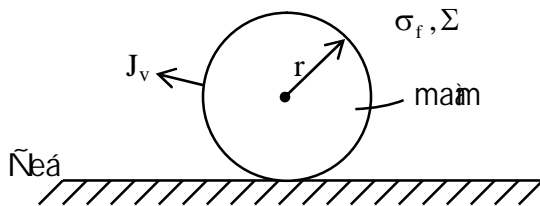
Cấu trúc	Ví dụ	Mặt σ thấp
Lập phương tâm khối (bcc)	Cr, Fe	$\{110\}$
Lập phương tâm mặt (fcc)	Au, Al	$\{111\}$
Lục giác bó chặt (hcp)	Zn, Mg	$\{0001\}$
Kim cương	Si, Ge	$\{111\}$
Zinc blende	GaAs, ZnSe	$\{110\}$
Fluoride	MgF ₂ , CaF ₂	$\{111\}$
Rock salt	NaCl, PbTe	$\{100\}$

Với những mặt $\sigma_i/h_i > W$, thì chúng sẽ bay hơi hay nóng chảy, còn với $\sigma_i/h_i < W$ thì những mặt này sẽ tăng trưởng. Vấn đề tăng trưởng u_i của tinh thể (khi gần các bề mặt) theo hình học trục z giao với mặt tinh thể sẽ tỷ lệ với σ_i của mặt đó

$$u_i = \frac{h_i}{t}; h_i = \frac{\sigma_i}{W} \text{ và } u_i \sim \sigma_i \quad (2.3.15a)$$

2.3.3. Vai trò của sức căng bề mặt khi thành lập pha mới. Mầm đồng thể (Homogeneous nucleation)

Theo lý thuyết nhiệt động lực học, sự chuyển pha của một vật chất từ một trạng thái sang một trạng thái khác sẽ xảy ra ngay khi hệ có một công tạo mầm đủ để thắng sức cản do sức căng bề mặt gây ra. Khi công tạo mầm đủ để thắng sức cản do sức căng bề mặt gây ra thì công tạo mầm sẽ thắng sức cản do sức căng bề mặt gây ra và sự chuyển pha sẽ xảy ra. Ngược lại, nếu công tạo mầm không đủ để thắng sức cản do sức căng bề mặt gây ra thì công tạo mầm sẽ không thắng sức cản do sức căng bề mặt gây ra và sự chuyển pha sẽ không xảy ra. Nguyên nhân của sự khác biệt này là do sự khác biệt về năng lượng bề mặt của các pha. Sự thay đổi năng lượng bề mặt của các pha phụ thuộc vào diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các pha. Khi diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các pha tăng lên, năng lượng bề mặt của các pha cũng tăng lên. Vì vậy, để sự chuyển pha xảy ra, công tạo mầm phải đủ để thắng năng lượng bề mặt của các pha. Với giới hạn của $F_{\Sigma} \sim r^2$ sẽ tăng nhanh hơn sự giảm $F_V \sim r^3$ (hình 2.3.3). Vì vậy, nhiệt độ tăng và độ lớn của công tạo mầm sẽ tăng nhanh hơn sự giảm của công tạo mầm. Sự kết thúc của quá trình chuyển pha sẽ xảy ra khi công tạo mầm đủ để thắng năng lượng bề mặt của các pha.



Hình 2.3.3: Giới hạn năng lượng của mầm trên bề mặt "thâm ướt".

Chúng ta hãy tính r_k của mầm, để đó chính là bán kính của giọt trong môi trường. Trong trường hợp tổng quát:

$$Z = F + Yx$$

$$\Delta F = \Delta Z - \Delta(Yx)$$

Trong trường hợp này ($Y = -\sigma_f$, $x = \Sigma$) sẽ biểu diễn năng lượng tổng cộng của hệ khi thành lập giọt bằng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sigma_f \Sigma \quad (2.3.16)$$

ở đây μ_v - thế hóa học pha lỏng (hôi); μ_c - thế hóa học pha rắn (giọt); N - số hạt trong pha rắn; σ_f - sức căng bề mặt của pha rắn; Σ - diện tích bề mặt pha rắn.

Nếu bỏ qua N và để diện tích qua bán kính giọt:

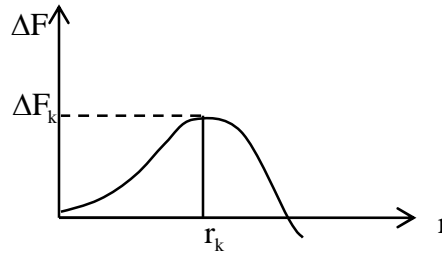
$$\Sigma = 4\pi r^2; \quad N = \frac{4\pi r^3}{3v_c}$$

điều kiện - thể tích của mỗi hạt pha môi. Như vậy:

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3}(\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \quad (2.3.17)$$

Từ điều kiện này suy ra rằng, có thể có hai trường hợp xảy ra: $\mu_c > \mu_v$ và $\mu_c < \mu_v$.
 Trường hợp thứ nhất ($\mu_c > \mu_v$) là trường hợp bình thường. Số lượng hiện giới lỏng trong hạt (hay bọt trong chất lỏng) với mỗi kích thước r đều dẫn đến sự tăng ΔF . Vì vậy, sẽ không thể tạo ra pha môi, và quan trọng nhất là không thể tạo ra bọt. Trường hợp thứ hai ($\mu_c < \mu_v$), pha môi (kích thước lớn) là bền vững. Tuy nhiên từ (2.3.17) thấy rằng vẫn tồn tại ΔF tăng rồi lại giảm (hình 2.3.4).

Hình 2.3.4



Nếu điều kiện của ΔF ứng với bán kính tối hạn r_k của màng. Nếu màng chỉ có bán kính nhỏ hơn thì nó chỉ có thể tồn tại nhờ sự giảm thích ứng của màng để tạo ra. Mỗi khi màng có bán kính nhỏ hơn r_k , màng sẽ bền vững, sẽ tồn tại tiếp tục trạng thái bền vững vì khi này năng lượng là một hàm giảm.

Kích thước r_k thỏa mãn điều kiện:

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0$$

hay
$$r_k = \frac{2\sigma_f v_c}{(\mu_v - \mu_c)} \quad (2.3.18)$$

Nếu hai pha hơi-giọt cân bằng, thì $\mu_c = \mu_v$ và khi đó tại áp suất bão hòa p_v của môi. Nếu p của hơi tăng hơn p_v , thì μ_v sẽ tăng tới ứng với (1.2.13). Do đó

$$\mu_c - \mu_v = KT \ln \frac{p}{p_v} = KT \ln \frac{J_c}{J_v} \quad (2.3.19)$$

điều kiện J_c và J_v - dòng hạt ngưng tụ và bay hơi từ ứng dụng.

Từ (2.3.18) thấy rằng, bán kính tối hạn của màng tỷ lệ với số lượng các phân tử ngoài. Số lượng $(\mu_c - \mu_v)$ là điều kiện cân bằng tổng thể, hơi quá bão hòa hoặc lỏng (hiệu số áp suất lớn), thì bán kính tối hạn r_k càng nhỏ.

Caic trị ông hóp chuyêa pha loaĩ mõi khac cuõg xay ra tõ ông tõ i chấ loing soa caic boĩ khí laõ hõ õg maãm; số ikeấ tinh-vi tinh theấ caic maãm. Nhõ ng vai tro maãm trong nhõ õg trị ông hóp trea coõ coĩ theấ hõ õg haĩ vaĩ chấ laĩ

Nĩ a (2.3.18) vaõ (2.3.17) rõng thõ số i ù ùng (2.3.19) ta nhaĩ rĩ õc:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{KT}{\rho_c} \ln \frac{p}{p_v} \right]^2} \quad (2.3.20)$$

Nõa lõn ΔF_k chĩn laõ õg caĩ thĩa rẽ hẽ taõ maãm tõi haĩ. Tõ õõ vea sau khoãg caĩ theaĩ coãg tõ õng õ vaõ nĩ õ, ngõ õc laĩ hẽ coõ toaĩ naõg lõ õng (dõ õi ãng nhĩa keấ tinh).

So saĩnh (2.3.18) vaõ (2.3.20) ta nhaĩ rĩ õc:

$$\Delta F_k = \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k \quad (2.3.21)$$

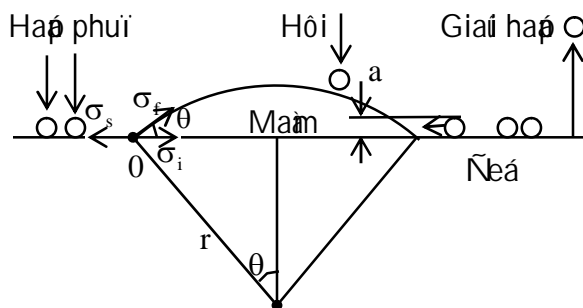
õĩ rõĩ Σ_k - ãĩn tích bea maẽ cuĩ maãm tõi haĩ. Nhõ vaĩ, muõa taõ maãm tõi haĩ phaĩ caĩ naõg lõ õng baõg 1/3 naõg lõ õng bea maẽ maãm. Nõĩ caĩc khac yeấ toaĩ theấ tích ΔF_v (soã haĩng thõ ùn haĩ trong (2.3.17)) chẽ rũ ù buõ cho 2/3 naõg lõ õng bea maẽ phaĩ coõ laĩ phaĩ rĩ õc sinh ra do nguyẽa nhaĩ khac. Nguyẽa nhaĩ ã naõg chĩn laõ số i theaĩ giaĩng naõg lõ õng. Ôõ rãa phaĩ naõg lõ õng taõg theaĩ do hĩa tõ õng theaĩ giaĩng coĩ trõ soã baõg hoã lõn hõn ΔF_k , thõ õõ rãa seã ãõ ra maãm coĩ kĩc thõ õc tõi haĩ. Nhõ vaĩ, số i xua hĩa caĩc maãm coĩ kĩc h thõ õc tõi haĩ phaĩ tuaĩ thea rĩnh luaĩ thoãg kea

2.3.4. Sõi taõ maãm ãõ theấ (Heterogeneous nucleation)

Õõ muĩc trõ õc, chũng ta rĩa khac saĩ maũ rĩn giaĩn rĩa võĩ maãm rõng theaĩ cuĩ pha ngõ ng tũĩ tũõ pha hõĩ quaĩ baõ hoãõ xem nhõ maãm xua hĩa hĩa trong loãg pha hõĩ. Maẽ ãõ maãm rõng theaĩ gãp, nhõ ng thõ õ õg xay ra trong mõi vaõ hẽ phaĩ òĩng CVD, õõ rõĩ hõĩ quaĩ baõ hoãõ caõ rĩa mõi c nhõ mõi a "tuyẽa" rĩa ãõ rĩa

Taõ maãm ãõ theấ ãõ õõg hóp phaõ bĩa cuĩ số i chuyẽa pha. ãõ theấ ãõ rĩa laõ bea maẽ rĩa

Maãm ãõ theấ xua hĩa hĩa trea bea maẽ rĩa phaĩ phuĩ thuõc vaõ số i c caõg bea maẽ σ_s và s c c ng b m t tiếp giãp maãm - rĩa σ_i . Nẽa caĩ rĩnh vai tro cuĩ chũng, haõy giaĩ rĩnh maãm coĩ ãĩng choĩm caũ, nhõ rĩ õc chõĩng toĩ trea hĩnh (2.3.5).



Hĩnh 2.3.5

Cho \$r\$ là bán kính cong của chỏm cầu, \$\theta\$ là góc tiếp xúc giữa màng với bề mặt rãnh. Chúng ta coi rãnh ở một số bất kỳ tính hình học của màng như sau:

Theo diện tích của màng:

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

Diện tích tiếp xúc giữa màng với rãnh

$$\Sigma_i = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

Diện tích tiếp xúc giữa màng với môi:

$$\Sigma_f = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

Từ công thức (2.3.16), biểu thức năng lượng là tổng tử đạo của hệ có dạng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sum_k \sigma_m \Sigma_m \quad (2.3.22)$$

Ở đây \$\sum_k \sigma_m \Sigma_m\$ - năng lượng liên kết bao gồm năng lượng tổng hao hụt ở ra bề mặt \$\Sigma_f\$ và ở

biểu thức năng lượng là tổng khi diện tích \$\Sigma_i\$ trở nên bề mặt pha chia giữa pha môi và rãnh. Cho nên:

$$\sum_k \sigma_m \Sigma_m = \sigma_f \Sigma_f + (\sigma_i - \sigma_s) \Sigma_i \quad (2.3.23)$$

$$N = \frac{V}{v_c} - \text{so sánh trong pha môi.}$$

Vị trí của các vectơ \$\vec{\epsilon}_i, \vec{\epsilon}_f, \vec{\epsilon}_s\$ như ở các trục hình (2.3.5). Do các bề mặt có góc giữa các trục pha nằm ngang, là tại rãnh \$O\$ tiếp xúc giữa 3 pha như ở biểu diễn bởi phương trình Young:

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_f \cos \theta \quad (2.3.24)$$

Thay các trị số vào (2.3.22), ta có:

$$\begin{aligned} \Delta F_\Sigma &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_f - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \sigma_f \\ &= \pi r^2 \sigma_f (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \end{aligned} \quad (2.3.25)$$

và

$$\Delta F_V = (\mu_c - \mu_v) \frac{V}{v_c} = (\mu_c - \mu_v) \frac{\pi r^3}{3 v_c} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

Từ đó

$$\Delta F = \left\{ \frac{4\pi}{3} (\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \right\} f(\theta)$$

điều kiện

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

So sánh kết quả nhân với (2.3.27) với (2.3.17) ta thấy, chúng khác nhau ở hệ số $f(\theta)$. Ở đây với mọi giá trị θ , $f(\theta)$ đồng công phụ thuộc của ΔF vào bán kính r cũng có dạng rùng nhô trên hình (2.3.4). $f(\theta)$ đồng công r qua điểm có r tại tổng ứng với bán kính r_k (2.3.18) Thay (2.3.18) vào (2.3.27) ta nhân với đồng công của r để tạo thành công thức tối ưu:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} f(\theta) \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{kT}{v_c} \ln \frac{P}{P_v} \right]^2} \quad (2.3.29)$$

hay:

$$\Delta F_k = f(\theta) \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k \quad (2.3.29a)$$

điều kiện Σ_k - diện tích của màng có bán kính tối ưu.

Từ biểu thức (2.3.29) ta thấy, ΔF_k phụ thuộc vào góc θ , mà giá trị của nó $f(\theta)$ xác định bởi biểu thức (2.3.24).

Hãy khảo sát những trường hợp giới hạn sau:

Khi $\theta = 180^\circ$. (hình 2.3.3). Nếu không bỏ ta $f(\theta) = 1$, do đó công tạo màng (2.3.29) trong trường hợp này chính bằng công tạo màng rỗng theo (2.3.21). Theo (2.3.24) trong trường hợp này:

$$\sigma_s + \sigma_f = \sigma_i \quad (2.3.30)$$

Khi $\theta = 0^\circ$. Nếu bỏ ta $f(\theta) = 0$, do đó công tạo màng (2.3.29) bằng 0. Theo (2.3.24), trong trường hợp này:

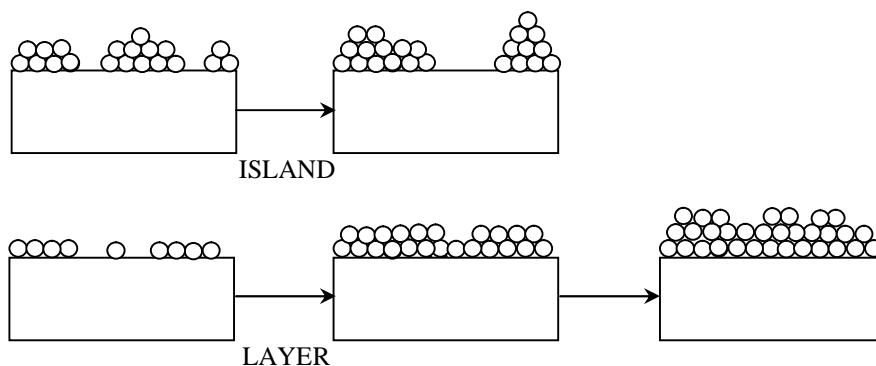
$$\sigma_f + \sigma_i = \sigma_s \quad (2.3.31)$$

Những trường hợp lý tưởng.

2.3.5. Các mode tăng trưởng màng:

2.3.5.1 Các mode cơ bản của sự tăng trưởng màng:

Phương trình Young (2.3.53) sẽ cho ta phân biệt và hiểu rõ hơn về 3 mode tăng trưởng nhô nhô chỉ trong hình (2.3.6)



Hình 2.3.6 : Hình ảnh modes cơ bản của sóng truyền trong màng

Với tần số góc $\omega > \frac{\pi}{2}$, do đó

$$\sigma_s < \sigma_i + \sigma_f \quad (2.3.32)$$

Từ (2.3.32) suy ra rằng, nếu σ_i nhỏ thì tần số góc ω xảy ra khi $\sigma_s < \sigma_f$. Điều này giải thích tại sao màng phủ kim loại có khuynh hướng tạo ra các lớp mỏng của các vật liệu ceramic hoặc bán dẫn.

Với tần số góc thấp, lớp phủ "tinh thể" nếu $0 < \omega < \frac{\pi}{2}$, do đó

$$\sigma_s \geq \sigma_i + \sigma_f \quad (2.3.33)$$

Như vậy, vật liệu màng mỏng là một lớp mỏng của vật liệu có tần số góc cao. Trường hợp này là một trường hợp của "epitaxy - tầng chất", tức là lớp tiếp giáp giữa màng và bề mặt chất nền, $\sigma_i = 0$. Quá trình, tần số góc S - K (Stranski - Krastanov), rất nhiều ít ra cũng phải có

$$\sigma_s > \sigma_i + \sigma_f \quad (2.3.34)$$

Như vậy, màng mỏng truyền theo lớp. Sau khi thành lập 5 - 6 lớp thì màng sẽ chuyển từ trạng thái hai chiều sang ba chiều. Có thể có chế độ truyền S - K, nhưng mỗi chế độ này xuất phát từ khuynh hướng tổ chức lại của màng mỏng là một chiều (2.3.34), màng sẽ truyền 2D, nhưng sẽ không khớp màng sẽ tích tụ thành lớp mỏng (2.8.3). Màng mỏng dày thì năng lượng tích tụ trong màng lớn. Số lượng năng lượng tích tụ ở các bề mặt và pha của (2.3.32). Khi năng lượng lớn rất nhiều thì màng sẽ chuyển sang 3D.

2.3.5.2 Những hình thái học của lớp biến dạng:

Từ đây chúng ta có thể suy ra rằng, năng lượng của các điện tử (tức là) của các điện tử:

$$F_s = \frac{1}{2} Y \epsilon^2 \quad (2.3.35)$$

Ở đây Y là modul đàn hồi và là hằng số của môi trường, số ϵ trên mặt tiếp giáp giữa màng và đế là số biến dạng không khớp mạng f , tức là biến dạng $f = [a_0(s) - a_0(f)] / a_0(f)$, ở đây a_0 là hằng số mạng của màng (f) và đế (s). Như sẽ thấy ở mục sau, đây là ứng dụng quan trọng trong epitaxy. Bây giờ chúng ta hãy khảo sát vấn đề màng tối hạn, mặt đây là bề mặt màng phẳng sẽ có ứng dụng rất nhiều. Nếu chúng ta cần tính khoảng cách giữa các nguyên tử hoặc các nguyên tử của các nguyên tử theo Wessels [1], năng lượng từ đó sẽ biến đổi rất khi thay đổi màng ó rất bản chất (khoảng cách giữa các nguyên tử) trên lớp epitaxy rằng ứng dụng, biến dạng của các nguyên tử h bằng:

$$\Delta F = \frac{2\pi r^3}{3} \Delta F_v + \pi r^2 \sigma + \Delta F_s \pi r^2 \quad (2.3.36)$$

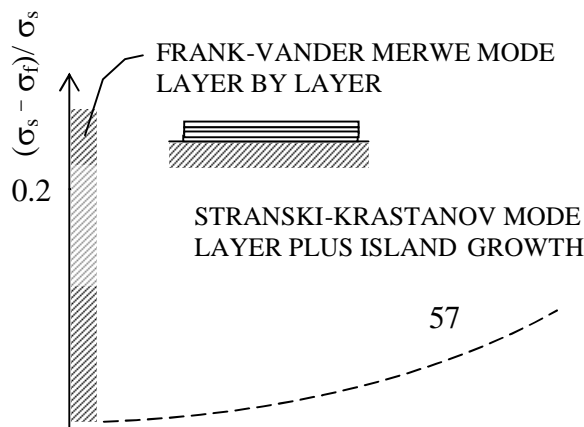
Chú ý rằng, ΔF_v là năng lượng từ đó trong rôn và thể tích của ó rất, σ là năng lượng từ đó bề mặt tiếp giáp, còn ΔF_s là năng lượng từ đó biến dạng từ ứng dụng giữa ó rất và lớp epitaxy. Nếu chúng ta có số biến dạng năng lượng của các điện tử sau khi thay đổi ó rất $\left(\frac{1}{2} Y \epsilon^2 h\right)$ và từ đó khi thay đổi ó rất $\left(\frac{1}{2} Y f^2 h\right)$. Do vậy $\Delta F = \frac{1}{2} (\epsilon^2 - f^2) Y h$, ở đây ϵ là số biến dạng không khớp trong màng ở biến dạng, πr^2 là diện tích bề mặt của các điện tử biến dạng. Như từ đó kia, bán kính màng tối hạn r_k tức là các nguyên tử từ điều kiện $\frac{d\Delta F}{dr} = 0$. Từ đó

$$r_k = - \frac{\left[\sigma - \frac{1}{2} (\epsilon^2 - f^2) Y h \right]}{\Delta F_v} \quad (2.3.37)$$

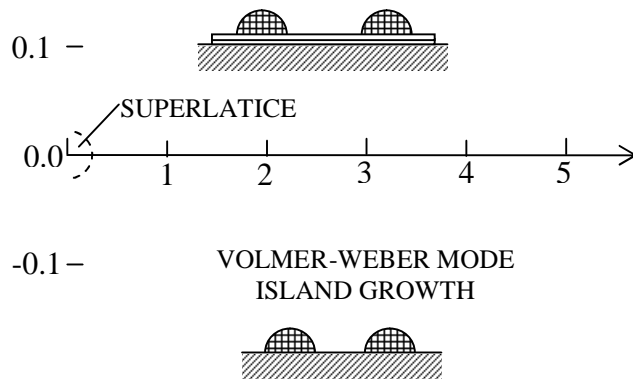
Trong giới hạn $r_k = 0$, các điện tử của các điện tử có hình thái ó rất có ứng dụng (ứng dụng Stranski - Krastanov) là

$$h_k = \frac{2\sigma}{(\epsilon^2 - f^2) Y} \quad (2.3.38)$$

Hệ thức này có nghĩa là $h_k \sim f^{-2}$. Nếu với InGaAs trên GaAs, Wessels giải thích rằng, h_k (cm). $f^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$ sau khi thay thế các số hạng của nó một cách gần đúng. Khi $h_k \cdot f^2 > 1,8 \cdot 10^{-10}$ thì sẽ chuyển từ ứng dụng 2D sang 3D.



Hình 2.3.7. Các miền ổn định của 3 modes tăng trưởng màng theo chiều tăng năng lượng bề mặt giữa màng và đế (trục đứng) và số không khớp mạng (trục ngang).



Bây giờ chúng ta coi thể tích của toả hòn hình (2.3.7), ôi rồi rã pha â biểu roosi iainh hõ òng của $W = \frac{(\sigma_s - \sigma_f)}{\sigma_s}$ vaof leâ 3 dạng taêg trõ òng khác nhau. Tõ (2.3.32) suy ra raêg, khi $\sigma_f > \sigma_s$ thì taêg trõ òng óa rão troi hõn. Nh ng kho ng t ng tr ng rõo rõ òc môi roing khi coi theân sỏ i khoâng khõp maing. Taêg trõ òng theo lõp chæ coi khaunaêg khi $W > 0$. Tuy nhiê, rieu lam ngai c nhiê la cõ chea taêg trõ òng rõo coi thea toan tai vói moit luõng khoâng khõp nhõu Giõ ã hai dạng taêg trõ òng óa rão vada êg trõ òng theo lõp la taêg trõ òng S - K.

2.3.6 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc lắng đọng lên quá trình tạo mầm:

Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ lắng đọng R (ngũ $\mu\text{cm}^2.\text{s}$) là một thông số ảnh hưởng rất lớn lên quá trình phun màng. Hãy tính nhiệt độ hiệu ứng của chúng lên 2 rão lõ òng cõ ban r_k vaof ΔF_k . Vieã lai phõ òng trình (2.3.18) rão vói ban kính tối hảo r_k :

$$r_k = -\frac{2\sigma_f}{(\mu_c - \mu_v)/v_c} = -\frac{2\sigma_f}{\Delta F_v} \quad (2.3.39)$$

ôu rõo ΔF_k - naêg lõ òng tõi do của nguyê tõi trong 1 rõn vò thea tich. Neã giai thieã raêg, vaia toã bay hõi caâ baêg tõi maia tai nhiê rão rãeã P_e tã leã vói áp suaã P_v , coã P_e tã leã vói áp suaã quaibaõ hoã P, thì tõi (2.3.19), ΔF_k coidaing:

$$\Delta F_v = -\frac{kT}{v_c} \ln \frac{P}{P_v} = -\frac{kT}{v_c} \ln \left(\frac{P_e}{P_e} \right) \quad (2.3.40)$$

Vi phaã trõ cõ tiep (2.3.39) theo T, ta nhaia rõ òc:

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial T} \right)_{P_e} = 2 \frac{\left\{ \sigma_f \frac{\partial \Delta F_v}{\partial T} - \Delta F_v \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \right\}}{(\Delta F_v)^2} \quad (2.3.41)$$

Với các giá trị như hình: $\sigma_f \approx 10^3 \text{ erg/cm}^2$; $\partial\sigma_f/\partial T \approx -0,05 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{K}$; $\partial\Delta F_V/\partial T \approx \Delta S_{\text{ph}}$; $\approx 8.10^7 \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{K}$; $|\Delta F_V| \ll 1,6.10^{11} \text{ erg/cm}^3$ (khi hàng rào màng tồn tại) thì:

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (2.3.42)$$

Vì phải trở về tiếp (2.3.29) theo T, ta nhận được:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial T}\right)_R = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_f^2}{(\Delta F_V)^3} \left\{ 3 \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \Delta F_V - 2\sigma_f \frac{\partial \Delta F_k}{\partial T} \right\} f(\theta)$$

Vì rằng,

$$\left| 2\sigma_f \frac{\partial \Delta F_k}{\partial T} \right| > \left| 3 \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \Delta F_V \right| \text{ và } \Delta F_V < 0, \text{ nên:}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (2.3.43)$$

Vì phải (2.3.39) theo R theo "qui tắc dây xích":

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial R}\right)_T = \left(\frac{\partial r_k}{\partial \Delta F_V}\right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta F_V}{\partial R}\right) = \left(-\frac{r_k}{\Delta F_V}\right) \cdot \left(-\frac{kT}{v_c R}\right) \quad (2.3.44)$$

Vì $\Delta F_V < 0$, nên

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial T}\right)_R < 0 \quad (2.3.45)$$

Công chứng minh từ ông từ ý ta có:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial R}\right)_T < 0 \quad (2.3.46)$$

Boá rằng việc này vì nhận được trên cho ta tìm các hiệu ứng thông quan sát trong quá trình phủ màng. Từ (2.3.42) suy ra rằng, khi nhiệt độ tăng, thì kích thước r_k của màng tối ưu giảm. Các trục tọa độ giảm dần, tính trung bình, sẽ có dạng như sau: khi nhiệt độ tăng, hàng rào của nó tồn tại ở nhiệt độ cao, trái lại nó sẽ giảm ở nhiệt độ thấp. Hơn nữa, mà nó kích thước tối ưu N^* phụ thuộc ΔF_k theo hàng rào nên số màng tối ưu sẽ giảm dần theo nhiệt độ. Như vậy, màng liên tục cần thông gian phủ là hỗn môi xuất hiện ở nhiệt độ cao. Từ (2.3.45) để dễ dàng thấy rằng, ta vẽ vào đồ thị phủ màng thì nó như hình. Do ΔF_k cũng giảm, nên tạo màng với vận tốc R cao sẽ dẫn cho màng liên tục ở nhiệt độ thấp.

Nếu chúng ta kết hợp đồng thời cho r_k và ΔF_k cùng lớn thì sẽ dẫn đến vi tính thể tích, hoặc ngay cả thay lập rỗng tính thể tích với nhiệt độ cao và vận tốc

phủ thấp. Ngộ ôi lại, nhiệt độ rất thấp và vận tốc phủ cao thì sẽ thành lập màng rất tinh thể

Những tóm tắt có tính hệ thống dưới đây là những kết quả nghiên cứu thực nghiệm về các quá trình cấu trúc của các màng mỏng Cu trên nền (111) NaCl. Những kết quả này được trình bày trong bài báo về cấu trúc của màng Cu trên nền (111) NaCl. Những kết quả này được trình bày trong bài báo về cấu trúc của màng Cu trên nền (111) NaCl. Những kết quả này được trình bày trong bài báo về cấu trúc của màng Cu trên nền (111) NaCl.

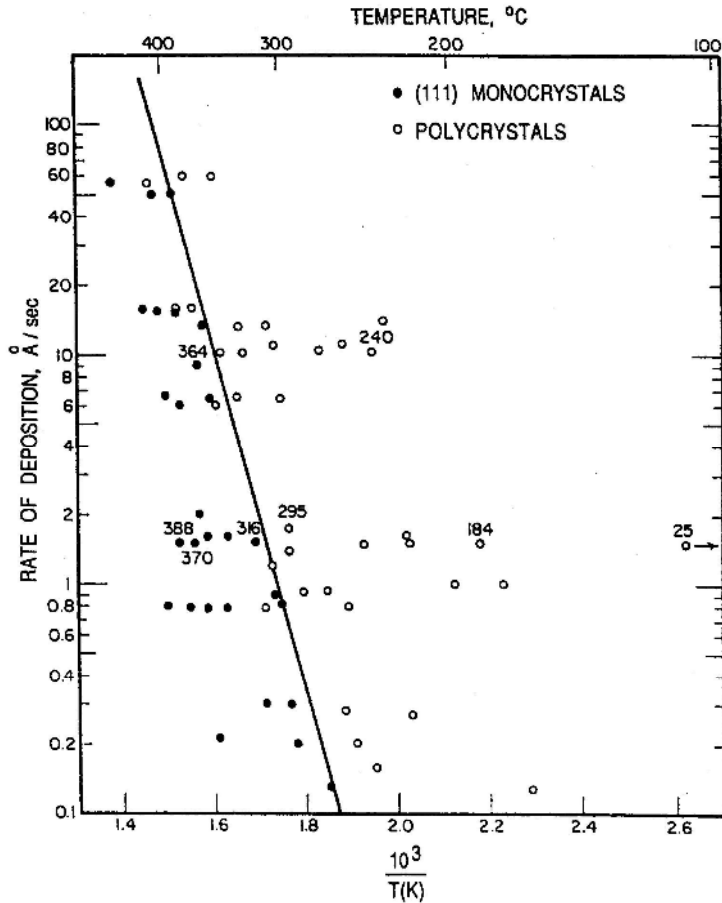
Từ những kết quả này, chúng ta có thể rút ra các nguyên nhân thành lập cấu trúc của màng mỏng Cu như sau: 1. Nhiệt độ rất cao; 2. Vận tốc phủ cao; 3. Vận tốc phủ thấp; 4. Lớp nền kết tinh rất tốt; 5. Năng lượng bề mặt của vật liệu phủ cao; 6. Năng lượng bề mặt của vật liệu nền thấp. Những kết quả này được trình bày trong bài báo về cấu trúc của màng Cu trên nền (111) NaCl.

$$r_k = -2 \frac{\sigma_f}{\Delta F_v}; \quad \text{với } \Delta F_v = -\frac{kT}{v_c} \ln\left(\frac{P}{P_v}\right). \text{ Giả sử } v_c$$

$v_c \approx 20 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3; \sigma_f \approx 10^3 \text{ erg/cm}^2; P = 10^{-3} \text{ torr}$. Khi đó

$$r_k = \frac{-2 \cdot 10^3}{-1,38 \cdot 10^{16} \cdot (300/20 \cdot 10^{24}) \ln(10^{-3}/10^{-10})} \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Màng mỏng có kích thước rất nhỏ và nguyên nhân là do những khuyết tật trong miền liên tục nhỏ sẽ có các mặt ngoài và bán kính màng phải lớn hơn nhiều. Trong thời kỳ đầu của quá trình phát triển, những khuyết tật này sẽ có các mặt ngoài và bán kính màng phải lớn hơn nhiều. Trong thời kỳ đầu của quá trình phát triển, những khuyết tật này sẽ có các mặt ngoài và bán kính màng phải lớn hơn nhiều.



Hình 2.3.8: Sôi phôi thuộc vi cấu trúc của mạng Cu trên mặt (111) của nêiNaCl.

2.3.7 Ảnh hưởng của hạt nhân tích lên quá trình ngưng tụ :

Neá một giọt trong hoi kiến rĩ òc một hạt riên tích h, thì nó baẽ riâu taẽg, ngay cái một giọt raãn hoi và khoãg nhĩ õg chã trong hoi qua baĩ hoã (μ_c < μ_b) mà õõ trong hoi chĩ a riã riã baĩ hoã (μ_c > μ_b) .

Thĩ cĩ vãy, giãisĩ i giọt bãn kính r kiến rĩ òc ion coi riên tích e và bãn kính h a. Khi cã baẽg ion rĩ òc tãp trung vàõ tãn của giọt. Neá giọt rĩ òc baẽ riâu taẽg, thì riẽu riõsẽ lãm giãm naẽg lĩ õng tĩ òdo của riẽn trĩ õõg, do riõ lãm giãm theã hieã riõng .

Tĩ õng tĩ i(2.3.17), biẽã thĩ cĩ ΔF khi thaõh lãp xung quanh ion của giọt cũõ ãng :

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3\epsilon_c} (\mu_c - \mu_v) + 4\pi\sigma r^2 + \Delta F_e \quad (2.3.47)$$

õĩ riõ, i ΔF_e - biẽã riõ ã naẽg lĩ õng tĩ òdo của riẽn trĩ õõg khi thaõh lãp giọt riẽn tích (μ_c - theã hoã hĩc của giọt). Nó baẽg hieã soã giĩ ã naẽg lĩ õng của trĩ õõg taõ neã bõĩ ion õũ tãn giọt và ã naẽg lĩ õng của trĩ õõg ion tĩ òdo :

$$\Delta F_c = \frac{\epsilon}{8\pi a} \int_a^r E_1^2 dV - \frac{1}{8\pi a} \int_a^r E^2 dV$$

$$= \frac{e^2}{2} \int_a^r \frac{dr}{\epsilon r^2} - \frac{e^2}{2} \int_a^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{2\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \quad (2.3.48)$$

Ở đây \$E_1\$ là cường độ điện trường trong giới, \$E\$ là cường độ điện trường ngoài giới, \$\epsilon\$ là hằng số điện môi của giới.

Như vậy,

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3v_c} (\mu_c - \mu_v) + 4\pi\sigma r^2 + \frac{e^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right) \quad (2.3.49)$$

Số hạng cuối cùng trong (2.3.49) là năng lượng liên kết của các ion trong giới (phần tử 2). Cho nên, khi giới tăng \$\Delta F\$ sẽ giảm do số ion của các liên kết và ngược lại khi khoảng cách liên kết thì giới sẽ thay đổi với kích thước của các ion \$\mu_c > \mu_v\$. Các bài giảng về giới này sẽ được trình bày trong chương tiếp theo, khi \$r\$ tăng sẽ làm giảm \$\Delta F\$, và như vậy sẽ có xu hướng tăng ra.

Hiện tại ông tôi tôi đang trong cuốn Wilson về các hạt ion hoạt động: ion trên bề mặt sẽ có xu hướng tăng lên số ion trên bề mặt chúng, và ông tôi sẽ có một số thay đổi về các hạt.

2.3.8 Lý thuyết hình dạng cân bằng Gills - Curic -Wulff.

Sau khi nhúng mẫu vào chất lỏng, hay hòa với kích thước tối thiểu, chúng sẽ dần dần thay đổi hình dạng. Sự phát triển của mẫu tối thiểu là quá trình tự nhiên vì nó sẽ làm giảm năng lượng tổng của hệ. Khi nghiên cứu sự phát triển của chúng ta sẽ giải thích rằng, mẫu có dạng cầu hoặc hình cầu. Đó là vì mỗi hạt sẽ có năng lượng bề mặt.

Vì mẫu có các tinh thể các mặt giới hạn giới là với pha giới chung quanh phải là nhúng mẫu nguyên tử \$(hkl)\$ xác định và hình dạng thực tế của tinh thể sẽ là phải là hình đa diện tổng hợp với các mặt tinh thể của mình.

Theo nguyên lý Gibbs - Cubic -Wulff, trong trạng thái cân bằng giới là tinh thể và môi trường xung quanh, tinh thể phải có hình dạng sao cho tổng năng lượng tổng của nó là nhỏ nhất:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i (hkl) F_i (hkl) = \min$$

Ở đây \$\sigma_i\$ và \$F_i\$ là năng lượng bề mặt và diện tích của bề mặt giới hạn \$i\$, chúng phụ thuộc vào các số \$(hkl)\$.

Vấn đề trọng tâm của màn hình nhiễu xạ theo vấn đề chuyển đổi của bề mặt nhiễu xạ theo phương góc với trục z (2.3.15a) thấy rằng, u_i của mặt (hkl) tỷ lệ thuận với mặt σ_i . Năng lượng riêng bề mặt σ_i của mặt nguyên tử (hkl) phụ thuộc vào mặt nhiễu xạ hoặc của nội tại mặt nhiễu xạ trên bề mặt màng: mặt nhiễu xạ càng lớn thì năng lượng riêng bề mặt càng nhỏ. Như vậy, nhiễu xạ mặt giới hạn của tinh thể càng lớn càng nhỏ nhiễu xạ nguyên tử vì có mặt nhiễu xạ hoặc cao nhất, vì chúng có vấn đề u_i thấp nhất. Mặt nhiễu xạ hoặc L(hkl) là trục tỷ lệ nghịch với diện tích mặt lưới S. (S của mặt màng là phần bề mặt nhiễu xạ giới hạn bởi các nút lân cận nhau trong mặt màng :

$$L(hkl) = S^{-1}(hkl)$$

Nếu với các tinh thể lập phương, L(hkl) có thể xác định qua hằng số mạng a_0 , thể tích ô cơ sở u_0 và hằng số mặt (hkl) :

$$L(hkl) = \frac{a_0}{u_0 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sim \frac{1}{S(hkl)}$$

giá trị của $(h^2 + k^2 + l^2)$ đối với các mạng lập phương nhiễu xạ trình bày trên bảng (2.2.3). Nếu tinh thể có mạng lập phương kiểu nguyên thủy, mặt nhiễu xạ hoặc cao nhất là (100) và giảm dần theo thứ tự (100), (110), (111), (210), ... Hình (2.3.2a) nêu số giá trị thích vì sao các tinh thể thuộc hệ lập phương kiểu nguyên thủy thì có dạng khối lập phương : nếu bạn nhìn màn nhiễu xạ giới hạn bởi các mặt {110} và {100}, trong quá trình lớn lên, mặt {110} do có mặt nhiễu xạ hoặc thấp hơn nên vấn đề chuyển đổi u_i lớn hơn, kết quả là mặt {110} sẽ bị mặt {100} định hướng nhiễu xạ giới hạn bởi các mặt {100}, là mặt nhiễu xạ hoặc lớn nhất.

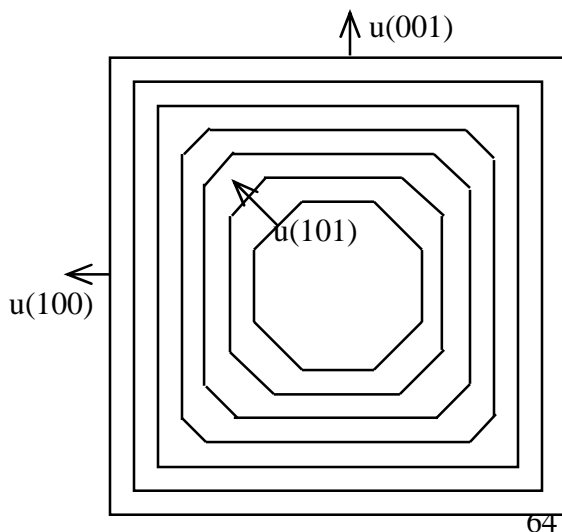
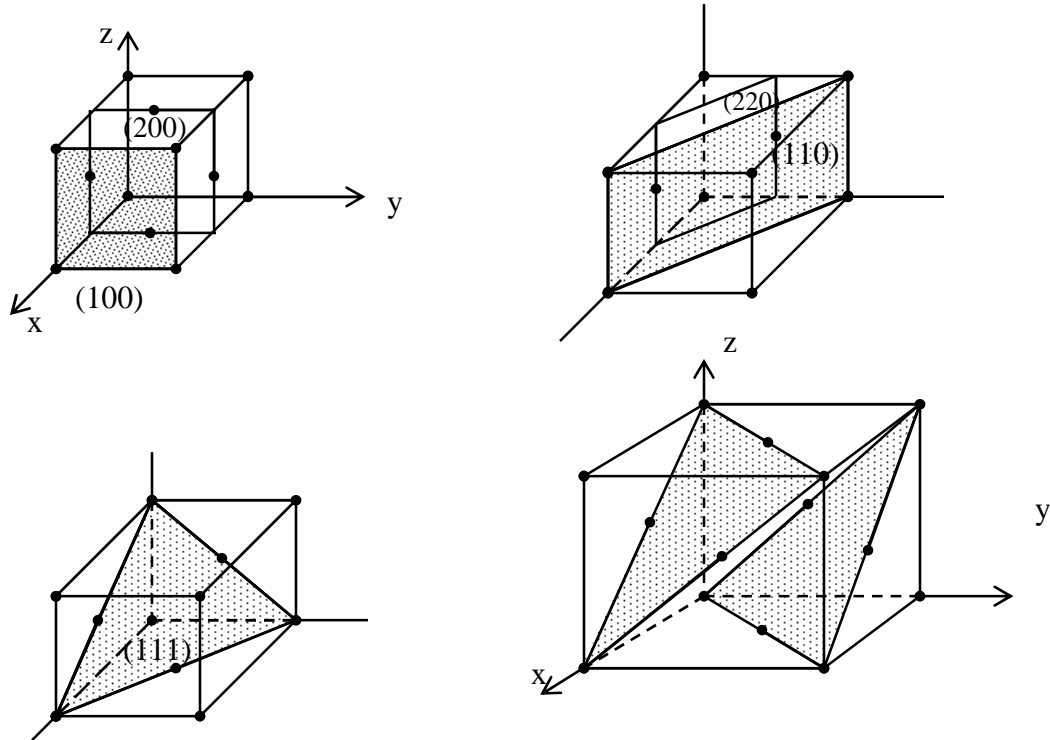
Bảng (2.3.2) : Ký hiệu $S^2 = (h^2 + k^2 + l^2)$

Simple Cubic SC	hkl	100	110	111	210	211	221	310	311
	S^2	1	2	3	5	6	9	10	11
Face-Centered Cubic FCC	hkl	200	220	111	420	422	442	620	311
	S^2	4	8	3	20	24	36	40	11
Body Centered	hkl	200	110	222	420	211	442	310	622

Nhân thêm nhu sách vật lý màng mỏng của bạn, xin liên hệ : thanhnam1910_2006@yahoo.com

	S^2	4	2	12	20	6	36	10	44
--	-------	---	---	----	----	---	----	----	----

Ví dụ mặt số của FCC :



Hình 2.3.2a: Sơ đồ giải thích dạng hình học của tinh thể thuộc hệ lập phương kiểu nguyên thủy

Nhấn với hai mạng thông gặp lại phổ thông tam giác (FCC) và phổ thông tam giác (BCC), mặt hình học giảm theo thứ tự:

FCC : (111); (100); (110); (311); (331); ...

BCC : (110); (100); (211); (310); (111); ...

Do đó các mặt ngoài của chúng thông là $\{111\}$ (mạng FCC), mặt $\{110\}$ (mạng BCC) và mặt $\{100\}$.

Kết quả này rất có ích cho hợp thể

2.4. Quá trình nóng chảy của sợi tăng trưởng mầm.

2.4.1. Vấn đề tạo mầm.

Ở các phần trước chúng ta đã nghiên cứu về điều kiện xác định quá trình tạo mầm. Nếu nghiên cứu về quá trình tăng trưởng mầm, chúng ta cần phải biết vấn đề tạo mầm.

Vấn đề tạo mầm là số lượng mầm thực tế tạo ra trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích.

Điều kiện cần thiết để mầm tăng trưởng là mầm phải có kích thước tối thiểu. Như vậy, vấn đề tạo mầm thực tế phải liên quan đến mặt tích cực của kích thước tối thiểu N^* trên một đơn vị diện tích. Tuy nhiên, mức độ mầm tối thiểu không đơn giản là một giá trị cố định, mà phải có một lớp mầm nguyên tử bám dính lên nó. Do đó, cần có liên quan với vấn đề nguyên tử kết thúc với mầm ω trên diện tích tối thiểu A^* . Vì vậy:

$$N^* = N^* A^* \omega \text{ mầm/cm}^2 \text{s} \quad (2.4.1)$$

Như trên đã nói, ΔF_k trong (2.3.20) là năng lượng bề mặt của sợi tăng trưởng, tổng hợp của năng lượng bề mặt của phần tăng trưởng. Như vậy, tích phân tổng hợp phải thu được lại vào trong mầm cuối cùng xem như phần tăng trưởng.

Vì vậy, có thể dùng phổ thông (2.2.26) để tính N^* :

$$\frac{n_s^+}{n_s} = \frac{N^*}{n_s} = e^{-\frac{\Delta Z_m^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta Z_k}{RT}} \quad (2.4.2)$$

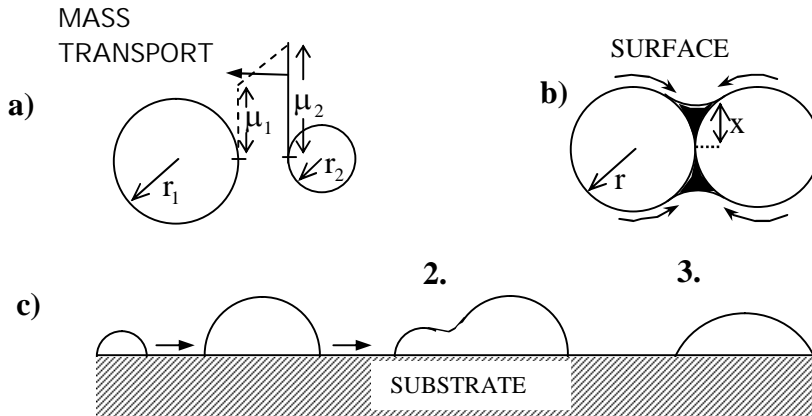
Chú ý rằng, Z_m^0 là năng lượng mol của mầm thực tế không phải mol của nguyên tử hay phân tử và do đó chúng ta nhận rằng tổng hợp của ΔZ_k là cho một mầm, thỏa mãn (2.3.20).

Nhà lý luận về sự tạo mầm có thể coi trên một đơn vị diện tích.

Gọi n_a là số hạt bám thu trên một đơn vị diện tích. Số lượng tích của vấn đề hội tụ vào

$\left(\frac{1}{4} n \bar{v}\right)$ với thời gian sống τ_s của nó:

gradient nồng độ của adatom trên bề mặt là 2 hạt nhỏ trên hình (2.4.1a). Sự khuếch tán của các adatom riêng lẻ từ các bề mặt tới các đảo nhỏ hơn, cho các đảo nhỏ hòa tan vào bề mặt.



Hình 2.4.1: Sự kết tụ các đảo do

- a) Ostwald ripening,
- b) Sự dung kết,
- c) Sự di chuyển bề mặt.

Như vậy có thể thấy rằng không cần thiết các đảo phải tiếp xúc nhau. Trong một dãy nhiều đảo, rộng hoặc của hệ lạp học tập, những "ripen" sẽ thiết lập sự phân bố kích thước đảo ổn định trạng thái cân bằng, chúng biến đổi theo thời gian. Quá trình Ostwald ripening không bao giờ đạt đến các cân bằng khi mà các đảo đang tồn tại, vì sự phân bố của kích thước vì tính bất ổn định của phân bố cân bằng lý thuyết nói chung không quan sát được.

2.4.2.2 Sự dung kết

Dung kết xảy ra khi các đảo khi tiếp xúc. Có thể chia nó thành hai trường hợp (2.4.2), đầu tiên là sự kết tụ theo thời gian xảy ra giữa các hạt. Nếu tiếp xúc các cầu nhỏ từ các đảo nhỏ hơn tới các đảo lớn hơn (hình 2.4.2a), và sau đó các cầu nhỏ biến mất dần theo thời gian các nguyên tử từ các đảo nhỏ chuyển vào bề mặt trong miền (hình 2.4.2b). Trong giai đoạn kết thúc, kích thước của các đảo giảm dần theo thời gian của miền trên bề mặt, vì khoảng cách trung bình giữa các đảo của các đảo giảm (hình 2.4.2c). Loại này của kết tụ với quá trình dung kết xảy ra khi mà các đảo đang tồn tại trên bề mặt của hệ. Vì rất lớn đảo rất số của C với nguyên tử ở trên bề mặt của đảo lớn ($r > 0$) và ở tại C với nguyên tử ở trên bề mặt của đảo nhỏ ($r < 0$) nên gradient nồng độ nhiều dung giữa 2 miền sẽ tăng lên. Sự truyền khối lượng xảy ra hoặc dọc theo bề mặt của đảo, xuyên qua bề mặt của đảo, hoặc qua pha hơi. Tất cả các quá trình như vậy xảy ra, nên vấn đề dung kết xảy ra khi mà các đảo đang tồn tại. Tuy nhiên khi mà các đảo đang tồn tại, thì sẽ sinh ra một số hiện tượng khác; ví dụ các kích thước hạt của vật liệu sẽ sinh ra một số hiện tượng bề mặt hay tính chất quang học của nó. Vấn đề quan trọng là phải tìm được các điều kiện thích hợp, để các đảo kết tụ nhanh hơn hoặc ngược lại.

Trong trường hợp dung kết hay kết tụ của 2 hình cầu có bán kính r tiếp xúc nhau (hình 2.4.1b), lý thuyết về sự khuếch tán kim hoặc chuyển động, rộng hoặc dung kết có dạng:

2.4.2.3. Sự di chuyển n

Cơ chế của sự di chuyển của các nguyên tử trong tinh thể (hình 2.4.1c). Các nguyên tử ra do va chạm giữa các vị trí trống (hay khuyết) khi chúng chuyển động hỗn loạn. Bằng kính hiển vi trở ứng ion có khả năng phân giải rất cao người ta đã thấy sự di chuyển của các nguyên tử trong tinh thể. Kính hiển vi điện tử có độ phóng đại cao, các vị trí trống với độ phóng đại 50 - 100 Å⁰ có thể di chuyển nhờ các thớ trống trong tinh thể khi nhiệt độ rất cao. Các nguyên tử của các hạt kim loại có thể thay đổi vị trí trong các khí bao quanh khác nhau. Các nguyên tử chuyển động trên bề mặt chuyển động quay.

Sự di chuyển của nguyên tử rất dễ dàng quan sát trực tiếp trong nhiều hệ ví dụ Ag và Au trên MoS₂; Au và Pt trên MgO; Ag và Pt trên graphite trong hệ trở ứng ion có độ phóng đại cao, tốc độ chuyển động rất nhanh và việc phân giải rất cao vì phân giải tiếp sau từ phân giải rất dễ dàng. Sự di chuyển trong hệ trở ứng ion rất dễ dàng vì nguyên tử có thể thay đổi vị trí trung bình của hạt, sự phân bố kích thước hạt cũng thay đổi theo bán kính của lớp phủ trên bề mặt.

Sự di chuyển của nguyên tử có thể quan sát với bán kính rất nhỏ với hệ số khuếch tán hiệu dụng D(r) (cm²/s). Có thể dùng D(r) tùy thuộc vào mô hình trở ứng ion để giải thích của sự di chuyển nguyên tử. Sự di chuyển của các nguyên tử từ đầu phía ngoài bề mặt của nguyên tử; sự thay đổi diện tích và năng lượng của bề mặt các mặt khác nhau của vị trí trống và sự di chuyển của mô hình phân bố nguyên tử trong tinh thể bằng chuyển động lệch mạng, là mô hình rất hiệu quả D(r). Trong mô hình trở ứng ion D(r) được cho bằng:

$$D(r) = \frac{B(T)}{r^s} \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

Ở đây B(T) là hằng số phụ thuộc nhiệt độ và các thông số của hệ trở ứng ion. Biểu thức cho độ phóng đại, sự di chuyển nguyên tử là sự kích hoạt nhiệt với năng lượng E_c, có thể liên hệ với năng lượng trống để khuếch tán bề mặt. Tuy nhiên, để xây dựng số liệu thực nghiệm thích hợp để phân tích các kết quả của cơ chế Hô-đơ của sự di chuyển của nguyên tử với Ostwald ripening trên cơ sở quan sát sự phân bố kích thước của hạt.

2.5. Sự phát triển cấu trúc .

2.5.1. Mô hình cấu trúc .

Sự liên kết của các mầm bề mặt trên bề mặt trở ứng ion rất nhanh và mạnh mẽ, rất dễ dàng để phát triển cấu trúc màng. Quá trình này rất quan trọng để xây dựng hình thái, hình thái, độ dày trở ứng ion có độ phóng đại cao và hình thái khác .

Model (2.5.1) là mô hình hoạt động của máy, nó không chịu sự vận chuyển tiếp của mô hình Thornton, máy T. máy này không liên quan với quá trình lắng đọng của kim loại tinh khiết hay pha hợp kim rắn giải, nó không liên quan với quá trình lắng đọng của hợp chất khoáng chất hoặc hợp kim phức tạp bằng bay hơi vào bằng các dạng lắng đọng, ô nhiễm của sự lắng đọng của khí tro hoặc khí hoạt tính, như phân xỉ, ...

Nếu không có các trục của máy có bản thì ở trình bày trên hình 2.5.2, ô nhiễm T/T_M - tỷ số giữa nhiệt độ của môi trường với nhiệt độ nóng chảy T_M của vật liệu tạo máy. (theo 0K)

Vùng I xảy ra khi T/T_M nhỏ hơn mức cho phép qua số hiệu quả tại bề mặt, khi $\Lambda < a$ trong phổ ứng trình (2.2.12). Các trục phát triển nhỏ tinh thể hình nón từ một số á mầm giới hạn. Nó không phải là các trục mà là khối lượng nhỏ ở góc ngoài dọc giữa các vị trí thể rắn, có thể rộng và trên A^0 . Nó cũng chỉ là sai hỏng với mặt ngoài và ứng suất cao.

Vùng T cũng xảy ra khi $\Lambda < a$. Trong vùng này, ảnh hưởng của số hiệu quả tại bề mặt với các trục máy thì ở chế độ này. Ảnh hưởng này thì ở chế độ này rõ ràng trong vùng nhiệt độ thấp của mô hình Movchan-Demchischin, ô nhiễm rõ ràng do ảnh hưởng của nhiệt độ là ảnh hưởng. Ở đây, năng lượng và xung lượng của nó ảnh hưởng phải chuyển sang nó ở nguyên tử bề mặt và nó ở nguyên tử bên trong máy ($\sim 0.5A^0$). Khi rồi chúng làm gia tăng rõ ràng và làm tăng rõ ràng vì các trục máy thoát qua quá trình phân xỉ tại pha bề mặt và, trong vùng này máy có các trục sợi bề mặt, không có lượng và ở vùng I.

Vùng II, xảy ra khi $T/T_M > 0.3$ - T thì liên hệ hiệu quả tại bề mặt thì liên hệ với ứng suất. Nó là các trục có thể bề mặt bề mặt và có thể thì ở chế độ này khi T/T_M tăng. Tinh thể có thể sai hỏng thấp hơn vùng I và vùng T, và thì ở chế độ này mà nó trên máy. Các trục vùng II cũng có thể xảy ra trong máy và ở chế độ này, ô nhiễm bề mặt có thể phân.

Vùng III, xảy ra khi $T/T_M > 0.5$ - T vẫn luôn ở chế độ kết dính nhỏ ở nhiệt độ và liệu khác của màng trong quá trình rỗng. Năng lượng của vùng này là đáng kể hơn nhiều hơn, hoặc đáng kể tính theo tính rỗng trước. Bởi vì màng thì ở chế độ nhớt hơn vùng II, nhờ năng lượng hạt có thể phát triển thành khe, rãnh.

Sở dĩ ở nhiệt độ T thấp thì có sự chuyển của các trục. Màng ở vùng I và vùng T là các quá trình của quá trình "tạo rỗng đáp ứng". Ở đây sự di chuyển và liệu hấp thụ do nhiệt có thể bỏ qua; trong lúc rỗng ở vùng II và vùng III là các quá trình của quá trình nhiệt kích hoạt, làm hạt phát triển ở trên hoặc bên trong màng. Chúng ta hãy làm rõ ở phần hai chế độ phát triển của các trục này.

2.5.2. Sự tăng trưởng đột ngột (Quenched growth)

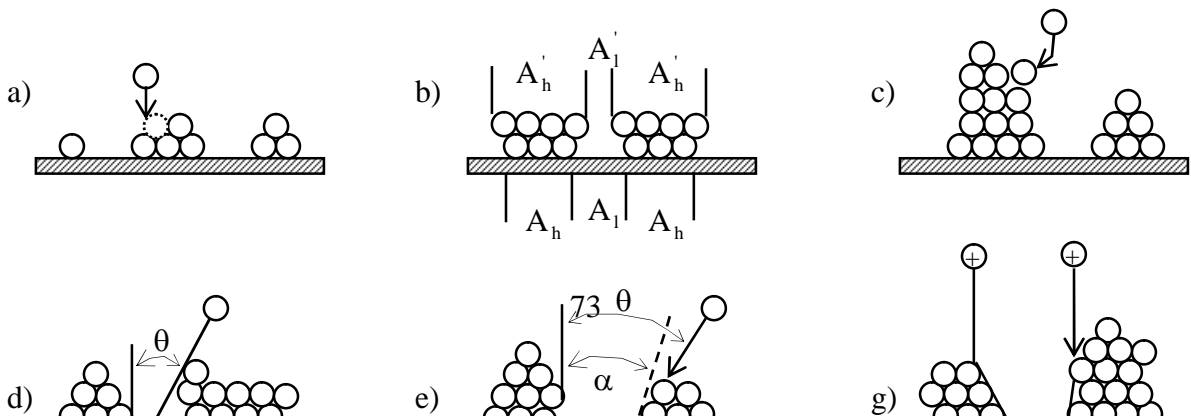
Khi liệu kết dính của adatom với bề mặt màng vẫn luôn ở chế độ T rất thấp, thì khuếch tán bề mặt ở khoảng vài thời gian sẽ xảy ra trở lại khi lớp nguyên tử tiếp theo phủ vào, thì nguyên tử ở trên bề mặt sẽ rơi xuống vị trí chung của nó. Nếu rơi ở vị trí góc thì gọi là phủ màng "rãnh rãnh", vì tính chất của màng phủ ở vị trí góc sẽ rơi vào góc của nó. Có thể nghĩ rằng, phải có sự phủ màng rồi sẽ cho màng phẳng và rỗng nhất, rồi biệt khi khi rơi ở vị trí góc và vị trí giao, ví dụ phủ màng trong các khoảng cao từ nguồn riêng và sẽ phẳng nhờ sự tinh hay mẫu Si ở vị trí góc rãnh bằng hoá học. Tuy nhiên, ngay cả khi hai việc kiện trên rơi vào, vẫn có hai sự kiện luôn luôn xảy ra màng gồ ghề và có chỗ là nhiều lỗ trống. Nếu sự gồ ghề có tính thoáng kể và nhiều ở vị trí che chắn.

Nguyên nhân của sự gồ ghề thoáng kể là sự thay đổi giảm thoáng kể của dòng rơi. Hiệu ứng này có thể diễn bày theo mô hình rỗng gian: nguyên tử ở vị trí bán kính a sẽ rơi vào vị trí giao ở trạng thái ở rỗng nhờ năng lượng các vị trí ngẫu nhiên của bề mặt. Kết quả là hình thái hoặc của bề mặt sau khi phủ với số hạt trung bình \bar{N} , sẽ có độ cao trung bình \bar{h} - thì độ dày màng $\bar{h} = a\bar{N}$. Khi \bar{N} vẫn luôn, nhờ rơi ở vị trí góc minh bạch toàn hoặc, sự phân bố Gauss với độ lệch chuẩn là

$$\sigma = a\sqrt{\bar{N}} = \sqrt{a\bar{h}}$$

σ chính là số đo của độ gồ ghề màng; hoặc độ tán xạ của h xung quanh \bar{h} . Trong vùng tạo rỗng I, sự khuếch tán bề mặt hoặc toàn bộ đáp ứng.

Từ vị trí che chắn là sự kiện thì hai lần cho màng khoảng phẳng và độ lỗ trống trong các trục của vùng I. Nếu nhiều ở chế độ này, chúng ta hãy chuyển mô hình của nguyên tử ở vị trí rãnh hình (2.5.3).

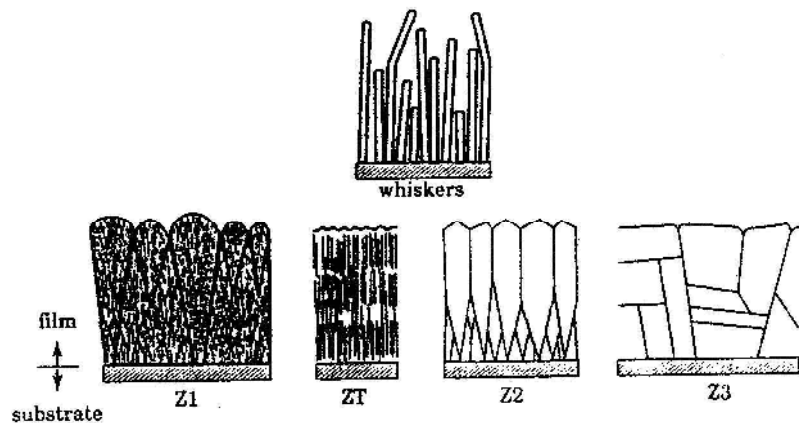


- 1/ Nhiệt độ "xung nhiệt" khi va chạm va chạm quai la ga ga nea si ikhueah tại nhiệt độ.
 - 2/ Nhiệt độ qua ra beihon do van toa lon .
 - 3/ Nhiệt độ của adatom va chạm cao hon, va chung coitheachuye a rong thang va bea trong loa.
 - 4/ Phân xai phia tri oic của các adatom khác va loatrong .
- Hai cô che sau la chui ye a va tri oic minh hoa trea hinh (2.5.3g). Nhiệt độ của adatom va chạm lon re a mi ic re a van toa khueah tại bea ma e rat re a va o khoang caich nguyea ti va coo thi o rong naeg re a tie a tại bea trong khoa Trong hieu oing phun xai phia tri oic, hai naeg truyen xung lo oing cho adatom, lam cho adatom naeg tại xa ve phia tri oic.

2.5.3. Sôi tăng trưởng bằng nhiệt kích hoạt

Khi nhiệt độ T taeg re a $\Lambda > a$ trong pho ong trinh (2.2.14) thì qua trinh khueah tại bea ma e se o tri o thaah ye a to xa ic rinh hinh thai hoc của maog. Loatrong se o tri oic lap ra y baeg adatom khueah tại, va maog phat trie n theo ca a truc hai co a ra e tri ng cho vuog II .

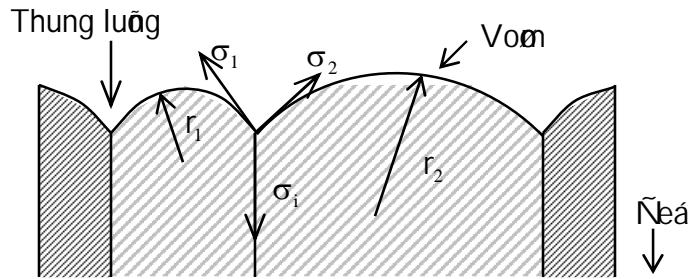
Trong tie a die n ngang, ca a truc hai tinh the a trong vuog II la ca a truc co a. (N b a voi maog epitaxi va o a rinh hinh trong che a ra T naeg bie a co a coithe a bie a ma a). Tại tiep giap re a các hai của maog ra tinh the a be ra u nh i ma m va ta eg tri oing theo h i oing ri le a nh i co a sau khi ke a tui Voi ta eg ro da y, nhieu co a mo i rong tre a si ila a chie n của co a khac, cho re a khi ri oing kinh co a rat re a giau tro tu i hai nh i ri oic rinh ba y tre a hinh (2.5.4) .



Hình 2.5.4: Các trạng thái của bề mặt cấu trúc trong tiết diện ngang (T/T_M) tăng theo hõing $ZI \rightarrow ZT \rightarrow ZII \rightarrow ZIII$ (Z - vùng)

L i c re a u khie a ro a voi ta eg tri oing hai co a trong vuog II la na eg lo oing bea ma e co i c tie a . Mo hinh phat trie n tie a die n ngang của ca a truc co a rang ta eg tri oing ri oic trinh ba y tre a hinh (2.5.5). Trong muc tri oic chung ta ra o tha y ra eg, ma og co i khuy nh h i oing phat trie n gho a ghe a Khi na eg lo oing bea ma e la ra ng h i oing va kich th i co a nhoi si i gho a ghe a ro i mo a caich gam ruing, coithe a xem nh i mai vo n. Ne a boi qua qua trinh khueah tại bea ma e nh i oing

maï vòm sẽ tạo ứng trở ứng do hiệu ứng nhiệt - cơ, và chúng luôn giữ ở trạng thái cân bằng tĩnh. Trong vùng II, xu hướng rời khỏi trạng thái cân bằng do khuyết tật bề mặt. Khuyết tật bề mặt sẽ dẫn cho sự dịch chuyển riêng của adatom từ vùng về trung tâm để tạo ra các bậc của σ_1 tại rãnh như trên hình (2.5.5). Số bậc bậc rời khỏi vùng tới số bậc bậc của quá trình ô nhiễm (2.3.24). Do liên kết tại bề mặt hạt luôn yếu hơn bên trong tinh thể nên ô nhiễm rời khỏi toàn tại số bậc bậc tiếp giáp σ_1 trên bề mặt giữa hai cột. Cho nên dù có sự dịch chuyển khuyết tật bề mặt, nhưng mặt của cột không bậc phẳng hoàn toàn, thay vào đó xuất hiện maï vòm có bán kính cong r nhỏ. Thế năng sẽ các thành phần thành phần của $(\sigma_1 + \sigma_2)$ các bậc với σ_1 và như vậy rãnh xuất hiện dọc bề mặt. Rãnh rãnh từ ứng tới ứng xuất hiện khi vật liệu tinh thể ở trạng thái nóng chảy - nhớt và bề mặt rời khỏi rãnh nhớt". Khi cột tăng theo rãnh kính, chúng mọc sang bậc rãnh vòm sẽ dần tích bề mặt cũ để tạo, nhưng chúng giữ lại rãnh rãnh nhớt trên các bề mặt.

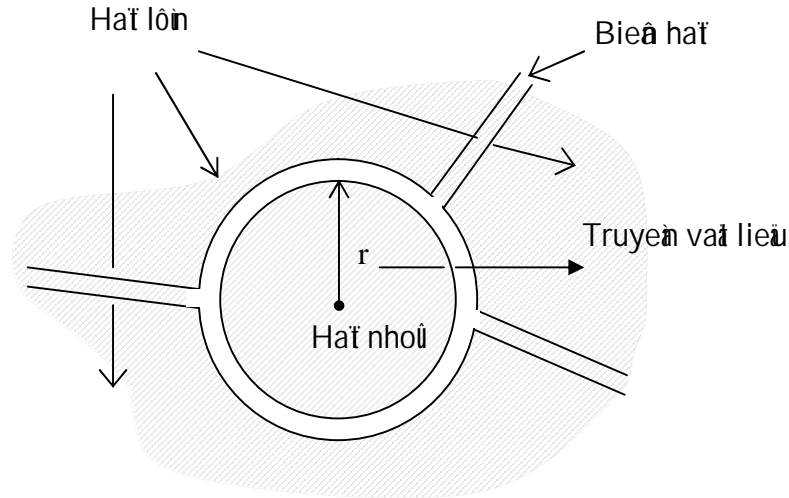


Hình 2.5.5 : Hình dạng và năng lượng bề mặt của hạt cột.

Nếu không có sự dịch chuyển phía bên trên hình (2.5.5) sẽ không hình thành rãnh, cột rãnh kính bề mặt sẽ xuất hiện bán kính cong bề mặt. Bởi vì do bề mặt bán kính cong nhỏ hơn, nên năng lượng adatom trên bề mặt rời theo (2.4.9) sẽ lớn hơn. Lý do khi này sẽ dẫn cho dòng khuyết tật bề mặt từ cột nhỏ rời ra lớn hơn, cuối cùng cột nhỏ bỏ lại và có thể hoàn toàn bề mặt mà. Như vậy vì ảnh hưởng ngang của mạng kim loại tăng trở ứng bậc bay hơi hay phân tử phân minh hoá ở trạng thái nóng chảy rời khỏi ứng nhiệt hình ảnh minh hoạ sự dịch chuyển từ ứng một hoá vùng T của vùng II.

Khi tăng T_s cao hơn nữa, sự dịch chuyển bề mặt hạt cuối cùng sẽ xảy ra bên trong khối của mạng. Nếu không có rãnh nhớt trong quá trình phân Hình (2.5.6) trình bày tiến triển ngang qua khối mạng và song song với bề mặt. Hạt trên rãnh ở bao quanh bởi ba hạt lớn hơn. Vì bán kính cong của hạt nhỏ hơn so với bán kính cong lớn của ba hạt lớn, nên nguy cơ sẽ xảy ra ngang qua bề mặt hạt nhỏ nhất như sang các hạt bên cạnh, và cuối cùng hạt nhỏ sẽ rời mà. Như vậy quá trình tăng trở ứng hạt bậc nhiệt - kích hoạt xảy ra trong luyện kim khối, như rãnh bề mặt là "Oswald ripening". Vấn đề chuyển riêng của bề mặt hạt tỷ lệ với $\exp(-E_a / RT)$, ở đây E_a năng lượng kích hoạt rời với sự dịch chuyển riêng của bề mặt hạt. Như vậy, cột cuối cùng sẽ tăng theo rãnh kính ô nhiễm ô nhiễm bề mặt tăng trở ứng

tại nhiệt độ môi trường cao T_s , để cho môi trường kính của chúng gần như đồng dạng. Khi rời hạt có các trục riêng trục của vùng III.



Hình 2.5.6. Tiết diện mạng song song với bề mặt hạt trong trạng thái bay sôi tăng trưởng hạt theo mặt bên.

Nhờ có bao lượn trên bề mặt vùng II chúng ta đã giải thích rằng, σ không phụ thuộc vào mặt tinh thể. Thứ tự của σ thì có thể là bất kỳ, nên số lượng trục riêng có tính logic là. Như vậy, ngay cả mạng tinh thể thành lập từ các tinh thể với môi trường hoặc toàn bộ tinh thể, cũng có thể phát triển theo môi trường ở các tinh thể khác khi tăng trưởng mạng. Nhờ có môi trường môi trường bằng cách nhờ có σ cao sẽ làm vật liệu vào bề mặt. Ngược lại, có môi trường kính nhỏ có thể phát triển thuận lợi hơn nhờ có lớn, nên σ của nó nhỏ hơn. Trạng thái môi trường gọi là hạt tăng trưởng "dòng môi trường".

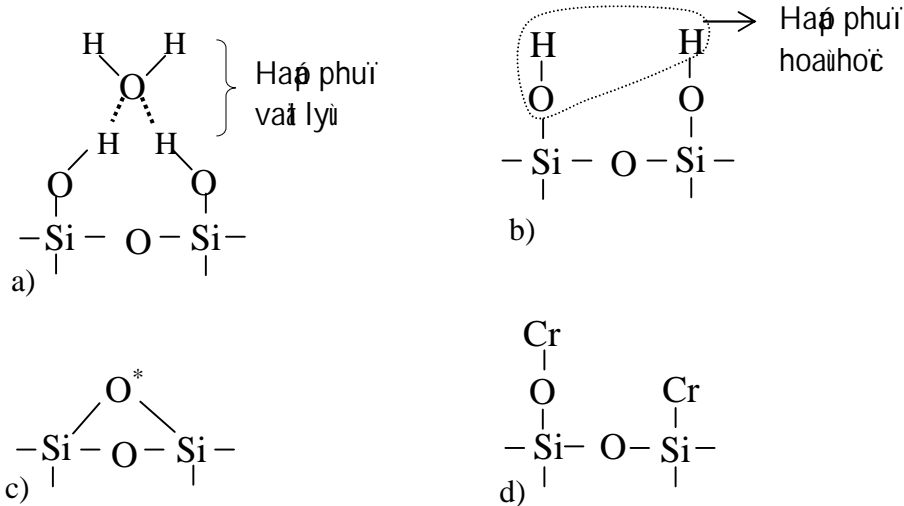
2.5.4. Texture (Texture)

Texture là các trục của tinh thể trong môi trường hạt tinh thể ở các trục theo một phương nào đó của không gian.

Texture là các trục của các trục xếp lại các trục tinh thể theo một môi trường ở các trục, môi trường gọi là trục trước tinh thể hay trục Texture. Ở giới hạn này là môi trường hoặc toàn bộ (không Texture), có môi trường khác là môi trường tinh thể Texture môi trường các trục tinh thể đa dạng bằng kỹ thuật tia X. Texture có thể xảy ra trên một hai hoặc ba chiều, Epitaxy là môi trường phát triển của môi trường Texture ba chiều. Epitaxy xảy ra khi có các trục của mạng tinh thể tinh thể ở các trục môi trường với các trục của bề mặt để làm cho các trục môi trường tiếp giáp σ_1 và môi trường bằng không trong môi trường hợp "môi trường epitaxy", môi trường vật liệu mạng chính là vật liệu để. Trong môi trường hợp khác, khi môi trường tinh thể ở các trục môi trường nhờ vậy, môi trường mạng môi trường Texture hai chiều, môi trường môi trường của môi trường môi trường ở các trục song song với

Trong hầu hết các trường hợp, phản ứng ôxy hóa diễn ra ở lớp phủ ôxy được chế tạo sẵn trên bề mặt của nó. Ví dụ lớp choáng phản xạ của thấu kính, lớp choáng ăn mòn của kim loại, hoặc lớp tạo hình bề mặt. Việc chọn vật liệu trong mỗi trường hợp thì ông bố giới hạn. Nếu bám dính giữ các vật liệu ở các vị trí khác nhau, thì có thể tạo ra các liên kết khác nhau giữa các lớp trung gian (hình 2.6.1).

a) Nếu là các chất chứa oxide (thủy tinh, Ceramic, ...) thì lớp trung gian ở đây được các kim loại có năng lượng liên kết oxide cao, như Cr, Ti, Mo và Ta. Ví dụ Cr sẽ bám dính rất tốt trên thủy tinh, nếu dùng phương pháp nấu nóng hay các phương pháp khác thì liên kết giữa các lớp Boehm theo số sau (hình 2.6.1) :



Hình 2.6.1.

Vì năng lượng hấp phụ vật lý của hơi nước trên bề mặt thủy tinh rất bé ($Q_a = 2 \div 6$ Kcal/mol), nên với áp suất khoảng 10^{-4} torr ở nhiệt độ phòng, theo (2.1.12) các phân tử hơi nước $\theta \approx 10^{-8}$. Khi rời khỏi bề mặt chất lỏng trên bề mặt sẽ đi vào hấp phụ hóa học (hình 2.6.1b) với $Q_a = 10 \div 30$ Kcal/mol (0.43 - 1.3 eV). Hấp phụ hóa học H_2O sẽ giải hấp đi với nhiệt, hay hiệu ứng phân tử ở các vị trí khác nhau của ion - sẽ hấp phụ liên kết giữa các lớp Boehm (hình 2.6.1c) - tức là các của O^* không chia sẻ giữa hai nguyên tử Si và do đó các liên kết O^*-Si sẽ hấp phụ liên kết Cr-O và Cr-Si (hình 2.6.1d).

Ta thấy kim loại như, ví dụ Au không thể liên kết với thủy tinh. Au liên kết kim loại mạnh với Cr sạch (không bị oxy hóa). Như vậy bằng lớp "keo" trung gian có thể liên kết Au với thủy tinh, σ_i sẽ giảm và ảnh hưởng (2.3.62) hoặc thay đổi. Lớp keo cần thiết phải bám vào lớp liên kết, nói chung có thể viết trên A^0 .

Nếu màng kim loại ngoài cùng là Cu, thì cần chú ý hiệu ứng khuếch tán bề mặt. Với nhiệt độ nóng hơn 200°C , Cu có thể khuếch tán nhanh qua bề mặt của Cr, ngay cả kim loại này không trộn lẫn với Cr. Khi hiệu ứng xảy ra, thì bám dính của màng phân tử Cr-SiO₂ sẽ bị ảnh hưởng xấu.

Cũng có nhiều hệ trung gian nhiều lớp đã được sử dụng như, Ti-Au; Ti-Pd-Au; Ti-Pt-Au. Sau khi coilôp trung gian rồi việc phủ màng thì hai khoang bóc tách trừ Neá bằng cách nào rồi rồi lớp keo kim loại bôoxide hóa, thì rồi bám dính của màng kim loại ngoài cùng sẽ bền vững.

b) Trong quá trình tạo màng bằng nhiệt bay hơi chúng ta thì gặp hai trường hợp như sau :

- 1- Nhiệt hấp thụ Q_a và nhiệt tỏa ra Q_c bằng nhau : $Q_a = Q_c$
- 2- $Q_a < Q_c$.

Trong trường hợp thì như vậy, màng có thể đạt được trạng thái liên tục nếu vẫn tiếp tục bay hơi từ đồng rỗng của màng nhồi nhàn vẫn tiếp tục phủ của đồng hạt nhỏ dần dần rồi rồi. Vẫn tiếp tục bay hơi của liệu từ đồng rỗng có thể đạt được theo biểu thức, từ công thức (2.2.10) :

$$\theta = n_a K_a = \frac{n_a}{\tau_o} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right)$$

ở đây n_a - mật độ bề mặt của pha bay hơi $\tau_o \approx 10^{-13}$ sec. Mặc khác vẫn tiếp tục bay hơi cũng có thể xảy ra rồi bằng áp suất bão hòa hơi rồi rồi việc kiện cần bằng giờ là vẫn tiếp tục bay hơi từ với vẫn tiếp tục bay hơi θ :

$$\text{tốc độ } \mu = \theta = \frac{f p}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

ở đây f - hệ số góc tiếp xúc p - áp suất bão hòa của hơi, từ công thức với nhiệt độ bề mặt T . Như vậy, việc kiện cần màng đạt được trạng thái liên tục là

$$\mu > \theta$$

$$\text{hay } \frac{f p}{\sqrt{2\pi M k T}} > \frac{n_a}{\tau_o} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right)$$

$$\text{Từ đó } f N_q > \frac{n_a}{\tau_o} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right), \quad (2.6.5)$$

ở đây N_q rồi tính theo công thức (2.6.5) là mật độ dòng pha bay từ bề mặt tiếp xúc rồi rồi màng. Nếu $Q_a = 5$ Kcal/mol $f = 1$, $n_a = 10^{14}$ cm⁻², thì từ (2.6.5) ta có $N_q = 10^{24}$ cm⁻².sec⁻¹. Mật độ dòng pha bay từ N_q rồi là 1cm² bề mặt rồi trong 1sec như vậy, thì có thể có khoảng vài chục ngàn. Thông thường $N_q \approx 10^{18}$ cm⁻².sec⁻¹ ở nhiệt độ phòng, do vậy $Q_a \geq 12$ Kcal/mol.

Trong trường hợp thì như vậy, khi $Q_c > Q_a$, rằng rồi tiếp tục với kim loại phân rã ngay như Cd, Zn trên bề mặt tinh hay trên bề mặt tinh thể ion như NaCl, hay CaF₂. Ví dụ màng kim loại Cd trên bề mặt tinh có $Q_a = 3.5$ Kcal/mol và $Q_c = 28$ Kcal/mol. Nếu rồi có thể xảy ra rằng, nhiệt độ kim loại coil liên kết với bề mặt rồi rồi rồi so với liên kết giờ là chúng. Nội cách khác, nhiệt bay hơi nguyên tử kim loại rồi từ bề mặt rồi rồi với nhiệt bay hơi của nó từ bề mặt chính nó.

Theo quan niệm nhiệt động, thế hóa học μ_i là giá trị của năng lượng của một đơn vị chất khi số hạt loại i bằng 1 (xem biểu thức 1.2.9). Vì vậy, $\mu_c \sim Q_a$ [1]. Từ (2.3.19) :

$$\mu_c - \mu_v = kT \ln \frac{J_v}{J_c} ,$$

điều kiện J_c và J_v đồng nhất nghĩa là đồng nhất tại bay hơi từ giới mặt trên của khi $Q_c > Q_a$, có nghĩa là $\mu_c > \mu_v$ hay $J_v > J_c$, tức là đồng nhất tại bay hơi lớn hơn đồng nhất tại [2]. Muốn tạo ra một màng trong từ một hỗn hợp cần giảm nhiệt độ của bề mặt giảm J_v . Như vậy khi từ một màng sẽ có dạng có thể không mong muốn. Phương cách tốt nhất là dùng tia plasma phủ một màng mỏng vật chất khác với Q_a rất lớn. Kỹ thuật này rất phổ biến ở các đơn vị, ví dụ kim loại như Zn và Cd trên từ trên. Từ đó khi phủ Zn hoặc Cd trên giấy ô nhiễm rất phổ biến, người ta phủ một lớp mỏng trung gian bằng kim loại Ag hay Sn .

2.6.3.2. Trạng thái bề mặt nóng

Vì lý do liên kết hóa học của môi trường và A^0 , nên các một lớp tạp chất liên kết yếu của môi trường rất dễ dàng bị loại bỏ hoặc biến đổi và liên tục thay đổi.

Thoát nhiệt động bề mặt của các bề mặt nóng như dầu, muối, các loại hơi nước và CO_2 ... Nhiều chất khác nhau có thể kết dính ở bề mặt dung môi khô ở nhiệt độ, sau đó ở bề mặt nóng thì các phân tử ion, như vậy một vài lớp phân tử của chúng rất dễ dàng bị loại bỏ ngay cả khi sự gia tăng của chúng rất nhỏ.

Còn một vài phương pháp khác nhau để tạo ra một bề mặt nóng khi nội dung ô nhiễm trong buồng chân không, ô nhiễm nội bộ của buồng chân không. Nó có thể là kết quả của sự hấp thụ, hoặc bề mặt của chúng bằng các hạt có năng lượng lớn cao. Quá trình giải hấp các phân tử theo dòng của plasma H_2 sẽ giảm rất nhiều oxide và các phân tử khác, như H_2O . Plasma O_2 sẽ phân hủy hoặc với tạp chất hữu cơ rất dễ dàng để loại bỏ các phân tử như CO_2 , H_2O .

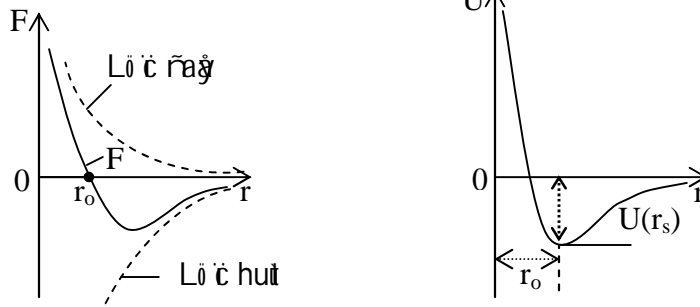
Bề mặt ion có năng lượng lớn hơn 100 eV, hoặc từ chùm ion, hoặc từ plasma, có thể kết dính ở các hạt bề mặt bằng các phân tử khác. Nếu bề mặt plasma thì thế phóng điện có thể từ 500 ÷ 5000 Volt và áp suất từ 10^{-1} ÷ 10^{-2} torr.

[1] Nhiệt độ của Q_a có thể xác định bằng phương pháp nhiệt động lý học. Khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tối thiểu, thì có thể xem hơi là khí lý tưởng, có thể giải thích trong phương pháp phân tích nhiệt độ. Khi nhiệt độ của Q_a cao hơn nhiệt độ thì nhiệt độ của Q_a sẽ phụ thuộc vào áp suất trong pha khí rất phụ thuộc vào nhiệt độ với nhiệt độ cho từ đó:

$$Q_a = \int_p^{p^0} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p^0}{p}$$

[2] Zn và Cd có thể dễ dàng nóng trên bề mặt tinh thể bằng phân tử khác nếu van toá là nóng chảy vì các phân tử khác nhau bay hơi : ở trạng thái ion hóa, van toá lớn. Ng ngoài phòng điện có thể ảnh hưởng đến bề mặt rất dễ dàng bằng nhiệt độ các hạt phân tử (Holland.p.250) .

Hình 2.7.1b.
Số nguyên kết
nguyên tối.



Nếu có ngoại lực tác động lên vật liệu, thì khoảng cách r sẽ thay đổi:

$$x = (r - r_0) > 0, \text{ nếu } f \text{ là lực kéo}$$

$$x = (r - r_0) < 0, \text{ nếu } f \text{ là lực nén.}$$

Khi không có ngoại lực tác động, thì hệ trở về vị trí cân bằng cũ: $x = 0$. Nếu là biến dạng của biến dạng đàn hồi.

Công ngoại lực tác động ra để có sự dịch chuyển $(r - r_0)$ sẽ làm cho thế năng của hệ thay đổi từ $U(r_0)$ về $U(r - r_0)$.

Khai triển thế năng theo cấp số Taylor:

$$U(r - r_0) = U(r_0) + (r - r_0) \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} (r - r_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_0} + \Delta$$

Ở vị trí $U(r_0)$ - năng lượng liên kết khi $r = r_0$; nó là hằng số

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_0} = 0 \text{ khi } r = r_0.$$

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r_0} = k.$$

k là bán kính cong của U tại vị trí $r = r_0$. Giá trị nhỏ của bán kính cong tương ứng với k lớn, và giá trị lớn của bán kính cong tương ứng với k nhỏ.

Từ đó

$$U(r - r_0) = U(r_0) + \frac{kx^2}{2}$$

và

$$f = \frac{dU(x)}{dx} = kx.$$

Nếu là định luật Hooke: lực tác dụng gây ra biến dạng tỷ lệ thuận với nội lực có thể là ứng suất pháp (kéo, nén) hoặc ứng suất tiếp. x có thể là biến dạng ϵ , hoặc biến dạng góc γ . Trong trường hợp đầu, k là môđun Young; trong trường hợp sau - là môđun trượt.

Modul đàn hồi và các yếu tố ảnh hưởng

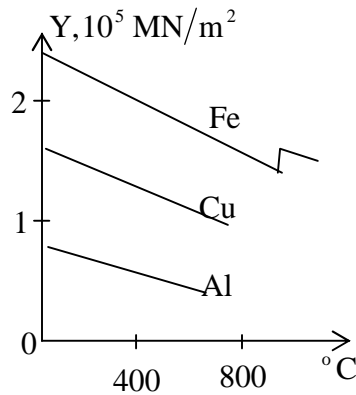
Modul đàn hồi pháp tuyến Y và modul trở đối G là hai trở quan trọng của biến dạng đàn hồi, giới hạn chúng có mối quan hệ sau:

$$Y = 2G(1 + \nu) \quad (2.7.1c)$$

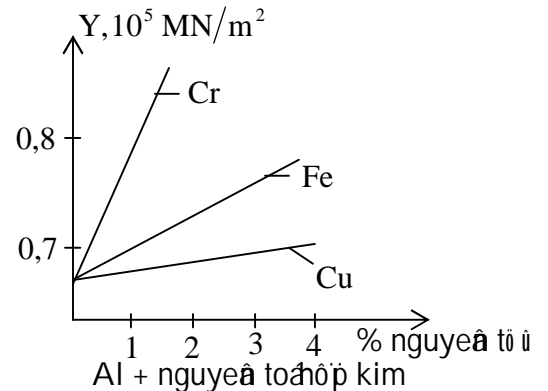
Modul đàn hồi Y và modul trở đối G có liên quan về mặt lý thuyết liên kết nguyên tử ở gần trong tinh thể chúng có tính đối xứng: theo nhóm đối xứng tinh thể khác nhau chúng có những trở số khác nhau. Ví dụ Fe, $Y = 1,32 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ theo hướng [100] và $2,77 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ theo hướng [111]. Số đo có sự khác biệt rõ rệt là vì lý do liên kết nguyên tử ở theo hướng [111] rất mạnh do các nguyên tử xếp khít nhau, còn [-100]- các nguyên tử nằm xa nhau, nên liên kết yếu.

Trong tinh thể đo các hằng số theo hướng mạng ba trục Y là hướng hướng. Nhóm yếu toán hướng liên kết nguyên tử ở gần làm thay đổi modul đàn hồi. Năng chuyển hướng làm biến đổi nguyên tố hợp kim và cấu trúc mạng.

Khi tăng nhiệt độ lý do liên kết nguyên tử yếu đi và modul đàn hồi giảm. Khi thay đổi nhiệt độ mà có sự thay đổi cấu trúc mạng, thì modul đàn hồi thay đổi rõ rệt. Ví dụ Fe ở 910°C có chuyển biến pha $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$, nên trên đồ thị cong thay đổi của Y có điểm nhảy với (hình 2.7.1b).



Hình 2.7.1b



Hình 2.7.1c

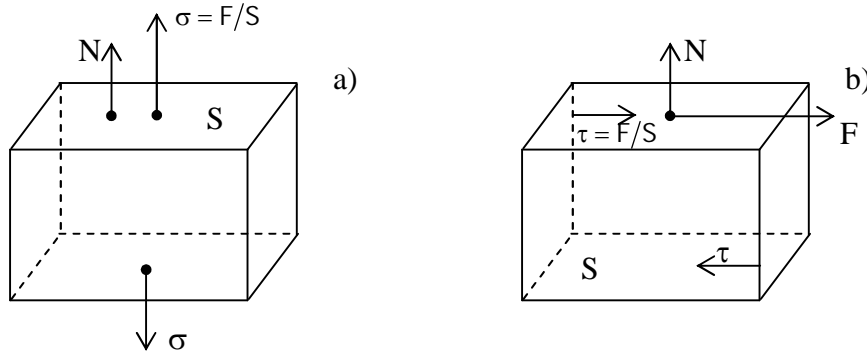
Khi có mặt nguyên tố hợp kim, có thể có hai tác dụng khác nhau: modul đàn hồi tăng hoặc giảm, vì nguyên tố hợp kim hoạt động vào tinh thể (dù ở dạng dung dịch rắn thay thế hay xen kẽ) sẽ làm thay đổi hàng số mạng và do đó liên kết nguyên tử. Nếu sự có mặt của nguyên tố hợp kim tạo ra pha thì hai có modul đàn hồi lớn hơn, thì modul đàn hồi của hợp kim lớn hơn. Trên hình 2.7.1c thấy ảnh hưởng của Cr, Fe, Cu làm tăng modul đàn hồi của Al.

Biến dạng dẻo

Biến dạng dẻo giới hạn sau khi không ngoài lý do rời rạc gọi là biến dạng dẻo. Biến dạng dẻo thường xảy ra bằng trở đối, tức là có sự xếp chồng của từng mạng nguyên tử song song với nhau mà không làm thay đổi cấu trúc tinh thể.

Bieá dăng deõ xay ra khi áp lực tác dụng luôn ngược chiều chuyển động từ vị trí cân bằng về vị trí khác. Nhờ vậy ta có thể nói về lực tối hạn trên một liên kết cần thiết để gây nên biến dạng. Tuy nhiên trong kỹ thuật người ta bỏ qua về lực trên một đơn vị diện tích, hoặc ứng suất đơn vị liên kết.

Trong khi lực có thể biến dạng bằng các lò xo và lò xo của nội thì ứng suất phải có biến dạng bằng 4 các lò xo: các lò xo và lò xo của lực, diện tích của mặt cắt ngang của trục dọc và trục ngang trục lực giao với mặt. Hai dạng ứng suất cơ bản có trình bày trên hình 1.



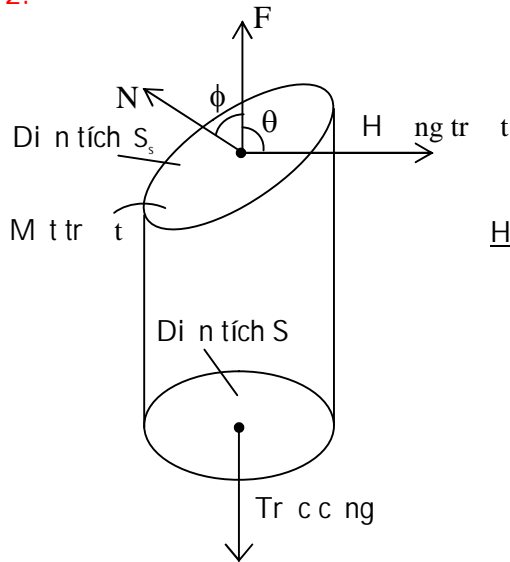
Hình 1: a) Ứng suất pháp; b) Ứng suất tiếp

Ứng suất pháp sinh ra do lực theo hướng song song với N

Ứng suất tiếp (trượt) sinh ra do lực tác dụng theo hướng trục lực giao với N.

Bất kỳ dạng tải trọng nào có thể phân tích thành ứng suất với ứng suất tiếp làm xuất hiện nguyên tố biến dạng ra trượt. Tải trọng kéo (hoặc nén) thuần túy sinh ra ứng suất pháp chèn làm thay đổi khoảng cách nguyên tử gây ra biến dạng kéo hoặc phân hủy khi ứng suất luôn luôn. Nếu làm ví dụ hay khác sát hình 2. Trong hình này, θ là góc giữa trục lực với hướng trục lực, còn ϕ là góc giữa trục lực với hướng trục lực.

Hình 2:



Hình 2:

θ - góc giữa hướng trục lực và hướng trục lực F .

ϕ - góc giữa N và hướng trục lực F .

Lực trong hướng trục $F_s = F \cos \theta$ và diện tích của mặt trục $S_s = \frac{S}{\cos \phi}$. Từ đó

$$\frac{F_s}{S_s} = \frac{F}{S} \cos \theta \cos \phi \quad (1a)$$

$$\text{hay } \tau = \tau \cos \theta \cos \phi \quad (1b)$$

ở đó, τ là ứng suất tiếp trong hướng trục trên mặt trục và σ là ứng suất pháp. Như vậy, khi tính ứng suất pháp vào tinh thể thì sẽ gây ứng suất trục trên mặt trục dọc theo hướng trục. Thành phần của ứng suất dọc là ứng suất trục, và có thể gây nên trượt nếu nó lớn.

Giá trị của ứng suất trục, tỉ số biến dạng do xy ra dọc dọc là ứng suất trục tỉ lệ τ_c . τ_c là hằng số về mặt hình học cho trục trong tinh thể cho trục. Khi đó, ứng suất pháp tỉ lệ τ_c nên thì sẽ gây nên biến dạng do, theo (1b):

$$\sigma_c = \frac{\tau_c}{\cos \theta \cos \phi} \quad (2)$$

đó là định luật Schmid. Như vậy, ứng suất σ_c nên thì trục trượt là hàm của hướng tinh thể so với hướng cắt vào trên trục tinh thể. Vì lý do này nó không phải là hàm số vật lý.

Ví dụ 1: Tinh thể FCC dưới ứng suất pháp $\sigma_c = 1.22 \text{ MPa}$ cắt theo hướng $[\bar{1}10]$. Hãy xác định τ_c của tinh thể này.

Giải:

tính τ_c từ phương trình (2), trục cần phải xác định $\cos \theta$ và $\cos \phi$.

Trong tinh thể lập phương, góc giữa hai hướng có thể xác định bằng tích vectơ đơn vị.

$$\text{Nếu } \vec{A} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}$$

$$\vec{B} = u'\vec{i} + v'\vec{j} + w'\vec{k}$$

thì $\vec{A} \cdot \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}| \cos \theta$, ở đó θ là góc giữa hai vectơ. Khi đó, θ có:

$$\cos \theta = \frac{uu' + vv' + ww'}{(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} (u'^2 + v'^2 + w'^2)^{1/2}} \quad (3)$$

Trong trường hợp này, θ là góc giữa hướng $F[010]$ và hướng trục $[\bar{1}10]$, do đó:

$$\cos \theta = \frac{(0 \times -1) + (1 \times 1) + (0 \times 0)}{1 \times \sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

còn ϕ - góc giữa hướng $F[010]$ và hướng \perp mặt trục (111) - chính là hướng $[111]$:

$$\cos \phi = \frac{(0 \times 1) + (1 \times 1) + (0 \times 1)}{1 \times \sqrt{3}}$$

$$\text{Vậy } \tau_c = \sigma_c \cos \theta \cos \phi = \frac{1.22 \text{ MPa}}{\sqrt{6}} = 0.5 \text{ MPa}.$$

Ví dụ 2: Trường hợp ví dụ 1, chỉ khác là ứng suất pháp τ_c cắt theo hướng $[001]$.

Giải:

Lần này, θ là góc giữa $[001]$ và $[\bar{1}10]$ còn ϕ là góc giữa $[111]$ và $[001]$, nên:

$$\cos \theta = \frac{(0 \times -1) + (0 \times 1) + (1 \times 0)}{1 \times \sqrt{2}} = 0$$

2.7.2. Ứng suất màng

Vật liệu màng mỏng luôn luôn ứng suất hai trục, nhờ chúng tồn tại trên hình 2.7.3, vì chúng bị kéo dãn theo hai chiều. Nhờ ứng suất biến dạng ứng suất - biến dạng liên quan với hệ thức (2.7.1). Ứng suất σ_x gây nên hệ số biến dạng dọc x với trị là σ_x/Y , nhưng σ_y gây nên số biến dạng dọc x với trị là $-\nu\sigma_x/Y$, do vậy biến dạng tổng của hai :

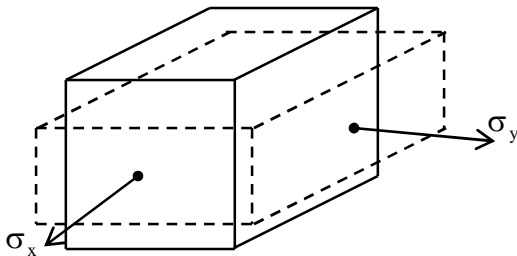
$$\epsilon_x + \epsilon_y = \epsilon_{xy} = \left(\frac{1-\nu}{Y}\right)\sigma_{xy}, \quad \text{với } \sigma_x = \sigma_y = \sigma_{xy}$$

hay
$$\sigma_{xy} = \left(\frac{1-\nu}{Y}\right)\sigma_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{Y'} \quad (2.7.2)$$

ở đây, Y' - thành thạo trị gọi là modul đàn hồi 2 trục. Ứng suất thỏa biến dạng (2.7.2) trị gọi là ứng suất là ứng suất σ_{xy} . Ứng suất là ứng suất này sẽ sinh ra số biến dạng theo trục z, trị liên quan với mặt ứng suất màng và thỏa hình luật Hooke 3 chiều :

$$\epsilon_z = \frac{1}{Y} \left\{ \sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y) \right\} \quad (2.7.2a)$$

Biến dạng này sẽ trở về dạng (2.7.1) khi bỏ qua σ_x và σ_y . Cường độ biến dạng tổng ứng với ϵ_x và ϵ_y .



Hình 2.7.3.

Kết quả biến dạng tổng ứng suất 2 trục của một nền và thể tích khối lập phương

Màng mỏng chỉ là 2 ứng suất: nội và ngoại. Ứng suất ngoại sinh ra do kết quả của ngoại lực tác động lên màng. Khi không có ngoại lực, thì ứng suất ngoại cũng biến mất. Nhưng màng mỏng vẫn tồn tại ứng suất ngay cả khi không có ngoại lực nữa. Đó là ứng suất nội hay ứng suất dư. Nguồn gốc của ứng suất nội là do ứng suất dư trong màng.

2.7.2.1. Ứng suất nội

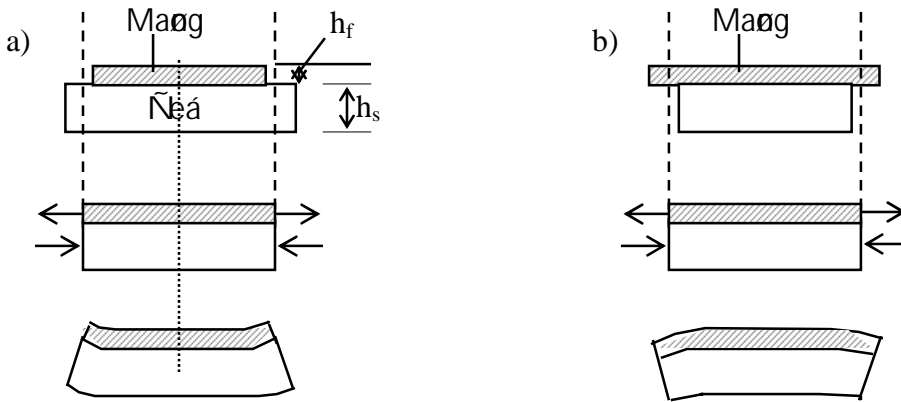
Ứng suất nội tồn tại trong các trục màng - hệ hợp chất, màng tồn tại trong các vật liệu rộng nhất dù ở các tình huống riêng biệt, như xảy ra trong quá trình chế tạo hay gia công cơ, nhiệt sau khi chế tạo.

Mô hình ứng suất nội phát sinh trong quá trình phủ màng rỗng trên bề mặt hình 2.7.4. Các cặp số i-pha biến ứng suất nhỏ theo trục, để duy trì cân bằng cô học rỗng hai lực F vào moment uốn M phải triệt tiêu trên tiết diện ngang màng - rỗng. Nhờ vậy:

$$F = \int \sigma dA = 0$$

$$M = \int \sigma_y dA = 0$$

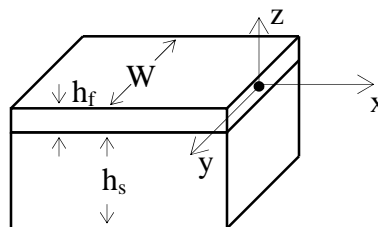
ở rỗng A diện tích tiết diện ngang; M_ cánh tay rỗng của moment.



Hình 2.7.4. a) Màng dôi ứng suất dãn căng; b) Màng dôi ứng suất nén dãn.

Trong trường hợp hợp thì ngược lại (hình 2.7.4a), màng phát triển co lại so với đế nếu màng không bám chắc với đế. Tuy nhiên, khi màng và đế bám chắc vào nhau, thì chúng sẽ bám vào nhau và kích thước của chúng sẽ tăng lên và phải có độ bám chắc vào nhau. Nhờ vậy, ứng suất sẽ phát triển nhỏ hơn mà sẽ có các cặp lực: là lực căng phát triển trong màng các cặp với lực nén trong đế. Tuy nhiên, rỗng không phải là các cặp lực cô học vì các moment ở mọi vị trí của các cặp. Nếu cặp màng - đế rỗng, thì nó sẽ có rỗng hoá nhờ chính nó trên hình, rỗng hoá sẽ có các cặp lực của moment. Nhờ vậy, ứng suất nội của màng sẽ giảm cho rỗng lên. Cường độ uốn tổng hợp ứng suất nội của màng sẽ giảm cho rỗng xuống (hình 2.7.4b). Khi ứng suất các rỗng lớn, thì màng sẽ nứt gãy. Khi ứng suất nén rỗng lớn, thì màng sẽ co lại, rỗng hai đầu rỗng bám dính trên đế. Bây giờ chúng ta hãy giải thích rằng, $h_f \ll h_s$. Nếu với một rỗng và rỗng theo y, các cặp lực theo hướng x, rỗng theo trục z và trục y và trục z.

Hình 2.7.4c.



$$F_f = F_s, \text{ hay } \sigma_f h_f = \sigma_s h_s.$$

$$\text{Hay } \left(\frac{Y}{1-\nu} \right)_f \varepsilon_f h_f = \left(\frac{Y}{1-\nu} \right)_s \varepsilon_s h_s.$$

Vì $h_f \ll h_s$, suy ra rằng $\varepsilon_f \gg \varepsilon_s$. (trừ khi: $Y_s \ll Y_f$) Nếu rỗng hóa rỗng, chuyển đổi mỗi bề mặt xuất hiện trong màng, và kích thước bên của màng hoặc toàn rỗng các rỗng bên kích thước bên của rỗng

Nhiệm vụ toán học ảnh hưởng của ứng suất:

Chúng ta cần phải biết về ứng dụng của ứng suất trong quá trình chế tạo. Nó là loại cấu trúc vì mô hình của nó phải phân tích hoặc xảy ra trong quá trình như phim màng có thể sản sinh ứng suất khi chúng liên tục xảy ra cùng một thời điểm để tạo ra ứng suất. Phân tích, ở rỗng hóa bổ sung vật liệu, thì cấu trúc này sẽ sản sinh ứng suất bên. Các phân tích, ở rỗng hóa vật liệu bổ sung thì sản sinh ứng suất bên. Ví dụ phân tích hoặc kim loại, như Ti rỗng hóa trong buồng chân không xả, hoặc với O_2 - khí có lại bổ sung, có thể phát triển ứng suất bên, do quá trình oxide hóa ở rỗng hóa. Trải lại phim màng - plasma Silicon Nitride (SiN_xHy) rỗng hóa SiH_4 và NH_3 , thì phát triển ứng suất bên lớn, vì $Si(NH_2)_3$ liên tục sẽ bay hơi NH_3 từ phía dưới để tạo ra ứng suất, như nó cũng như tuốt hoặc Si_3N_4 . ($3Si(NH_2)_4 \rightarrow Si_3N_4 + 8NH_3$). Quá trình hoặc rỗng hóa có thể thay đổi ứng suất trong quá trình thì công sau khi phim màng.

Cấu trúc vì mô hình màng và nó phát triển của nó theo thời gian ở rỗng hóa để tạo ra ứng suất bên. Trong số các vùng cấu trúc rỗng hóa thì ứng suất bên hình (2.4.2), màng trong vùng I có ứng suất bên vì ứng suất bên không thể làm giảm rỗng hóa ở rỗng hóa vì mô hình các vì tính thể tích. Tuy nhiên, khi màng chuyển theo hướng cấu trúc của nó và vùng T hoặc vùng II, thì ở rỗng hóa vì mô hình nó phải có các hạt có lại sẽ tạo ra ứng suất bên của nó từ nguyên tử ở rỗng hóa. Khi rỗng hóa các bề mặt - các phát triển. Ở ứng suất bên có thể phát triển thêm khi số rỗng hóa của vật liệu, do số rỗng hóa rỗng hóa thì ứng suất bên 2.5.

Bên phải bề mặt màng bằng ion hay hạt trung hòa là ứng suất bên có thể sản sinh ứng suất bên, do các rỗng hóa hạt này vào bên trong màng và do truyền rỗng hóa rỗng hóa nguyên tử ở rỗng hóa. Chúng cần vào giới hạn các nút mạng, ép buộc các nguyên tử ở rỗng hóa phải dời ra ngoài và các quá trình của nó làm nóng rỗng hóa. Bên phải các hạt này là ứng suất bên trong quá trình phim màng ở rỗng hóa phải rỗng hóa ứng suất bên sinh ra do ứng suất bên hoặc hay cấu trúc vì mô hình. Trong nhiều trường hợp, nó có thể được rỗng hóa khi ở ứng suất.

Hình 2.7.5, trình bày tính chất chung của ứng suất màng σ_f theo áp suất trong lớp phim bằng phân tích phim xai (Thornton, 1986). Chuyển từ vùng I về vùng T do p giảm trong phim sẽ gây nên hai hiệu ứng: giảm số rỗng hóa của nó và phim màng rỗng hóa của nó sẽ rỗng hóa. Số rỗng hóa sẽ làm cho ứng suất bên tăng, vì các ở rỗng hóa vì

$$F = \frac{W(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T}{\left(\frac{1-\nu}{Y}\right)_f \frac{1}{h_f} + \left(\frac{1-\nu}{Y}\right)_s \frac{1}{h_s}} \quad (2.7.7)$$

Nếu $h_s \left(\frac{Y}{1-\nu}\right)_s \gg h_f \left(\frac{Y}{1-\nu}\right)_f$, thì ứng suất nhiệt trong màng là

$$\sigma_f(T) = \frac{F_f}{h_f W} = (\alpha_s - \alpha_f)\Delta T \left(\frac{Y}{1-\nu}\right)_f. \quad (2.7.8)$$

ở đó $\Delta T = (T - T_0)$

Cần chú ý dấu trong biểu thức (2.7.8). Nhiệt độ màng sẽ tăng hoặc giảm tùy thuộc vào độ chênh lệch nhiệt độ cao sẽ có ứng suất nén khi chênh lệch nhiệt độ âm ($\Delta T < 0$), nếu $\alpha_s > \alpha_f$. Trong trường hợp này sẽ có nhiều hơn màng. Ví dụ điển hình này là ứng với màng TiC sẽ có phôi thép sẽ tiếp xúc bằng phương pháp CVD tại $T_0 = 1000^\circ\text{C}$. Với các giá trị

$$\alpha_{\text{Steel}} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \quad \alpha_{\text{TiC}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1};$$

$$\nu_f = 0.19 \quad Y_{\text{TiC}} = 4,5 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2 \quad (450 \text{ KN/mm}^2)$$

Từ (2.7.8) ta tính được ứng suất $\sigma_{\text{TiC}} = -1,67 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ (-1,67 GPa) tại $T = 0^\circ\text{C}$ tức là màng có ứng suất nén.

Phôi lực I

Trong nhiệt động lực học có 2 định luật cơ bản thì ở đây sẽ có nhiều nhất

Định luật thứ 1.

Trạng thái cân bằng của hệ nhiệt động bị ràng buộc bởi hàm U (nhiệt nội năng), nội năng tính như sau:

Nếu hệ cô lập:

$$U = \text{const.} \quad (1.1)$$

Nếu hệ tương tác với các hệ khác thì biểu thức nội năng của hệ khi chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác có dạng:

$$dU = \partial Q - \partial W \quad (1.2)$$

Ở đây ∂W có nghĩa là công thì tích hiện bởi hệ do các thao tác ngoài, ∂Q là nhiệt mà hệ nhận được.

Biểu thức (1.2) biểu diễn định luật bảo toàn năng lượng.

Định luật thứ 2

Trạng thái có thể của hệ có thể ở các trạng thái khác nhau (trạng thái gọi là entropy), nội dung tính chất sau:

1. Với sự biến đổi của quá trình nhỏ bất kỳ của trạng thái, khi hệ hấp thụ nhiệt ∂Q , thì entropy của hệ biến đổi như sau:

$$dS = \partial Q/T \quad (1.3)$$

Ở đây T là nhiệt độ của hệ.

2. Trong quá trình bất kỳ khi hệ cô lập, nhiệt chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, entropy của hệ không giảm:

$$dS \geq 0 \quad (1.4)$$

Ở đây dấu = xảy ra khi tính chất của hệ không thay đổi cho khả năng thiết lập điều kiện của hệ khác nhau.

Các hàm nhiệt động

Nếu ∂Q từ (1.3) vào (1.2) ta nhận được:

$$dU = TdS - \partial W \quad (1.5)$$

Ở đây ∂W là công thì tích hiện bởi hệ do các thao tác ngoài, ∂W là công thì tích hiện bởi hệ do các thao tác ngoài.

Nếu khai thác hệ nhiệt động các thao tác ngoài Y (là tích suy rộng, như áp suất p , công suất từ trường H , công suất điện trường E , số tích các mặt ngoài σ ...), x (toạ độ suy rộng, như thể tích V , momen từ M , vận tốc pha v ...), diện tích Σ ...) và T (nhiệt độ), thì công thì tích hiện:

$$\partial W = Ydx$$

Khi nội dung (1.5)

$$dU = TdS - Ydx \quad (1.6)$$

Phương trình (1.6) có 5 biến là T, Y, x, U, S xác định trạng thái của hệ. Nếu 2 trong các biến là độc lập, thì (1.6) sẽ cho 3 biến là độc lập. Nếu xác định chúng, ngoài phương trình (1.6) cần có thêm 2 phương trình độc lập khác:

$$1) \text{ Phương trình trạng thái } [^1]: f(T, x, Y) = 0 \quad (1.7)$$

- 2) Phương trình biểu diễn nội năng theo nhiệt độ:

$$U = U(T, x_0) \quad (1.8)$$

Ở đây x_0 là giá trị cho trước của các biến suy rộng.

[¹] Phương trình trạng thái là phương trình phụ thuộc vào các biến độc lập của trạng thái, chỉ là không phụ thuộc nhiệt độ khi chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Như vậy, khi biểu diễn các phương trình (1.6), (1.7) và (1.8) thì có thể xác định ta đã cài tính chuẩn nhiệt động của hệ

Cũng có thể xác định ta đã cài tính chuẩn nhiệt động của hệ khi biểu diễn mỗi trong các hàm trạng thái sau đây :

$$\begin{aligned} \text{Nội năng } U &= U(S, x) \\ \text{Enthalpy } H &= H(S, Y) \\ \text{Năng lượng tự do } F &= F(T, x) \\ \text{Thế nhiệt động Gibbs } Z &= Z(T, Y) \end{aligned}$$

Chọn hàm trạng thái hay hàm trạng thái khác tùy thuộc vào số liệu là chọn thông số nào lập của hệ

Lấy hai hàm trạng thái theo 2 thông số nào lập của hệ ta sẽ có hai phương trình độc lập nhau. Hai phương trình này cùng với phương trình (1.6) rồi biểu diễn ta đã cài tính chuẩn nhiệt động của hệ. Như vậy, hàm trạng thái nào gọi là hàm trạng thái, nếu từ nó hay từ nó lập của nó có thể biểu diễn tất cả các tính chất nhiệt động của hệ

Tất cả các biến số trong phương trình (1.6) có thể có 10 cặp liên hệ khác nhau : UT, US, Ux, UY, TS, xS, YS, YT, Yx, Tx, nhờ chúng ta có 4 trong chúng ta có thể liên hệ với hàm trạng thái. Dùng hàm trạng thái có thể phân tích rồi kết hợp bằng thực nghiệm, hoặc rút ra từ lý thuyết động học phân tử của chúng ta có thể minh chứng tính chuẩn nhiệt động của hệ.

Về mặt của (1.6) là phương trình của U theo S và x. Vì vậy, U = U(S, x) là một hàm trạng thái. Nếu 2 thông số nào lập của hệ là S và Y, thì nội năng U lại không phải là hàm trạng thái. Hãy tìm hàm trạng thái của chúng. Muốn vậy, ta cộng thêm số hạng d(Yx) cho 2 vế của (1.6) :

$$\begin{aligned} dU + d(Yx) &= TdS - Ydx + d(Yx) \\ \text{hay } d(U + Yx) &= dH = TdS + x dY \quad (1.9) \\ \text{với } H &= U + Yx. \end{aligned}$$

Như là hàm Enthalpy.

Nếu 2 thông số nào lập là T và x thì hàm trạng thái là năng lượng tự do F. Từ số hạng d(TS) cho 2 vế của (1.6) ta có :

$$\begin{aligned} dU - d(TS) &= TdS - Ydx - d(TS) \\ \text{hay } d(U - TS) &= dF = -SdT - Ydx \quad (1.10) \\ \text{với } F &= U - TS \end{aligned}$$

Gọi F là năng lượng tự do vì trong quá trình đẳng nhiệt, công thực hiện không phải giảm nội năng U (nhờ trong quá trình đẳng nhiệt : $\delta Q = 0$) mà do giảm hàm F này. Thực vậy, khi T = const thì (1.10) có dạng :

$$Ydx = -dF \quad (1.11)$$

Nếu 2 thông số nào lập là T và Y, thì hàm trạng thái là thế nhiệt động Gibbs. Nó có thể rút ra từ phương trình (1.6), hay từ giảm nội năng từ (1.10), cộng thêm số hạng d(Yx) cho cả hai vế của (1.10), ta có :

$$dF + d(Yx) = -SdT - Ydx + d(Yx)$$

hay $d(F + Yx) = d(U - TS + Yx) = dZ = -SdT + x dY$ (I.12)

$$Z = U - TS + Yx.$$

Chú ý rằng, khi dùng biểu thức tổng quát cho các hàm nhiệt động, cần tính dấu trong số hạng biểu diễn công ∂W . Cần nhớ rằng, nếu hệ thực hiện công cho ngoài vật, và nếu ngoài vật thực hiện công cho hệ

Nếu hệ có các thông số $\partial Y = p, x = V, \partial W = p dV$, thì : (I.13)

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & U &= U(S, V) \\ dH &= TdS + Vdp & H &= U + pV \\ dF &= -SdT - pdV & F &= U - TS \\ dZ &= -SdT + Vdp & Z &= U - TS + pV \end{aligned}$$

Nhiệt động cân bằng nhiệt động

Phổ biến trong cân bằng nhiệt động là với các quá trình cân bằng (không thoát kết nối) cho ta thiết lập nhiệt động tổng quát của hệ cân bằng nhiệt động.

1. Hệ cô lập, ($U = \text{const}, x = \text{const}$). Phổ biến trong cân bằng (I.6) với nhiệt động chỉ a cân bằng (I.5) có:

$$TdS > dU + Ydx \quad (I.14)$$

Với $U = \text{const}$ và $x = \text{const}$, cho :

$$TdS > 0$$

Chỉ entropy của hệ cô lập trong quá trình không tính toán. Khi nhiệt động quá trình này xảy ra và chuyển vào cân bằng, thì entropy của hệ sẽ tăng lên giá trị cực đại. Khi entropy của hệ trong trạng thái không cân bằng là S , có trong trạng thái cân bằng là S_0 và hiệu của chúng là $S - S_0 = \Delta S$. Chúng ta có thể viết nhiệt động cân bằng tổng quát của hệ cô lập như là nhiệt động cực đại của entropy dĩ nhiên rằng :

$$\Delta S < 0 \text{ hay } \partial S = 0, \partial^2 S < 0 \quad (I.15)$$

2. Nhiệt động tự do ($T = \text{const}, x = \text{const}$)

Phổ biến trong (I.14) với các biến số độc lập T và x có:

$$dF < -SdT - Ydx \quad (I.16)$$

Nếu với hệ nhiệt động và không sinh công bên ngoài thì :

$$dF < 0$$

Chỉ là nhiệt động tự do giảm và có cực tiểu khi cân bằng tổng quát :

$$\Delta F > 0 \text{ hay } \partial F = 0 \quad \partial^2 F > 0 \quad (I.17)$$

3. Nhiệt động Gibbs

Phổ biến trong (I.14) với các biến số độc lập T và Y có:

$$dZ < SdT - Vdp$$

Khi nhiệt động dĩ nhiên suy rộng là nhiệt động :

$$dZ < 0$$

Điều kiện để nhiệt độ Gibbs giảm và có cực tiểu khi cân bằng tổng quát :

$$\Delta Z > 0 \text{ hay } \partial Z = 0, \partial^2 Z > 0 \quad (1.18)$$

Cũng chỉ bằng minh chứng từ công thức trên, ta nhận được :

- Với $S = \text{const}, Y = \text{const}$, enthalpy có cực tiểu khi cân bằng :

$$\Delta H > 0 \text{ hay } \partial H = 0, \partial^2 H > 0 \quad (1.19)$$

- Với $S = \text{const}, x = \text{const}$, nội năng có cực tiểu khi cân bằng :

$$\Delta U > 0 \text{ hay } \partial U = 0, \partial^2 U > 0 \quad (1.20)$$

Chọn phương trình này hay phương trình khác để nghiên cứu sự cân bằng của hệ tùy thuộc vào thông số điều kiện của hệ:

Nếu $\partial Q = 0$ thì $dS = 0; S = S_{\text{max}}$

- $S, x = \text{const}$ thì $dU = 0; U = U_{\text{min}}$

- $S, Y = \text{const}$ thì $dH = 0; H = H_{\text{min}}$

- $T, x = \text{const}$ thì $dF = 0; F = F_{\text{min}}$

- $T, Y = \text{const}$ thì $dZ = 0, Z = Z_{\text{min}}$.

Tóm lại, các điều kiện ràng buộc giảm trong mọi quá trình bất thuận nghịch xảy ra trong hệ và có giá trị cực tiểu khi hệ cân bằng.

