

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ



Họ và tên: Trần Sĩ Trọng Khanh

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ
PHẢN ỨNG LÊN CẤU TRÚC NANO CỦA
GRAPHITE NHIỆT PHÂN (PG) TỔNG HỢP BẰNG
PHƯƠNG PHÁP CVD**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH
KIỆN NANO**

HÀ NỘI - 2016

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

Trần Sĩ Trọng Khanh

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ
PHẢN ỨNG LÊN CẤU TRÚC NANO CỦA
GRAPHITE NHIỆT PHÂN (PG) TỔNG HỢP BẰNG
PHƯƠNG PHÁP CVD**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: Chuyên ngành đào tạo thí điểm

**LUẬN VĂN THẠC SĨ CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH
KIỆN NANO**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS.TS.Nguyễn Năng Định

HÀ NỘI - 2016

LỜI CẢM ƠN

Luận văn thạc sĩ này được hoàn thành dưới sự hướng dẫn trực tiếp của GS.TS. Nguyễn Năng Định. Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn người thầy kính yêu của mình về sự hướng dẫn tận tình trong thời gian thực hiện luận văn thạc sĩ này. Hơn nữa, trong những năm học tập tại khoa Vật lý kỹ thuật - Công nghệ nano (trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN), thầy đã luôn giảng giải, truyền đạt cho em những kiến thức bổ ích, hướng dẫn chúng em phương pháp tư duy trong khoa học cũng như trong và cuộc sống thực tế.

Em chân thành cảm ơn tập thể cán bộ của phòng thí nghiệm Viện Nghiên cứu ứng dụng và chuyển giao công nghệ cao (IHT) – thuộc Liên Hiệp các hội KH KT Việt Nam đã tận tình chỉ bảo hướng dẫn em thực hiện các công nghệ chế tạo vật liệu graphite nhiệt phân (PG).

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban chủ nhiệm khoa, thư kí văn phòng khoa, ThS. Nguyễn Thị Hạnh cùng toàn thể các thầy cô giáo, các cán bộ của khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, PTN công nghệ nano đã nhiệt tình hướng dẫn, hỗ trợ em trong quá trình học tập và thực hiện luận văn. Đặc biệt, em xin cảm ơn chị Trần Thị Thao, đã nhiệt tình chỉ bảo cho em biết cách tiến hành các thực nghiệm và phân tích kết quả.

Với lòng biết ơn và kính yêu sâu sắc, con xin gửi tới cha mẹ - chỗ dựa tinh thần vững chắc cho chúng con. Cha mẹ đã không quản khó khăn, sẵn sàng quên bản thân mình để lo cho chúng con điều kiện học tập và sinh sống tốt nhất trong suốt những năm tháng học tập ở trường ĐHCN.

Học Viên

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan không sao chép các tài liệu, công trình nghiên cứu của những tác giả khác mà không chú thích rõ ràng trong phần tài liệu tham khảo. Tôi xin chịu mọi trách nhiệm nếu trích dẫn kết quả của tác giả khác mà không chú thích rõ ràng!

Hà Nội, ngày 26 tháng 4 năm 2016

Học viên cao học

Trần Sĩ Trọng Khanh

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	1
CHƯƠNG 1 – PHẦN TỔNG QUAN	2
1.1. Tổng quan về vật liệu Graphite	2
1.1.1. Carbon	2
1.1.2. Graphite	4
1.1.3. Graphite nhiệt phân (PG)	10
1.2. Phương pháp Lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)	12
1.2.1. Định nghĩa CVD	12
1.2.2. Các quá trình trong phương pháp CVD	13
1.2.3. Ưu nhược điểm của phương pháp CVD	16
1.2.4. Ứng dụng của phương pháp CVD	16
1.2.5. Phân loại các phương pháp CVD	16
CHƯƠNG 2. PHẦN THỰC NGHIỆM	18
2.1. Tổng hợp vật liệu Graphite nhiệt phân (PG) bằng phương pháp CVD	18
2.1.1. Những thiết bị dùng trong quá trình CVD để tổng hợp PG	18
2.1.2. Quá trình tổng hợp Graphite nhiệt phân bằng phương pháp CVD	20
2.2. Khảo sát các tính chất của PG	23
2.2.1. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X	23
2.2.2. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng hiển vi điện tử quét SEM	26
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	29
3.1. Nghiên cứu công nghệ chế tạo PG ở vùng nhiệt độ từ 900 đến 1100 ⁰ C	29
3.2. Nghiên cứu cấu trúc tinh thể dị hướng và nano của PG phụ thuộc vào nhiệt độ CVD	34
3.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ CVD lên cơ chế hình thành tinh thể vi mô của PG và tốc độ phát triển của chúng trên nền thạch anh	38
3.4. Tính chất điện	49
KẾT LUẬN	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	52
PHỤ LỤC HÌNH ẢNH	53
PHỤ LỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC	56

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

Ar	Argon
C	Carbon
CN	Công Nghệ
CVD	Phương pháp Lắng đọng pha hơi hóa học
FE-SEM	Kính hiển vi phát xạ trường
KH	Khoa học
Mn	Mangan
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
PG	Graphite nhiệt phân (Pyrolytic Graphite)
PP	Phương Pháp
XDR	Giản đồ nhiễu xạ tia X
VL	Vật liệu

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

STT	Nội dung	Trang
Hình 1.1	Mạng tinh thể của graphite	4
Hình 1.2	Graphite nguyên khai của mỏ graphite tự nhiên Yên Bái đã xử lý tạp	5
Hình 1.3	Giãn nở nhiệt của graphite	6
Hình 1.4	Giãn nở nhiệt của graphite	7
Hình 1.5	Sự phụ thuộc của độ dẫn nhiệt theo nhiệt độ của graphite.	8
Hình 1.6	Các cơ chế hình thành vật liệu trong phương pháp CVD	15
Hình 1.7	Sơ đồ các quá trình tạo vật liệu trên đế của phương pháp CVD	16
Hình 2.1	Sơ đồ lò thí nghiệm CVD-01 để tổng hợp PG	18
Hình 2.2	Ống thép bảo vệ buồng CVD	19
Hình 2.3 a	Thiết bị CVD (phần lò dùng để gia nhiệt và buồng CVD nằm trong lò)	19
Hình 2.3 b	Thiết bị CVD của Viện IHT. Đồ gá dùng để giữ thanh thép không gỉ thông ống dẫn khí khi trên miệng ống bị PG kết tinh làm bịt miệng ống không cho khí đi vào buồng CVD.	20
Hình 2.4	Bình chứa chất màng carbon và các lưu lượng kế dùng để kiểm soát lưu lượng carbon CMC và Ar.	20
Hình 2.5	Ống thạch anh dùng để kết tinh PG.	22
Hình 2.6	Buồng CVD (chi tiết bên trái), nắp dưới có ống bảo vệ can nhiệt (chi tiết bên phải).	22
Hình 2.7	Nhiều xạ Ronghen của PG trong U.S. Patent 4,968,527.	23
Hình 2.8	Phản xạ của tia X trên các mặt phẳng Bragg	24
Hình 2.9	Cấu tạo thiết bị XRD	25
Hình 2.10	Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét (SEM)	26
Hình 2.11	Tương tác giữa chùm tia điện tử với vật liệu	27
Hình 2.12	Máy JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN.	28
Hình 3.1	Kích thước và cách treo tấm đế bằng thạch anh để nhận màng mỏng PG có cấu trúc nano	30
Hình 3.2	Cách bố trí các tấm thạch anh trong ống thạch anh. PG được kết tinh lên các tấm đế đó và lên cả thành ống thạch anh.	30
Hình 3.3	Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở nhiệt độ 1000 ⁰ C. Các tấm đế thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.	31
Hình 3.4	Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở	31

	nhệt độ 950 ⁰ C. Các tấm đế thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.	
Hình 3.5	Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở nhiệt độ 900 ⁰ C. Các tấm đế thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.	32
Hình 3.6	Cách đánh dấu mẫu theo thứ tự trên chiều dọc của ống thạch anh	32
Hình 3.7	Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 1000 ⁰ C	33
Hình 3.8	Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 950 ⁰ C	33
Hình 3.9	Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 900 ⁰ C	34
Hình 3.10	nhieu xạ ronghen của mẫu màng mỏng PG1 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 1000 ⁰ C	35
Hình 3.11	nhieu xạ ronghen của mẫu màng mỏng PG2 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 950 ⁰ C	35
Hình 3.12	nhieu xạ ronghen của mẫu màng mỏng PG3 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 900 ⁰ C	35
Hình 3.13	Đồ thị nhieu xạ ronghen của 3 mẫu màng mỏng PG13,14,15 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh	36
Hình 3.14	Cấu trúc dị hướng của PG nhận được ở nhiệt độ CVD 1000 ⁰ C với thời gian 100 h.	37
Hình 3.15	Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG1 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 1000 ⁰ C	38-40
Hình 3.16	Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG2 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 950 ⁰ C.	40-42
Hình 3.17	Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG3 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 900 ⁰ C	42-44
Hình 3.18	Một số hình ảnh SEM của mặt cắt lớp mẫu PG đã trải qua thí nghiệm CVD trong 100h	45
Hình 3.19	Một số hình ảnh SEM của mẫu PG đã trải qua thí nghiệm CVD trong 100h	46-48
Hình 3.20	Chỉ số điện trở vuông của các mẫu PG1,2,3 được đo bằng máy JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN với các dòng đo khác nhau	49-50

LỜI NÓI ĐẦU

Graphite nhiệt phân tên quốc tế là Pyrolytic Graphite, viết tắt là PG. Vật liệu PG có cấu trúc đặc biệt nên có một số đặc tính dị hướng khác thường do đó nó là vật liệu rất quan trọng trong công nghiệp nói chung và công nghiệp quốc phòng nói riêng.

Trong công nghiệp nói chung, PG không thể thiếu trong các nhà máy hóa chất, nhất là trong nhà máy sản xuất Clor và xút. Chúng được làm điện cực để điện phân muối thu được Clor và xút. Trong lò nhiệt độ cao từ 1600⁰C đến 3000⁰C chúng làm màn phản nhiệt và cách nhiệt. Không có màn phản nhiệt này sẽ không bao giờ đạt được nhiệt độ trên 2000⁰C trong lò chân không. PG còn được sử dụng chế tạo màn lọc đơn sắc cho neutron và nghiên cứu tán xạ Xray. Graphite nhiệt phân có trật tự cao (HOPG) được sử dụng như một yếu tố hòa tan trong quang phổ kế HOPG được sử dụng cho quang phổ Xray. Trong y học, PG còn được dùng như những lớp phủ lên van tim hoặc khớp thay thế trong tiểu phẫu chỉnh hình ...

Trong công nghiệp quốc phòng. Tất cả các loa phụ của động cơ tên lửa từ loại tên lửa chống tăng đến tên lửa tầm xa đều phải dùng đến PG. Nói chính xác hơn, không có PG sẽ không có sở hữu công nghệ tên lửa, dù là tầm gần loại vắc vai như IGLA hay tên lửa vượt đại châu. Đây là loại vật liệu đặc biệt quan trọng trong công nghiệp chế tạo thiết bị công nghệ cao (các loại lò trên 2000⁰C) và công nghiệp sản xuất tên lửa nên liên quan trực tiếp đến quốc phòng của các nước. Do đó những thiết bị công nghệ chế tạo và công nghệ tổng hợp PG hiện được Mỹ và các nước sở hữu tên lửa cầm chuyển giao trên toàn thế giới. Chính vì vậy, việc nghiên cứu đề xuất ra một công nghệ chế tạo PG của luận văn này có thể sẽ là bước tiến mới với nền khoa học kỹ thuật, công nghiệp cũng như quốc phòng của nước ta. Vấn đề này đã được đưa ra thực hiện trước đây ở nước ta trong các công trình [1,11] chỉ mới là những đề tài khảo sát thăm dò mà thôi.

Luận văn đặt ra mục tiêu là khảo sát rõ hơn sự ảnh hưởng của thông số nhiệt độ lên cấu trúc nano của tinh thể PG dựa trên những nghiên cứu đã có về việc tổng hợp Graphite nhiệt phân (PG) bằng phương pháp Lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) tại Việt Nam.

CHƯƠNG 1 – PHẦN TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về vật liệu Graphite

1.1.1. Carbon

Carbon là nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn có ký hiệu là C và số nguyên tử bằng 6, nguyên tử khối bằng 12. Là một nguyên tố phi kim có hóa trị 4 phổ biến, carbon có nhiều dạng thù hình khác nhau, phổ biến nhất là 3 dạng thù hình gồm carbon vô định hình, graphite và kim cương. Carbon là nguyên tố đáng chú ý vì nhiều lý do. Các dạng khác nhau của nó bao gồm một trong những chất mềm nhất (graphite) và hai trong những chất cứng nhất (graphene và kim cương) cũng như là chất bán dẫn tốt nhất, hơn cả silic (graphene). Ngoài ra, nó có ái lực lớn để tạo ra liên kết với các nguyên tử nhỏ khác, bao gồm cả các nguyên tử carbon khác, và kích thước nhỏ của nó làm cho nó có khả năng tạo ra liên kết phức tạp. Vì các thuộc tính này, carbon được biết đến như là nguyên tố có thể tạo ra cỡ 10 triệu loại hợp chất khác nhau, chiếm phần lớn trong các hợp chất hóa học. Các hợp chất của carbon tạo ra nền tảng cho mọi loại hình sự sống trên Trái Đất và chu trình carbon-nitơ dự trữ và tái cung cấp một số năng lượng được sản sinh từ Mặt Trời và các ngôi sao. Carbon cũng có điểm thăng hoa cao nhất trong tất cả các nguyên tố. Trong điều kiện áp suất khí quyển nó không có điểm nóng chảy vì điểm ba trạng thái của nó ở tại $10,8 \pm 0,2$ MPa và 4.600 ± 300 K (~ 4.330 °C hay 7.820 °F), [5,10] do đó nhiệt độ thăng hoa của nó trong trường hợp này vào khoảng 3.900 K [3,12]

Carbon tồn tại trong mọi sự sống hữu cơ và nó là nền tảng của hóa hữu cơ. Phi kim này còn có thuộc tính hóa học đáng chú ý là có khả năng tự liên kết với nó và liên kết với một loạt các nguyên tố khác, tạo ra gần 10 triệu hợp chất đã biết. Khi liên kết với ôxy nó tạo ra carbon điôxít là rất thiết yếu đối với sự sinh trưởng của thực vật. Khi liên kết với hiđrô, nó tạo ra một loạt các hợp chất gọi là các hiđrôcarbon là rất quan trọng đối với công nghiệp trong dạng của các nhiên liệu hóa thạch. Khi liên kết với cả ôxy và hiđrô nó có thể tạo ra rất nhiều nhóm các hợp chất bao gồm các axit béo, là cần thiết cho sự sống, và este, tạo ra hương vị của nhiều loại hoa quả.

Carbon là nguyên tố phổ biến thứ 4 trong vũ trụ về khối lượng sau hydro, heli, và ôxy. Carbon có rất nhiều trong Mặt Trời, các ngôi sao, sao chổi và bầu khí quyển của phần lớn các hành tinh. Một số thiên thạch chứa các kim cương vi tinh thể, loại được hình thành khi hệ Mặt Trời vẫn còn là một đĩa tiền hành tinh. Các kim cương vi tinh thể này có thể đã được tạo ra bằng áp lực rất mạnh và nhiệt độ cao tại những nơi mà thiên thạch đó va chạm. [8]

Có khoảng 10 triệu hợp chất khác nhau của carbon mà khoa học đã biết và hàng nghìn trong số đó là tối quan trọng cho các quá trình của sự sống và cho các phản ứng trên cơ sở hữu cơ rất quan trọng về kinh tế. Trong tổ hợp với các nguyên tố khác, carbon được tìm thấy trong bầu khí quyển Trái Đất và hòa tan trong mọi thực thể có

chứa nước. Với một lượng nhỏ hơn của canxi, magiê và sắt, nó tạo ra thành phần chủ yếu của một lượng rất lớn đá carbonat (đá vôi, đolômit, đá cẩm thạch v.v.). Khi tổ hợp với hiđrô, carbon tạo thành than, dầu mỏ và khí tự nhiên, còn được gọi là các hiđrôcarbon.

Các dạng thù hình của carbon

Các thù hình của carbon là sự khác nhau về cấu trúc mạng nguyên tử mà các nguyên tử tinh khiết có thể tạo ra. Ba dạng được biết nhiều nhất là carbon vô định hình, graphite và kim cương. Một số thù hình kỳ dị khác cũng đã được tạo ra hay phát hiện ra, bao gồm các fullerene, ống nano carbon và Lonsdaleit. Muội đèn bao gồm các bề mặt dạng graphite nhỏ. Các bề mặt này phân bố ngẫu nhiên, vì thế cấu trúc tổng thể là đẳng hướng. Carbon thủy tinh là đẳng hướng và có tỷ lệ độ xốp cao. Không giống như graphite thông thường, các lớp graphite không xếp lên nhau giống như các trang sách, mà chúng có sự sắp xếp ngẫu nhiên.

Ở dạng vô định hình, carbon chủ yếu có cấu trúc tinh thể của graphite nhưng không liên kết lại trong dạng tinh thể lớn. Trái lại, chúng chủ yếu nằm ở dạng bột và là thành phần chính của than, muội, bồ hóng, nhọ nồi và than hoạt tính.

Ở áp suất bình thường carbon có dạng của graphite, trong đó mỗi nguyên tử liên kết với 3 nguyên tử khác trong mặt phẳng tạo ra các vòng lục giác, giống như các vòng trong các hiđrôcarbon thơm. Có hai dạng của graphite đã biết, là alpha (lục giác) và beta (rhombohedral), cả hai có các thuộc tính vật lý giống nhau, ngoại trừ về cấu trúc tinh thể. Các loại graphite có nguồn gốc tự nhiên có thể chứa tới 30% dạng beta, trong khi graphite tổng hợp chỉ có dạng alpha. Dạng alpha có thể chuyển thành dạng beta thông qua xử lý cơ học và dạng beta chuyển ngược thành dạng alpha khi bị nung nóng trên 1000°C.

Vì sự phi tập trung hóa của các đám mây π , graphite có tính dẫn điện. Vật liệu vì thế là mềm và hình thành các lớp, thường xuyên bị tách ra bởi các nguyên tử khác, được giữ cùng nhau chỉ bằng các lực Van-der-Waal, vì thế chúng dễ dàng trượt trên nhau.

Ở áp suất cực kỳ cao các nguyên tử carbon tạo thành thù hình gọi là kim cương, trong đó mỗi nguyên tử được liên kết với 4 nguyên tử khác. Kim cương có cấu trúc lập phương như silic và gecmani và vì độ bền của các liên kết carbon-carbon, cùng với chất đẳng điện nitrua bo (BN) là những chất cứng nhất trong việc chống lại sự mài mòn. Kim cương nhân tạo và vật liệu siêu cứng boron nitride BN được tổng hợp dưới áp suất cao và nhiệt độ cao (Trên 50.000at và 1500°C) trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp ép nóng. Sự chuyển hóa thành graphite ở nhiệt độ phòng là rất chậm và không thể nhận thấy. Dưới các điều kiện khác, carbon kết tinh như là Lonsdaleit, một dạng giống như kim cương nhưng có cấu trúc lục giác. Kim cương và BN ở dạng thù hình Lonsdaleit được tổng hợp dưới áp suất siêu cao và nhiệt độ cao (Từ 400 at trở lên

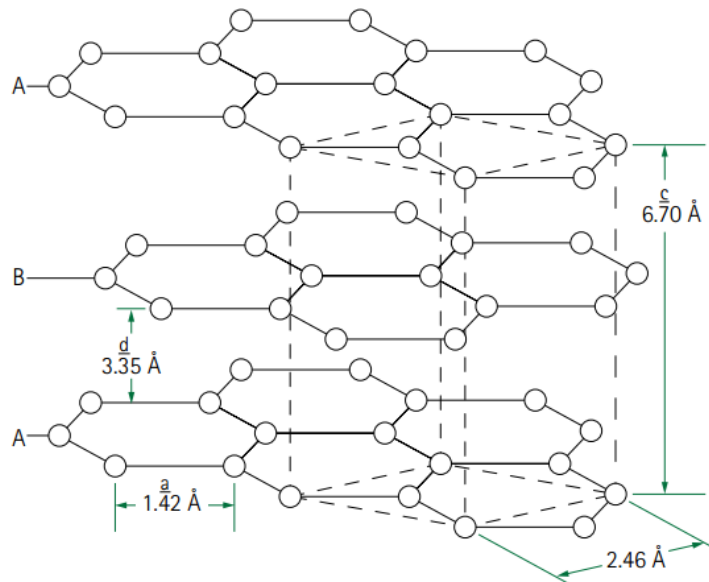
và nhiệt độ trên 1000°C) bằng phương pháp dùng năng lượng của sóng xung kích (Thuốc nổ)

Các fulleren có cấu trúc giống như graphite, nhưng thay vì có cấu trúc lục giác thuần túy, chúng có thể chứa 5 (hay 7) nguyên tử carbon, nó uốn cong các lớp thành các dạng hình cầu, elip hay hình trụ. Các thuộc tính của các fulleren vẫn chưa được phân tích đầy đủ. Tất cả các tên gọi của các fulleren lấy theo tên gọi của Buckminster Fuller, nhà phát triển của kiến trúc mái vòm, nó bắt chước cấu trúc của các "buckyball".

1.1.2. Graphite

a). Cấu trúc mạng graphite

Graphite được định nghĩa như một lớp các vật liệu có nồng độ carbon graphite cao [2]. Dạng graphite của carbon được chỉ ra trên Hình 1.1. Trong mạng lục giác mỗi nguyên tử carbon có 4 điện tử hóa trị ; 3 điện tử trong đó tạo thành liên kết cộng hóa trị bền vững với các nguyên tử xung quanh, nguyên tử thứ 4 liên kết yếu hơn. Lớp hình thành bởi các nguyên tử liên kết với nhau bởi lực Van-der-Waal yếu hơn nhiều. Như vậy, các nguyên tử lân cận trong một lớp bất kì xếp sít ($1,142\text{\AA}$) hơn khoảng cách giữa các lớp ($3,35\text{\AA}$). Cấu hình nguyên tử này dẫn đến tính dị hướng rất mạnh trong mạng tinh thể. Chú ý rằng, sự sắp xếp nguyên tử lặp lại ở mỗi lớp tiếp theo và tồn tại một nguyên tử phía trên tâm của mỗi hình lục giác trong mặt phẳng ngay sát trên.

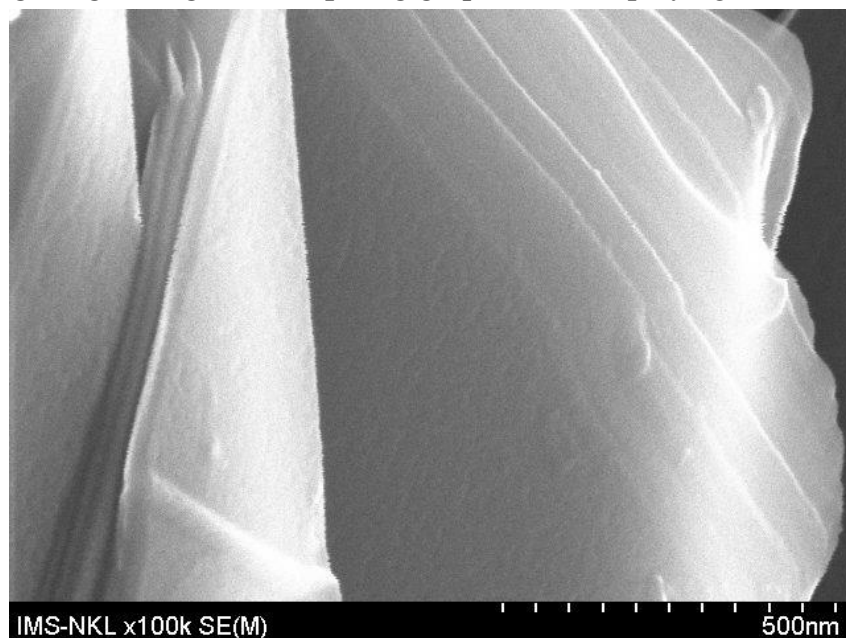


Hình 1.1. Mạng tinh thể của graphite

Tính dị hướng ảnh hưởng rất mạnh đến tính chất của graphite tinh thể và graphite được chế tạo. Chẳng hạn, độ dẫn điện và nhiệt rất cao trong hướng song song với mặt phẳng nguyên tử carbon (hướng a) nhưng thấp hơn hướng vuông góc với các mặt phẳng đó (hướng c). Giãn nở nhiệt thấp theo hướng song song nhưng cao theo

hướng vuông góc. Graphite được chế tạo được hình thành từ các tinh tử (tinh thể rất nhỏ) của cấu trúc đã được mô tả, nhưng sự định hướng ưa thích của các tinh tử bên trong một mảnh có thể thay đổi từ sự định hướng gần như ngẫu nhiên. Điều đó cho các tính chất vật lý ít bị dị hướng so với khi mức độ định hướng ưa thích cao, vì khi đó tính dị hướng thể hiện rất mạnh. Chú ý rằng, ngay cả trong graphite thông thường được định hướng cao nhất của các tinh tử cũng không có được.

Đã xác định rằng graphite gồm nhiều cấu trúc graphite có trật tự, tuy nhiên, trong nhiều trường hợp một lượng chính xác của chất rắn tổng cộng trong graphite có thể gồm carbon được trật tự hóa, hoặc ít nhất carbon với trật tự kém hơn đáng kể mà được mô tả ở trên đối với graphite tinh thể. Số lượng cụ thể của vật liệu như vậy phụ thuộc nhiều vào sự lựa chọn nguyên liệu thô và nhiệt độ lớn nhất đạt được trong quá trình chế tạo. Các tinh tử kém trật tự hơn có lẽ được định hướng ngẫu nhiên trong vật thể và turbostratic thành phần bố lớp; nghĩa là chúng có thể coi như được làm từ các sắp xếp nhỏ song song nhưng các mặt phẳng graphite được quay ngẫu nhiên [7].



Hình 1.2. Graphite nguyên khai của mỏ graphite tự nhiên Yên Bái đã xử lý tạp

Hình 1.1 và hình 1.2 thể hiện cấu trúc phân lớp của graphite. Các hạt graphite tự nhiên gồm những tấm mặt phẳng nguyên tử xếp chồng lên nhau. Trong Hình 2 ta thấy được cấu trúc của của những hạt graphite nhận được sau khi đã xử lý tạp. Hạt graphite này là tập hợp nhiều tấm graphite có kích thước chiều dày chỉ khoảng một vài chục nanomet nằm xếp sát lên nhau. Các tấm này rất dễ tách ra khỏi nhau và từng tấm mỏng có kích thước nanomet này dễ dàng bọc lấy các hạt SiO_2 như kiểu lấy một tờ giấy để gói một quả cam vào trong vậy.

b). Các tính chất của Graphite

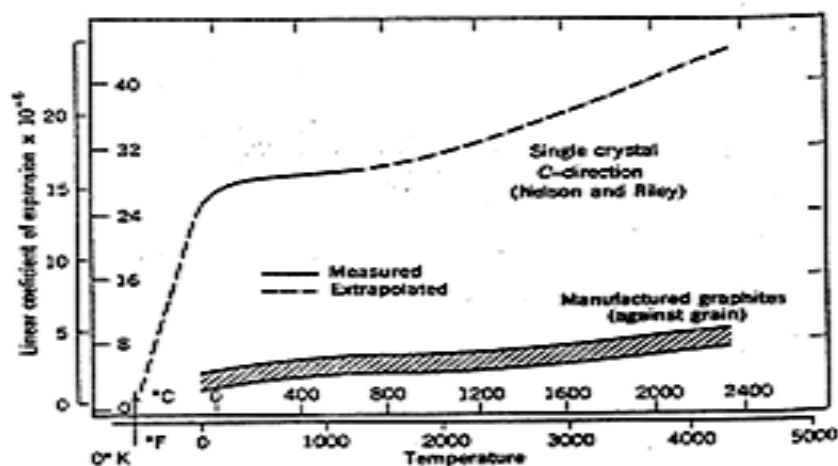
Độ xốp

Độ xốp của graphite là do sự bay hơi chất bốc trong quá trình chế tạo và sự co ngót khác nhau của các tinh tử gây nên. Về mặt lý thuyết, graphite đa tinh thể có thể đạt mật độ 100% ở nhiệt độ xử lý cao nhất, Tuy nhiên, các chỗ trống hình thành trong quá trình nguội do sự co ngót khác nhau theo các hướng a và c của các tinh tử định hướng ngẫu nhiên. Sự triệt tiêu các lỗ trống này có thể thực hiện được thông qua việc sử dụng áo suát và nhiệt độ cao để đồng thời tạo graphite đa tinh thể. Dòng chảy dẻo sẽ thu được và các tinh tử có thể xếp thành hàng với trục c song song với lực ép. Tuy nhiên, cần nhớ rằng, điều này có thể gây nên tính dị hướng mạnh hơn và do đó những tính chất khác có sự thay đổi mạnh hơn độ xốp. Thực tế nung đới áp suất cao cho graphite có định hướng và mật độ trung gian giữa graphite ép nóng và graphite thương phẩm

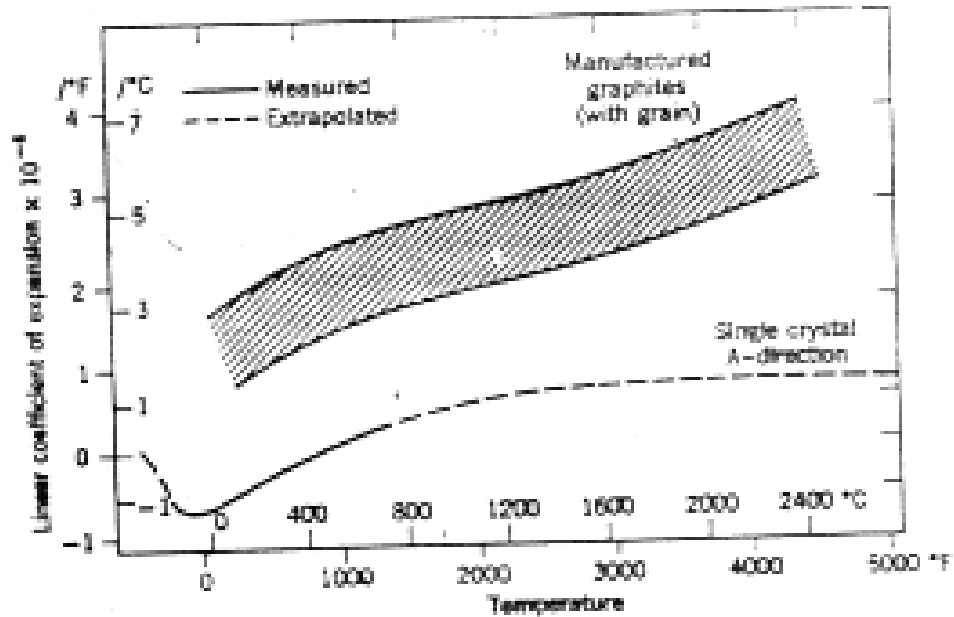
Một vài phương pháp làm tăng mật độ graphite ít nhất đã thành công một phần. Tẩm ướt hắc ín nhiều lần làm cho mật độ graphite đạt đến giá trị khoảng 1,9mg/cc. Việc thêm carbon ngược trở lại hỗn hợp cốc-hắc ín cũng được quan tâm. Trong khi theo phương pháp này mật độ tăng lên thì lại có nhược điểm, chẳng hạn về độ bền chống sốc nhiệt lại trở thành vấn đề.

Giãn nở nhiệt

Giãn nở nhiệt là ảnh hưởng của sự dao động nhiệt mạng nguyên tử, các tính chất đàn hồi của các tinh tử, và liên kết giữa các tinh tử và các hạt trong tinh tử đó. Hình 1.3 và Hình 1.4 so sánh giãn nở nhiệt của các đơn tinh thể với giãn nở nhiệt của graphite.



Hình 1.3. Giãn nở nhiệt của graphite

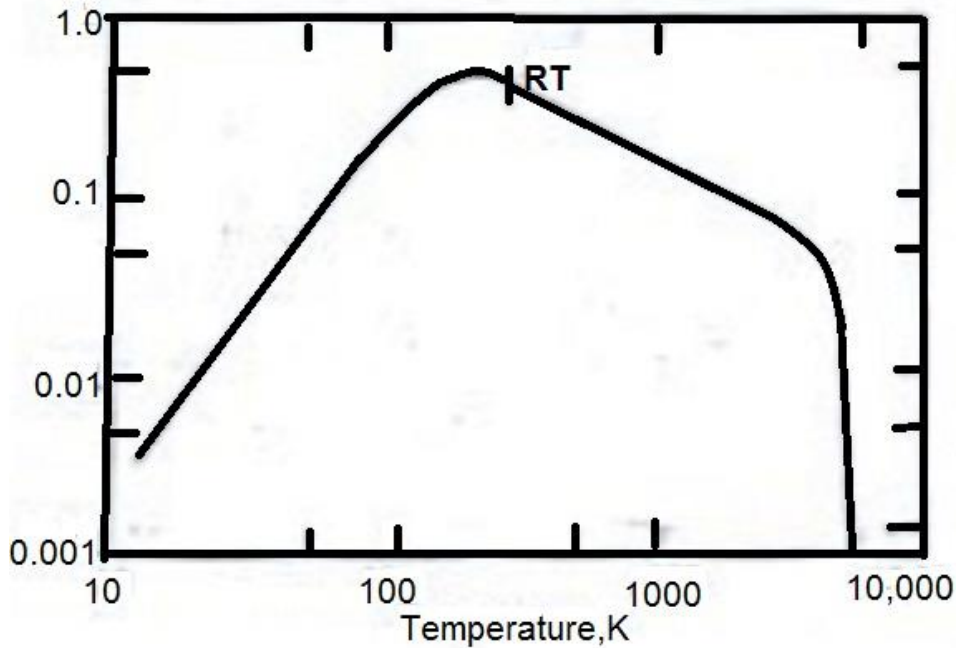


Hình 1.4. Giãn nở nhiệt của graphite

Chú ý đến sự co theo hướng a của tinh thể graphite ở nhiệt độ thấp. Mrozowski đã đưa ra mô hình giải thích quan hệ giữa các tính chất của đơn tinh thể và đa tinh thể. Theo đó, các tinh tử dị hướng liên kết với nhau bằng liên kết mạnh ở chu vi của các mặt phẳng lớn hơn và do vậy khi graphite đa tinh thể nguội sau khi xử lý nhiệt, liên kết ngang mạnh làm co vật thể do nồng độ thấp của các tinh tử trong hướng song song với mặt phẳng. Việc co khác nhau theo hướng song song và vuông góc sẽ gây nên những lỗ xóp không thể tránh khỏi và nội ứng suất. Rã nhót giải phóng ứng suất ở nhiệt độ trên 4100-4500°F; tuy nhiên, vì nhiệt độ bị hạ thấp nên ứng suất vẫn còn lại. Colin thì cho rằng, các tinh tử giãn nở ngược lại về phía các lỗ trống được tạo ra, do đó nó chỉ góp phần nhỏ vào giãn nở chung của cả hệ. Điều này giúp cho việc giải thích một vài sự khác nhau giữa giãn nở của các tinh tử và graphite gia công.

Độ dẫn nhiệt

Trong hướng a, độ dẫn điện của đơn tinh thể graphite là cao nhất trong số các vật liệu trên những khoảng nhiệt độ nhất định. Như đã nói trước đây, trong hướng c, độ dẫn điện cực kì thấp. Graphite được chế tạo nói chung là chất dẫn điện khá tốt, tuy nhiên, độ dẫn nhiệt có thể thay đổi trong một khoảng rộng tùy theo loại graphite hoặc định hướng các tinh tử của nó. Chẳng hạn, xóp graphite được chuẩn bị có độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ phòng thấp 0,5 Btu/Ft/hr/F với hạt. Một vài loại graphite định hướng cao, mật độ cao được phát triển gần đây có độ dẫn nhiệt theo hạt vượt quá 150Btu/Ft/hr/F. Giá trị theo hướng a của đơn tinh thể khoảng 800.



Hình 1.5. Sự phụ thuộc của độ dẫn nhiệt theo nhiệt độ của graphite.

Nói chung chấp nhận rằng, truyền nhiệt trong graphite theo cơ chế dao động mạng, độ dẫn nhiệt giảm trên nhiệt độ phòng phù hợp với giả thiết này. Trong graphite đa tinh thể, độ dẫn nhiệt bị ảnh hưởng mạnh bởi kích thước tinh tử, liên kết giữa các tinh tử, hiệu ứng định hướng và độ xốp. Bản chất sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn nhiệt được chỉ ra trên Hình 1.5. Các số liệu trên khoảng 5000°F là rất hiếm. Trên nhiệt độ này độ dẫn nhiệt giảm đi rất mạnh là do hình thành các khuyết tật mạng nhiệt. Điều này cần được khẳng định vì rõ ràng là có thể có một vài ảnh hưởng quan trọng đến việc sử dụng graphite ở nhiệt độ này, đặc biệt ứng dụng trong hàng không và hạt nhân.

Nhiệt dung riêng

Nhiệt dung riêng không phải là hàm nhạy cảm của vật liệu và công nghệ. Công trình của Rasor và McClelland chỉ ra rằng, nhiệt dung riêng tăng ở nhiệt độ trên 5000°F ứng với giảm độ dẫn nhiệt.

Độ phát xạ của các loại graphite khác nhau thì khác nhau nhưng chịu ảnh hưởng nhiều hơn đối với sự kết thúc về mặt trên mẫu được thử nghiệm. Những khó khăn khi nhận được giá trị mô tả do nhiệt độ cao làm thay đổi đặc tính bề mặt. Giá trị phát xạ chuẩn tổng đại diện là 0,77. Các phép đo của phát xạ phổ ở 6500A° cho thấy giá trị 0,77 là đối với graphite được đánh bóng và khoảng 0,90 đối với bề mặt mờ. Phát xạ phổ của graphite ở bước sóng 2000 đến 7500A° gần như là hằng số.

Sốc nhiệt

Độ bền chống sốc nhiệt là khả năng của vật liệu chống lại sự làm yếu hoặc phá hỏng khi được nung nóng hoặc làm nguội đột ngột. Không có phép thử tiêu chuẩn nào được dùng để đánh giá chính xác tính chất này. Tuy nhiên, thực tiễn có một vài phép

thử được sử dụng cho những áp dụng đặc biệt khi hình dáng có thể được xác định. So sánh với các vật liệu gốm khác, graphite chống sốc nhiệt rất tốt và trong hầu hết các phép thử thường được áp dụng cho gốm đã không thể làm hỏng graphite. Độ bền chống sốc nhiệt khác thường của graphite tăng lên do sự tổ hợp các tính chất vật lý như độ bền cao, dẫn nhiệt tốt, module đàn hồi thấp và hệ số dẫn nhiệt nhỏ. Công thức 4 yếu tố $\left[\frac{KS}{\sigma E} \right]$ thường được dùng cho graphite chỉ với ý rất định tính vì còn nhiều yếu tố khác chưa được biết cũng đóng vai trò quan trọng.

Tính chất cơ học

Có lẽ đặc trưng nổi bật của graphite được dùng cho ngành chế tạo tàu vũ trụ là tỷ số độ (bền/khối lượng) cao so với hầu hết các vật liệu chịu nhiệt khác. Graphite cấp độ ECA là điển hình cho loại có hạt mịn, chất lượng tốt nhất.

Nói chung, độ bền ở nhiệt độ thường của carbon và graphite giảm giữa 1000 và 2000psi, độ bền uốn giữa 1000 và 3500psi, độ bền nén từ 3000 đến 8500psi và module đàn hồi khi kéo từ 0,5 đến $2,5 \cdot 10^6$ psi. Các giá trị này là dọc theo hạt, và các giá trị vuông góc với chiều hạt thì thấp hơn. Tất nhiên, cơ tính phụ thuộc vào cấu trúc tế vi, đặc biệt là sự định hướng.

Một quy luật so sánh được rút ra từ thực nghiệm đối với độ bền kéo của graphite cho rằng, ở 2500°C độ bền kéo cao gấp đôi giá trị quan sát được ở nhiệt độ phòng. Sự khác thường của graphite loại CEQ là do chất lượng cao của muối đèn ở trong vật liệu này. Muối đèn như nói trước đây, không có được mức độ kết tinh cao. Một quan hệ thô giữa một vài loại graphite đã chỉ ra rằng, mật độ khối ở nhiệt độ thường có thể dùng để tiên đoán độ bền kéo ở nhiệt độ cao.

Các độ bền uốn và xoắn của graphite cũng tăng khi nhiệt độ tăng. Những khó khăn trong việc xác định cơ tính ở trên 4500F là rất nhiều. Nhiệt độ ứng với độ bền cực đại khó xác định thật chính xác. Ngoài ra, tốc độ giảm độ bền khó tiếp cận. Tuy nhiên, một vài số liệu gần đây chỉ ra rằng, có thể tìm thấy độ bền có thể sử dụng cho đến 5500F. Một số nhà nghiên cứu đã thử giải thích quan hệ giữa độ bền tăng theo nhiệt độ. Mrozowski đã đóng góp nó vào việc giải phóng ứng suất mà ứng suất này tăng do hiện tượng co dị hướng của các đơn tinh thể trong vật đa tinh thể. Martens giả thiết rằng độ dẻo của graphite tăng ở nhiệt độ cao có thể cho phép biến dạng cục bộ quanh những chỗ tập trung ứng suất và do đó cho phép chịu tải cao hơn trước khi bị phá hủy. Ở nhiệt độ trên 4500F vật liệu dẻo đến mức những thay đổi của nhiệt độ không ảnh hưởng đáng kể đến dòng chảy vật liệu quanh nơi tập trung ứng suất như hầu hết các vật liệu khác. Mrozowski cũng giả thiết rằng phá hủy ở nhiệt độ cao là phá hủy dẻo. Bề mặt gãy cho thấy sự xuất hiện của phá hủy giòn do phá hủy xảy ra thông qua cầu nối chất kết dính hoặc giữa chất kết dính và các hạt điền đầy.

Tốc độ rã ở trạng thái ổn định của khối carbon phụ thuộc không chỉ vào ứng suất đặt vào và nhiệt độ của vật thể mà còn phụ thuộc, nh nhiều tính chất khác, vào xử

lý nhiệt trước đó của vật liệu cũng như vào dạng carbon cơ sở của nó. Chẳng hạn, carbon nung ở 1000°C sẽ chảy dẻo đáng kể ở trên 1500°C. Tuy nhiên, vật liệu đã được xử lý nhiệt ở 3000°C không chảy rã rệt ở dưới 2300°C. Ở nhiệt độ sau, tốc độ rã ròi khoảng 0,05% trong một giờ khi ứng suất bằng 85% độ bền kéo của nó ở nhiệt độ phòng. Những nghiên cứu sơ bộ chỉ ra rằng, tốc độ rã ròi của vật liệu cơ sở muối đèn gần bằng một phần mười giá trị của graphite nền cốt ở 2600°C và 8500 psi. Tốc độ rã ròi nhiệt độ cao của graphite tạo hình hạt nhỏ chịu ứng suất dọc hạt với các ứng suất khác nhau ở khoảng nhiệt độ từ 3600 đến 4800F đã được đo. Ở nhiệt độ cao biến dạng dẻo của graphite như là hàm của thời gian với ứng suất đã cho, cho thấy đường cong 3 giai đoạn đặc trưng của hầu hết kim loại.

Xói mòn

Khả năng graphit chống lại xói mòn là cực kỳ quan trọng trong tên lửa được dẫn đường, buồng phản ứng hạt nhân và các ứng dụng khác ở nhiệt độ cao. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến xói mòn graphit, và cơ chế chính xác chưa được biết rõ. Nói đơn giản, xói mòn có thể do khả năng phản ứng hoá học và do mài mòn cơ học. ở nơi không có khả năng phản ứng hoá học thì hiệu ứng xói mòn do khí nóng có thể bỏ qua. điều này có thể thấy rõ khi dùng dòng phun heli ở 2000°C với tốc độ 900 ft/sec. Trong 24 giờ, tổn thất khối lượng duy nhất được quan sát thấy là do tách các hạt đã bị bong ra trước đó trong quá trình gia công cơ bề mặt.

Khi khảo sát tình huống mà các phản ứng hoá học có thể xảy ra, các yếu tố khác tương đương, thì tốc độ xói mòn tăng lên khi nhiệt độ tăng. Trong ứng dụng tuyền các hiệu ứng hóa học và cơ học là lớn và phức tạp do nhiệt độ và áp suất cao và tốc độ dòng khí thoát ra lớn. Thêm vào hiệu ứng ô-xi hoá (nếu có), các thành phần khác trong khí thoát ra có thể có hiệu ứng nguy hiểm đến khả năng phản ứng hóa học của graphit. Các tạp chất có mặt trong graphit cũng có thể ảnh hưởng đến cơ chế xói mòn.

Nghiên cứu tế vi graphite khối sau khi dùng trong động cơ tên lửa thấy rằng, xói mòn xảy ra trước tiên ở chất kết dính. Các hạt do liên kết yếu sẽ nhạy cảm hơn đối với xói mòn cơ học. Cơ chế xói mòn rất phức tạp và không được hiểu rõ. Tuy nhiên, rõ ràng là các chi tiết cấu trúc tế vi, môi trường bên ngoài, các tính chất cơ-nhiệt-hóa đều ảnh hưởng đến xói mòn.

1.1.3. Graphite nhiệt phân (PG)

Graphite nhiệt phân tên tiếng Anh là Pyrolytic Graphite (PG) là một hình thức đặc biệt của graphite được sản xuất bằng cách phân hủy các khí ga hydrocarbon ở nhiệt độ rất cao trong lò. Kết quả nhận được là một sản phẩm siêu tinh khiết có mật độ gần với lý thuyết và vô cùng bất đẳng hướng. Ví dụ như PG thể hiện tính dẫn nhiệt rất tốt theo hướng a,b và theo hướng c thì độ dẫn nhiệt thấp hơn cả gạch chịu lửa. Tính chất cơ lý, nhiệt và những tính chất điện nói chung là cao hơn nhiều so với graphite thông thường.

PG có thể ở dạng tấm hoặc phủ lên như một lớp chống thấm trên bề mặt các loại vật liệu khác.

Tính chất của PG [4]

- *Tính chất nguyên tử*

Số hiệu nguyên tử : 6

Bán kính nguyên tử : 0.077 nm

Nguyên tử khối : 12.011 amu

Chức năng làm việc quang : 4.8eV

Hấp thụ neutron nhiệt mặt cắt ngang : 0.0034 Barns

- *Những tính chất vật lý*

Nhiệt độ sôi : 5000°C

Mật độ tại 20°C : 2.25 g/cm³

Nhiệt độ nóng chảy : 3650°C

- *Tính chất điện*

Điện trở tại 0°C : 1357 u [[Omega]] cm

Điểm lạnh tại 0°C,

Điểm nóng tại 100°C : +0.70 mV

- *Tính chất nhiệt*

Hệ số mở rộng tuyến tính tại 0 – 100°C : 0.6 4.3x10⁶ m/mK

Nhiệt dung riêng tại 25°C : 712 J/kgK

Độ dẫn nhiệt tại 0 – 100°C : 80 240 W/mK

- *Tính chất cơ học*

Mô đun tổng hợp : 33 MPa

Độ cứng : 0.51.0 kgf/mm²

Mô đun đàn hồi : 4.80 Gpa

Graphite nhiệt phân kết tinh theo một cấu trúc có trật tự tốt với trục c của các tinh tử nằm vuông góc với bề mặt của màn chắn. Chất kết tinh thể hiện sự định hướng rất cao với cấu trúc tế vi giống như hình chóp nón mà ở đó đáy được định hướng về phía màn chắn như .

Một vài sự khác nhau về cấu trúc giữa graphite nhiệt phân và graphite thương phẩm (được chế tạo từ cốc dầu hoả và nhựa đường). Đặc biệt cần chú ý đến mật độ của vật liệu. Graphite loại ATJ, có lẽ là tiêu chuẩn công nghiệp không gian, chỉ đạt được 70% mật độ lý thuyết. Ngược lại, tùy theo điều kiện phân huỷ, graphite nhiệt phân có thể nhận được mật độ vượt quá 99% giá trị lý thuyết. Những khác nhau khác

về cấu trúc liên quan đến sự khác nhau về định hướng tinh thể của các tinh tử và kích thước các tinh tử. Tinh thể graphite dị hướng cho trên Hình 1.1.

Các tinh tử trong graphite nhựa đường là đồng dạng trong mỗi mặt phẳng nguyên tử thứ hai theo hướng c. Như là kết quả của phân rã nhiệt, các mặt phẳng trong tinh tử graphite nhiệt phân cho thấy cấu trúc định hướng ngẫu nhiên so với các tinh tử khác. Ngoài ra, mặt phẳng đáy không phẳng mà bị uốn hoặc xoắn. Những sự khác nhau này gây nên những khác nhau về khoảng cách mạng c_0 . Đối với tinh tử graphite thông thường có giá trị $c_0=6,71\text{\AA}$ còn đối với graphite nhiệt phân ở khoảng 2100°C thì $c_0=6,90\text{\AA}$.

Ngoài ra, các tinh thể còn có định hướng tinh thể khác nhau. ở đây sự định hướng được xác định như là tỷ số của số tinh tử có trục c nằm vuông góc với bề mặt so với số tinh tử nằm song song bề mặt. Tỷ số dị hướng quyết định mức độ dị hướng tinh chất, và trong graphit nhiệt phân đạt được 1000/1. Ngược lại, trong graphite nhựa đường tỷ số này là 5/1. Có ít hoặc không có carbon vô trật tự trong graphite nhiệt phân.

Các tính chất của graphite nhiệt phân nhạy cảm với điều kiện sản xuất đến mức mà graphite nhiệt phân có thể được gọi là một lớp vật liệu hơn là vật liệu đơn lẻ. Trong số các thông số sản phẩm thì hình học của chất nền, nhiệt độ phân hủy, tốc độ dòng khí là quan trọng hơn cả.

1.2. Phương pháp Lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)

1.2.1. Định nghĩa CVD

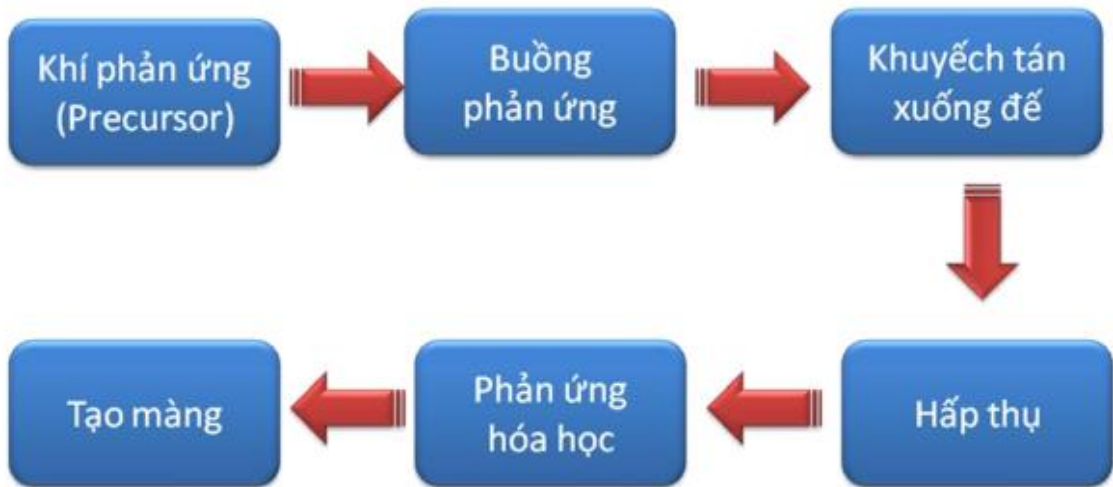
CVD là tên viết tắt bằng tiếng Anh của từ Chemical Vapor Deposition tức là phương pháp *Lắng đọng hơi hóa học*. Đây là một phương pháp linh hoạt được sử dụng để chế tạo các vật liệu rắn có độ tinh khiết và hiệu suất cao. CVD có thể chế tạo hầu hết các kim loại. Một số phi kim quan trọng như Cacbon, Silicon, ... cũng như một số lượng lớn các hợp chất Carbide, Nitride, Oxide..., và nhiều loại vật liệu khác.

CVD là phương pháp mà vật liệu rắn được lắng đọng từ pha hơi thông qua các phản ứng hóa học xảy ra ở gần bề mặt để được nung nóng để tạo thành màng mỏng

Trong CVD, vật liệu rắn thu được là dạng lớp phủ, bột hoặc đơn tinh thể. Bằng cách thay đổi điều kiện thí nghiệm, vật liệu đế, nhiệt độ đế, thành phần cấu tạo của hỗn hợp khí phản ứng, áp suất... có thể đạt được những đặc tính khác nhau của vật liệu. Điểm đặc biệt của công nghệ CVD là có thể chế tạo được màng với độ dày đồng đều và ít bị xốp ngay cả khi hình dạng đế phức tạp. Một điểm đặc trưng khác của CVD là có thể lắng đọng chọn lọc, lắng đọng giới hạn trong một khu vực nào đó trên đế có trang trí hoa văn. CVD được sử dụng để chế tạo nhiều loại màng mỏng. ví dụ chế tạo các màng ứng dụng trong công nghệ vi điện tử như: Màng cách điện, dẫn điện, lớp chống gỉ, chống oxi hóa và lớp epitaxy. Chế tạo sợi quang chịu nhiệt, và có độ bền

tốt. sử dụng được với những vật liệu nóng chảy ở nhiệt độ cao và chế tạo pin mặt trời, sợi composit nhiệt độ cao, các vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ cao.

Quá trình tạo màng bằng phương pháp CVD có thể được mô tả theo sơ đồ sau



Khí precursor đưa được dòng đối lưu vận chuyển, gặp môi trường nhiệt độ cao hay plasma sẽ xảy ra hiện tượng va chạm giữa các electron với ion hay electron với neutron cũng có thể là electron va chạm với electron để tạo ra gốc tự do. Sau đó, các phân tử gốc tự do khuếch tán xuống đế, gặp môi trường nhiệt độ cao tại đế sẽ xảy ra các phản ứng tạo màng tại bề mặt đế. Sản phẩm phụ sinh ra sau khi phản ứng sau đó sẽ khuếch tán ngược vào dòng chất lưu, dòng chất lưu đưa khí precursor dư, sản phẩm phụ, khí độc ra khỏi buồng.

Ta có thể mô tả quá trình CVD bằng phương trình:



Trong CVD xảy ra phản ứng pha khí ở gần hoặc trên bề mặt đế được nung nóng: tác chất ở thể khí tạo thành vật liệu rắn cộng với sản phẩm ở thể khí

1.2.2. Các quá trình trong phương pháp CVD

a) Vận chuyển các precursor vào buồng phản ứng

Dòng khí vận chuyển trong buồng bao gồm *dòng chảy* do sự phun khí vào buồng và *dòng khuếch tán* do sự chênh lệch nồng độ của vật liệu lên đế nền. Dòng chảy của khí (dòng đối lưu) không thể vận chuyển khí xuống đế nền mà dòng khuếch tán mới chính là dòng gây ra hiện tượng lắng đọng trong CVD.

Các quá trình CVD làm việc ở nhiệt độ khác nhiệt độ phòng. Đôi khi chỉ có mẫu bị đun nóng (thành bình lạnh), trong một số trường hợp khác buồng bị nung nóng (thành bình nóng). Đôi khi các quá trình xảy ra ở nhiệt độ thấp (ví dụ lắng đọng của parylene từ dimer precursor). Sự thay đổi của nhiệt độ đòi hỏi sự vận chuyển nhiệt từ một bộ phận cấp nhiệt tới mẫu. Nhiệt độ của dòng khí sẽ bị ảnh hưởng bởi môi trường

xung quanh nó (bao gồm thành buồng và đế được nung nóng), và nhiệt độ này sẽ ảnh hưởng trở lại phản ứng hóa học ở pha khí.

Sự truyền nhiệt xảy ra theo 3 cách chủ yếu:

Dẫn nhiệt (Thermal conduction): sự vận chuyển nhiệt trong chất rắn, chất lỏng, hoặc chất khí. Sự truyền nhiệt trong chất khí có cơ chế giống như trong vận chuyển khối. vận chuyển nhiệt trong chất rắn có thể nghĩ giống như sự khuếch tán của phonon (sự dao động mạng) . Sự dẫn nhiệt rất khác nhau trong những vật liệu khác nhau.

Đối lưu (Convection): xảy ra trong môi trường chất lỏng hoặc khí, khi có gradient nhiệt độ dẫn đến sự giãn nở nhiệt khác nhau. Cơ chế này cũng giống như trong vận chuyển khối sẽ xét bên dưới.

Bức xạ nhiệt (Thermal radiation): xảy ra ngay cả ở trong chân không bởi sự vận chuyển của các photon

b) Các phản ứng pha khí

Tùy thuộc vào các precursor khác nhau mà trong buồng xảy ra các phản ứng hóa học khác nhau. Các precursor có thể chia ra làm bốn nhóm chính *Halide* (hợp chất với các nguyên tố hydrogen Cl, F, Br như SiCl_4 , WF_6 , AlBr_3 , ...) , *Carbonyl* (hợp chất với nhóm CO như $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Pt}(\text{CO})\text{C}_{12}$...), *Hydride* (hợp chất với H như AsH_3 , SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 , ...) hay *Metalloganic* (các hợp chất kim loại-hữu cơ như $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$...).

Các yêu cầu về đặc tính cần của precursor bao gồm: ổn định ở nhiệt độ phòng, dễ bay hơi ở nhiệt độ thấp, có thể điều chế với độ tinh khiết cao và có thể phản ứng hoàn toàn trong vùng phản ứng mà không xảy ra phản ứng phụ.

Các phản ứng trong phương pháp CVD có thể xảy ra trong pha khí hoặc trên bề mặt đế hoặc cả hai. Những phản ứng này bao gồm phản ứng nhiệt phân, thủy phân, phản ứng khử, oxi hóa ... có thể được kích thích bằng nhiều cách.

c) Khuếch tán và kết hợp để tạo màng trên đế

Sau khi phản ứng xảy ra, các phân tử vật liệu sẽ được hấp thụ trên bề mặt đế. Một khi hấp thụ trên bề mặt đế, các phân tử vật liệu sẽ được khuếch tán đến vùng phát triển. Độ linh động và khả năng khuếch tán trên bề mặt đế của phân tử precursor phụ thuộc vào các tính chất như cấu trúc, nhiệt độ của đế.

Ba cơ chế hình thành vật liệu chính trong phương pháp CVD (Hình 1.6) là cơ chế Frank-Van der Merwe hình thành lớp, cơ chế Volmer-Weber hình thành đảo (island) và cơ chế Stranski-Krastanov kết hợp của cả 2 cơ chế trên

(a) Volmer-Weber: (island growth):



M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, p. 277 (1926).

(b) Frank-Van der Merwe: (layer growth; ideal epitaxy):



F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, p. 205 (1949).

(c) Stranski-Krastanov: (layers + islands):



J. N. Stranski and L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146**, p. 797 (1938).

Hình 1.6. Các cơ chế hình thành vật liệu trong phương pháp CVD

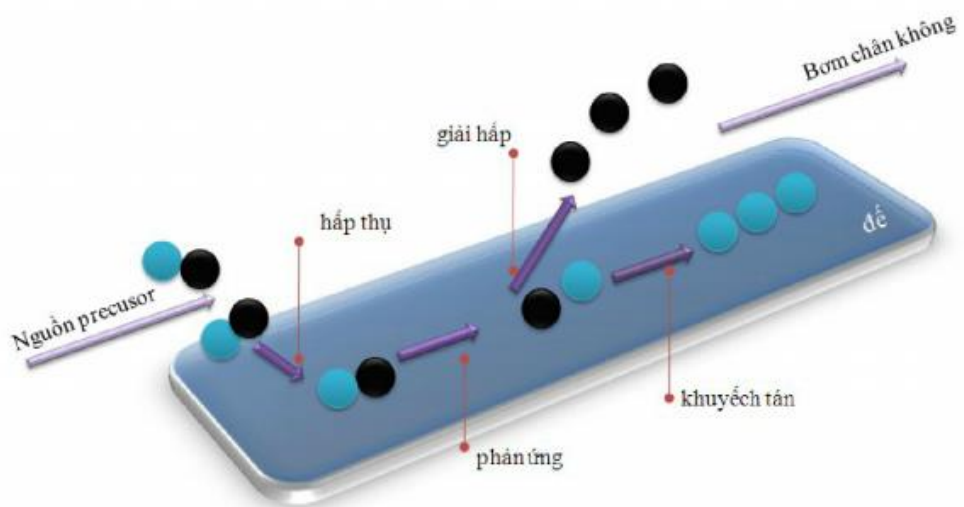
(a) cơ chế Volmer-Weber

(b) cơ chế Frank-Van der Merwe

(c) cơ chế Stranski-Krastanov

d) Giải hấp các sản phẩm phụ và vận chuyển ra khỏi buồng

Trong bước cuối cùng của phương pháp CVD các sản phẩm phụ được giải hấp ra khỏi đế và vận chuyển ra các buồng phản ứng. Các sản phẩm phụ hình thành trên bề mặt đế phụ thuộc vào sự tương tác giữa chúng với đế. Trong khi đó, khả năng loại bỏ các sản phẩm này phụ thuộc vào áp suất, sự có mặt của khí tải và thiết kế của hệ.



Hình 1.7. Sơ đồ các quá trình tạo vật liệu trên đế của phương pháp CVD

1.2.3. Ưu nhược điểm của phương pháp CVD

a) Ưu điểm

CVD có nhiều ưu điểm khiến nó trở thành một phương pháp lắng đọng quan trọng:

- Không bị hạn chế do sự che khuất khi lắng đọng như các phương pháp phun xạ, bốc bay và các phương pháp Lắng đọng pha hơi vật lý (PVD) khác. Do vậy, CVD có khả năng phủ cao ngay cả đối với cấu trúc 3 chiều phức tạp, các rãnh hay lỗ sâu.
- Tốc độ lắng đọng lớn và độ dày màng
- Các thiết bị CVD rất linh hoạt bởi nó thường không đòi hỏi chân không cao và có thể dễ dàng điều chỉnh các thông số. Sự linh hoạt của CVD còn thể hiện ở chỗ nó có thể cho phép thay đổi hợp chất phản ứng ngay cả trong quá trình lắng đọng

b) Nhược điểm

Tuy vậy CVD có những hạn chế sau:

- Quá trình lắng đọng khó thực hiện với một số đế kém bền nhiệt bởi thông thường CVD chỉ hoạt động linh hoạt từ 600°C trở lên
- Các hóa chất ban đầu đóng vai trò precursor thường đòi hỏi áp suất cao và độc hại. Do đó các sản phẩm phụ của quá trình CVD thường độc và có độ ăn mòn cao.

1.2.4. Ứng dụng của phương pháp CVD

- Phương pháp CVD dùng để chế tạo nhiều loại màng mỏng:
 - Chất bán dẫn: Si, AlIBVI, AlIIBV...
 - Màng mỏng ôxít dẫn điện trong suốt: $\text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}(\text{ITO})..$
 - Màng mỏng điện môi: $\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{BN}, \text{Al}_2\text{O}_3, \dots$
 - Màng mỏng kim loại
- Trong công nghiệp vi điện tử: màng cách điện, dẫn điện, lớp chống gỉ, chống oxi hóa
- Trong chế tạo sợi quang chịu nhiệt, độ bền cao
- Chế tạo pin mặt trời
- Chế tạo sợi composit nhiệt độ cao
- Chế tạo vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ cao

1.2.5. Phân loại các phương pháp CVD

Phương pháp CVD được phân thành những loại chính sau:

- **Thermal CVD**: CVD kích hoạt phản ứng bằng nhiệt, thường được thực hiện ở nhiệt độ cao (> 900°C). Đây là phương pháp đầu tiên và cổ điển.
- **APCVD** (*Atmospheric pressure chemical vapor deposition*): tốc độ lắng đọng cao, đơn giản. Nhưng màng không đồng đều, không sạch bằng LPCVD. Dùng chủ yếu tạo màng oxit

- **LPCVD** (*Low pressure chemical vapor deposition*): buồng phản ứng có áp suất thấp (cần có hệ thống hút chân không). Màng cực kì đều và độ sạch cao. Nhưng tốc độ lắng đọng màng lại thấp hơn APCVD. Dùng tạo màng silic, màng điện môi

- **MOCVD** (*Metal organic chemical vapor deposition*): CVD nhiệt nhưng sử dụng precursor là hợp chất hữu cơ kim loại. Phương pháp được dùng tạo nhiều loại màng: màng bán dẫn, màng kim loại, màng oxit kim loại, màng điện môi. Nhưng cực kì độc, vật liệu nguồn rất đắt, ảnh hưởng đến môi trường.

- **PECVD** (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*): sử dụng năng lượng của plasma để kích hoạt phản ứng. Nhiệt độ phản ứng khoảng 300-500°C.

CHƯƠNG 2. PHẦN THỰC NGHIỆM

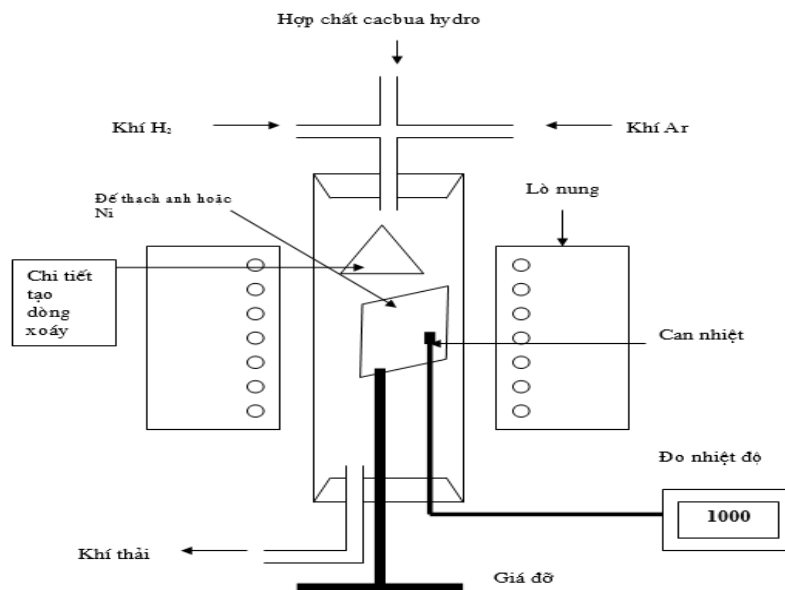
2.1. Tổng hợp vật liệu Graphite nhiệt phân (PG) bằng phương pháp CVD

2.1.1. Những thiết bị dùng trong quá trình CVD để tổng hợp PG.

Hệ thiết bị kết lắng phản ứng hóa học pha khí để thực hiện thực nghiệm chế tạo mẫu là một hệ thống đồng bộ loại nhỏ đặt tại PTN của Viện Nghiên cứu ứng dụng và chuyển giao công nghệ cao (IHT). Hệ này gồm các bộ phận sau:

- Lò nhiệt độ 1100⁰C có đường kính ống lò 60mm, chiều cao ống lò 250mm. Lò được gia nhiệt bằng dây điện trở có công suất 1,5kW. Lò kiểu “lò going” có một đáy. Nắp đáy phía trên bằng gạch sammôt.
- Bình CVD bằng ống thạch anh có đường kính $\varnothing = 80\text{mm}$.
- Một bộ lọc khí của Pháp dùng để lọc hơi nước ra khỏi khí Ar.
- Một máy làm lạnh để ngưng tụ hơi nước trong khí Ar.
- Một bộ khống chế tự động nhiệt và đo nhiệt độ CVD.
- Một lưu lượng khí để đo lưu lượng Ar .
- Một bình chứa chất mang carbon.
- Một bình chứa Ar.

Trên sơ đồ nguyên lý CVD – 01 cho thấy, các khí trơ và chất mang cacbon được tộn lẫn tại chạc ba hoặc chạc tứ rồi được đưa vào bình phản ứng, tức là buồng CVD. Khí đi qua một chi tiết có dạng hình nón. Trên bề mặt nón có các đường gân hình xoắn ốc, khí đi qua sẽ được tạo thành dòng xoáy nên thời gian các nguyên tử các bon tách ra từ hỗn hợp khí sẽ được kéo dài khi tiếp xúc với bề mặt tấm thạch anh hoặc các loại để kết tinh khác. Tạo điều kiện cho quá trình kết tinh hiệu quả hơn. Can nhiệt được đặt tại vùng trung tâm để đo ND chuẩn xác hơn trong buồng CVD.



Hình 2.1. Sơ đồ lò thí nghiệm CVD-01 để tổng hợp PG



Hình 2.2. Ống thép bảo vệ buồng CVD



Hình 2.3a. Thiết bị CVD (phần lò dùng để gia nhiệt và buồng CVD trong lò)



Hình 2.3b. Thiết bị CVD của Viện IHT. Đồ gá dùng để giữ thanh thép không gỉ thông ống dẫn khí khi trên miệng ống bị PG kết tinh làm bịt miệng ống không cho khí đi vào buồng CVD.

2.1.2. Quá trình tổng hợp Graphite nhiệt phân bằng phương pháp CVD



Hình 2.4. Bình chứa chất mang carbon (CMC) và các lưu lượng kế dùng để kiểm soát lưu lượng carbon CMC và Ar.

Có hai đường dẫn khí vào và khí ra của bình chứa chất mang cacbon (Hình 2.4) này: một đường khí Ar trước khi vào bình để mang cacbon được đi qua lưu lượng kế 2. (Lưu lượng kế này gọi là R_2) và một dòng khí khác đi qua lưu lượng kế R_1 . Dòng

R₂ sau khi đi qua bình chứa chất mang carbon được đi ra khỏi bình và gặp R₁ tại một Chạc 3 để trộn với nhau trước khi đưa vào buồng CVD.

Bộ phận cấp khí có chất mang carbon và hệ điều khiển nhiệt độ được đặt trong một buồng làm việc riêng, còn lò CVD được đặt ở buồng làm việc bên cạnh. Các đường điện và đường ống dẫn khí được bố trí đi xuyên qua tường nhà.

Lựa chọn loại thạch anh

Do điều kiện khó khăn về vật tư, hiện nay Đề tài chỉ có mấy loại thạch anh sau:

- Thạch anh từ mỏ có trong nước.
- Thạch anh của Liên xô cũ có đường kính $\varnothing = 40\text{mm}$
- Thạch anh của Pháp có đường kính $\varnothing = 90\text{mm}$ (loại có tinh thể trong suốt chưa sử dụng và loại ống có màu trắng đục - đã sử dụng trong công nghệ khuyếch tán để chế tạo bán dẫn Si).

Nền kết tinh PG được chọn là ống thạch anh. Vì sao lại chọn ống thạch anh? Vì ở nhiệt độ trên dưới 1000°C thạch anh không tác dụng với carbon. Thạch anh là một dạng thù hình của SiO_2 ; $\text{SiO}_2 + \text{C}$ để tạo thành SiC ở nhiệt độ từ $1700\text{--}2300^{\circ}\text{C}$. Trên nhiệt độ 1750°C thạch anh bắt đầu nóng chảy. Các tinh thể PG hình thành trên nền thạch anh dễ quan sát thấy. Trên các tài liệu công bố ở nước ngoài chưa thấy ai sử dụng nền thạch anh để kết tinh tinh thể PG.

Thực tiễn cho thấy, nếu CVD lên thạch anh ống trong, quá trình kết tinh xảy ra khó khăn, màng PG dễ bị bong tróc. Nếu kết tinh lên ống thạch anh đục màng PG có thể nhận được có độ dày khoảng $100\ \mu\text{m}$. Trong Đề tài này đã dùng ống thạch anh đục để tăng chiều dày của PG.

Cách bố trí ống thạch anh trong buồng CVD.

Ống thạch anh dùng để làm nền kết tinh PG có đường kính trong là 80mm của Pháp. Chiều cao của ống thạch anh là 300mm , thể hiện ở Hình 2.5.

Can nhiệt dùng để đo nhiệt độ được đặt tại chính giữa ống thạch anh. Can nhiệt được đặt trong ống thép không gỉ loại mác SUS 304 để tránh hiện tượng dây can bị cacbit hóa làm thay đổi tính chất của vật liệu làm can và can nhiệt chóng bị hỏng.

Ống thạch anh được bố trí trong buồng CVD bằng thép không gỉ SUS 304. Buồng CVD có ống dẫn khí Ar chứa chất mang cacbon. Buồng CVD bằng thép không gỉ thể hiện ở Hình 2.6.

Ống dẫn khí làm bằng thép không gỉ SUS 304 có đường kính 10mm được đưa vào buồng CVD xuyên qua mặt trên của buồng CVD. Khoảng cách từ tâm buồng CVD đến miệng ống dẫn khí là 100mm .



Hình 2.5. Ống thạch anh dùng để kết tinh PG.

Buồng CVD được thể hiện ở Hình 2.6.

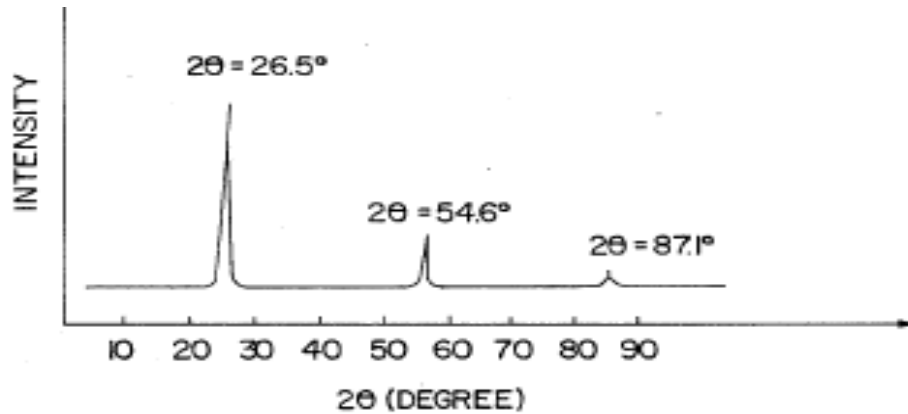


Hình 2.6. Buồng CVD (chi tiết bên trái), nắp dưới có ống bảo vệ can nhiệt (chi tiết bên phải).

Thời gian dùng để CVD trong quá trình tìm sự khác biệt giữa các nhiệt độ phản ứng khác nhau là 10h. Thời gian nâng nhiệt để đạt nhiệt trong buồng là 4h. Thời gian làm nguội cưỡng bức lò để lấy buồng CVD ra là 1h.

Kết quả có tinh thể PG hay không được quan sát bằng mắt và phân tích pha PG bằng nhiễu xạ röntgen. Nếu là tinh thể PG thì trên giản đồ nhiễu xạ röntgen có 2 pik là 002 và 004 thường hiện rõ trên giản đồ nhiễu xạ. Còn nếu có dạng thù hình khác của carbon thì trên giản đồ sẽ có rất nhiều pik khác tương ứng với dạng thù hình đó.

Giản đồ rơnghen của PG theo mẫu chuẩn United States Patent 4,968,527 được thể hiện ở Hình 2.7.



Hình 2.7. Nhiễu xạ Rơnghen của PG trong Patent US 4968527 A. [9]

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát và nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên sự thay đổi của cấu trúc vật liệu PG bằng cách giữ nguyên các thông số khác như tỷ lệ giữa chất mang carbon (benzen – C₆H₆) và khí trơ Ar dùng để pha loãng hỗn hợp khí tạo điều kiện cho quá trình kết tinh PG trong điều kiện buồng CVD có kích thước cụ thể như đã đề cập phía trên.

Tổng Lưu lượng khí Ar là R bằng lưu lượng khí đi qua lưu lượng kế R₁ và R₂

$$R = R_1 + R_2$$

Lưu lượng khí đi qua R₂ cho giá trị không đổi và bằng 0,03 lít/phút.

Lưu lượng khí Ar đi qua R₁ sau đó cho xục qua benzene. Khí Ar sẽ mang theo benzene vào buồng CVD. Lưu lượng R₂ chỉ bằng 1/10 R₁ do đó có thể bỏ qua. Lưu lượng benzene cấp cho bình CVD được chọn là khoảng 50 - 60 ml/ 5h.

Những mẫu thí nghiệm được tiến hành quá trình CVD có thông số cụ thể như sau:

- Mẫu PG1 : R₁ = 0,015 ÷ 0,02 ; R₂ = 0,03, nhiệt độ phản ứng T = 1000 ± 20⁰C, thời gian giữ nhiệt t = 10h, kết tinh trên đế thạch anh

- Mẫu PG2 : R₁ = 0,015 ÷ 0,02 ; R₂ = 0,03, nhiệt độ phản ứng T = 950 ± 20⁰C, thời gian giữ nhiệt t = 10h, kết tinh trên đế thạch anh

- Mẫu PG3 : R₁ = 0,015 ÷ 0,02 ; R₂ = 0,03, nhiệt độ phản ứng T = 900 ± 20⁰C, thời gian giữ nhiệt t = 10h, kết tinh trên đế thạch anh

2.2. Khảo sát các tính chất của PG

2.2.1. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X

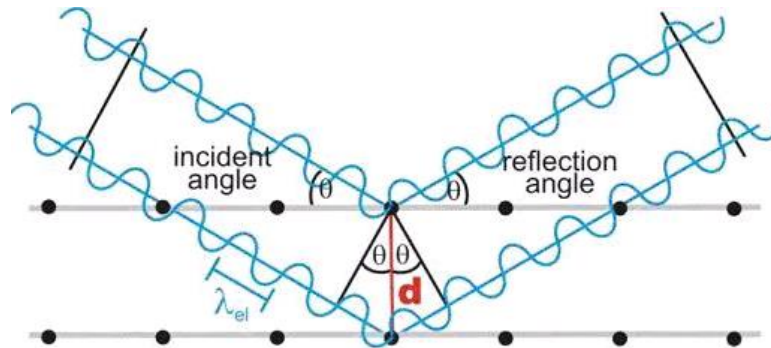
Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng phổ biến nhất để nghiên cứu cấu trúc vật rắn, vì tia X có bước sóng ngắn, nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn. Khảo sát cấu trúc tinh thể của mẫu bằng nhiễu xạ tia X sẽ góp phần điều chỉnh chế độ công nghệ chế tạo vật liệu để nhận được cấu trúc tinh thể mong muốn.[6]

Bản chất của hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mạng tinh thể được thể hiện ở định luật nhiễu xạ Laue và phương trình Bragg.

Trên Hình 2.8. trình bày hiện tượng nhiễu xạ tia X trên họ mặt mạng tinh thể (mặt phẳng Bragg) có khoảng cách giữa hai mặt liên kế d . Để nhận thấy hiệu quang trình giữa hai tia phản xạ từ hai mặt phẳng này là $2d\sin\theta$, trong đó θ là góc giữa tia tới và mặt phẳng mạng. Các sóng phản xạ từ những mặt phẳng Bragg thỏa mãn điều kiện của sóng kết hợp: cùng tần số và lệch pha. Cường độ của chúng sẽ được nhân lên theo định luật giao thoa. Công thức diễn tả định luật này chính là nội dung cơ bản của phương trình Bragg :

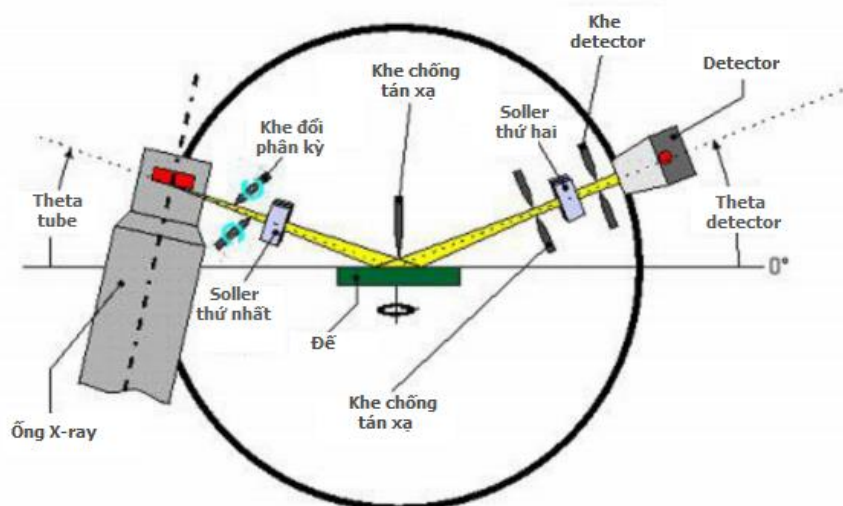
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

trong đó λ là bước sóng nguồn tia X sử dụng; $n = 1, 2, 3\dots$ là bậc nhiễu xạ. Thông thường trong thực nghiệm chỉ nhận được các nhiễu xạ ứng với $n = 1$.



Hình 2.8.Phản xạ của tia X trên các mặt phẳng Bragg

Từ phương trình Bragg, nhận thấy đối với một hệ mặt phẳng tinh thể (d đã biết) thì ứng với giá trị nhất định của bước sóng tia X sẽ có giá trị θ tương ứng thỏa mãn điều kiện nhiễu xạ. Nói cách khác, bằng thực nghiệm trên máy nhiễu xạ tia X chúng ta sẽ nhận được tổ hợp của các giá trị d_{hkl} đặc trưng cho các khoảng cách mặt mạng theo các hướng khác nhau của một cấu trúc tinh thể. Bằng cách so sánh tổ hợp này với bảng tra cứu cấu trúc trong các tập dữ liệu về cấu trúc tinh thể hoặc của các mẫu chuẩn có thể xác lập cấu trúc tinh thể của mẫu nghiên cứu.



Hình 2.9. Cấu tạo thiết bị XRD

Cấu tạo cơ bản của thiết bị nhiễu xạ tia X bao gồm: nguồn phát tia X, detector, bàn đo góc, nguồn điện âm một chiều (điện thế 20-60 kV, 5-45 mA), bộ vi xử lý và phần mềm xử lý phổ. Với nguồn phát tia X, để nhận được hình ảnh rõ nét về cấu trúc của vật liệu, tia X càng đơn sắc càng tốt. Anot của nguồn phát tia X thường được làm bằng kim loại tinh khiết như Cu, Co, Mo, Fe, Cr. Trong đó Cu được sử dụng thông dụng nhất. Anot được đặt trong ống trong môi trường chân không, lớp vỏ bên ngoài là thủy tinh đặc biệt. Ống được cấp điện thế từ 20 đến 50 kV qua máy biến thế. Sợi đốt bằng Vonfram được làm nóng làm bật các electron, dưới tác dụng của điện trường mạnh tới đập vào anot và phát ra tia X. Tia X đi ra khỏi ống qua cửa sổ bằng Beri.

Tia X ra khỏi ống phát là chùm tia với các bước sóng liên tục, được đặc trưng bằng $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, và K_{β} . Chiếu chùm tia X lên mạng lưới tinh thể, mỗi nút mạng tinh thể trở thành trung tâm nhiễu xạ. Các tia tới và tia phản xạ giao thoa với nhau hình thành lên các vân sáng và vân tối xen kẽ nhau.

Từ biểu thức của phương trình Bragg ta thấy rằng với một mạng tinh thể có khoảng cách d giữa các mặt tinh thể cố định và chùm tia X có bước sóng không đổi, sẽ tồn tại nhiều giá trị góc θ thỏa mãn định luật Bragg. Kết quả là trên ảnh nhiễu xạ sẽ quan sát thấy có sự xuất hiện của các điểm sáng và trên phổ nhiễu xạ ta sẽ quan sát thấy sự xuất hiện của nhiều đỉnh nhiễu xạ tại các góc θ khác nhau. Vị trí của các đỉnh nhiễu xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X và cấu trúc tinh thể. Tính chất tinh thể được xác định từ vị trí và cường độ của đỉnh nhiễu xạ. Có thể thấy rằng căn cứ theo vị trí các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ X-ray có thể suy ra các hằng số mạng tinh thể.

Thông tin thu nhận được từ ảnh nhiễu xạ tia X:

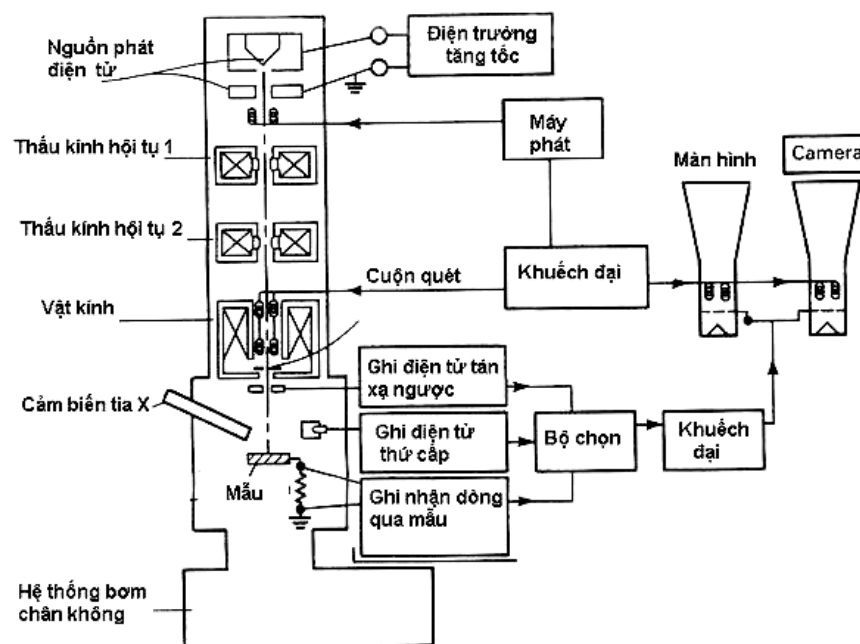
- Vị trí của các đỉnh nhiễu xạ cho ta các thông tin về mạng tinh thể bao gồm:
 - Loại mạng tinh thể
 - Đối xứng không gian

- Đánh giá về pha một cách định tính
- Cường độ của các đỉnh nhiễu xạ cho ta thông tin về:
 - +Đối xứng điểm
 - +Đánh giá một cách định tính về tỉ phần các pha có trong tinh thể
- Hình dáng và độ rộng của đỉnh nhiễu xạ cung cấp các thông tin về:
 - +Kích thước hạt tinh thể (trong khoảng 2-200 nm)
 - +Vi ứng suất không đồng nhất trong mạng

Trong luận văn này, chúng tôi tiến hành khảo sát thành phần pha và kích thước hạt của mẫu thí nghiệm sử dụng máy đo VNU-HN-SIEMENS D5005 tại Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

2.2.2. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng hiển vi điện tử quét SEM

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật. Sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử quét được trình bày trong Hình 2.10.



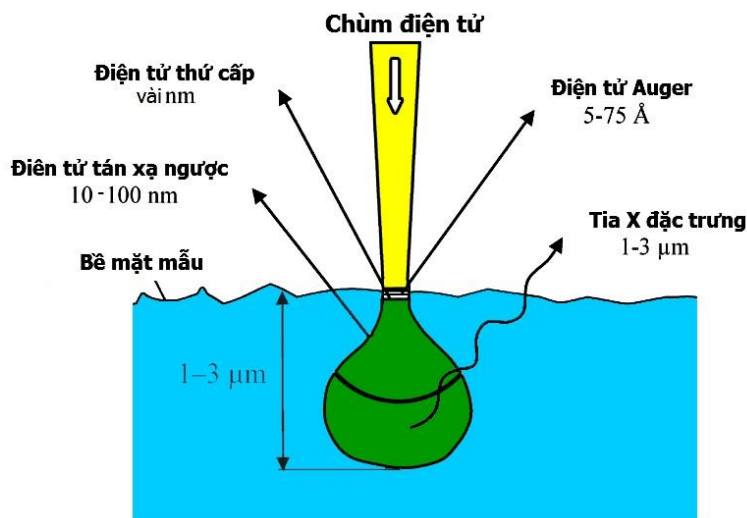
Hình 2.10. Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Các chùm điện tử trong SEM được phát ra từ súng phóng điện tử (có thể là phát xạ nhiệt hay phát xạ trường, ...) sau đó được gia tốc trong điện trường. Thế tăng tốc của SEM thường chỉ từ 10 kV đến 50 kV. Điện tử sau khi tăng tốc hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước chùm điện tử hội tụ, mà kích thước của chùm điện tử này bị

hạn chế bởi quang sai, chính vì thế mà SEM không thể đạt được độ phân giải tốt như TEM. Ngoài ra, độ phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và điện tử (hình.). Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm (Hình 2.11):

–Điện tử thứ cấp (Secondary electrons): Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

–Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electrons): Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Hơn nữa, điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử). Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết điện tại bề mặt mẫu nên có thể đem lại thông tin về các đômên sắt điện.



Hình 2.11. Tương tác giữa chùm tia điện tử với vật liệu

Như vậy, SEM không đòi hỏi mẫu phải mỏng như TEM, tức là ta không cần phá hủy mẫu, tuy nhiên SEM chỉ có thể chụp được ảnh các mẫu dẫn điện vì với mẫu không dẫn điện, khi chùm tia điện tử chiếu vào sẽ tạo một vùng nhiễm điện, điều này sẽ làm giảm số lượng điện tử thứ cấp dẫn đến khó ghi ảnh. Để khắc phục điều này, khi chụp ảnh SEM các mẫu không dẫn điện, cần phủ lên trên bề mặt của mẫu một lớp kim loại rất mỏng (chừng vài nm) để tăng khả năng phát xạ điện tử. Kim loại thường được sử dụng là vàng.

Trong luận văn này, chúng tôi tiến hành khảo sát cấu trúc nano của mẫu thí nghiệm sử dụng máy đo SEM Hitachi S-4800 tại Viện khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với độ phóng đại từ 30-800.000 lần

2.2.3. Khảo sát tính chất điện

Sau khi hoàn thành quá trình tổng hợp vật liệu PG, chúng tôi đã chế tạo thành những mẫu nhỏ có dạng màng trên đế thạch anh kích thước $1 \times 1 \text{ cm}^2$, độ dày $d = 2 \sim 3 \text{ mm}$. Điện trở vuông thể hiện tính chất điện của vật liệu được đo trên máy đo điện trở vuông JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN.



Hình 2.12. Máy JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Như ta đã biết, tùy vào mục đích sử dụng vật liệu mà đưa ra công nghệ chế tạo chúng. Vật liệu graphite nhiệt phân (PG) là vật liệu công nghệ cao. Chúng được nghiên cứu chế tạo đầu tiên là do nhu cầu của công nghệ chế tạo tên lửa. Cho đến thời điểm này, PG vẫn là vật liệu duy nhất được dùng để làm loa phụt cho động cơ của các loại tên lửa (từ tên lửa các vai tầm ngắn đến tên lửa vượt đại châu đều phải dùng đến nó vì tính dị hướng của cấu trúc và tính chịu được nhiệt độ cao – gần 4000°C). Chính vì vậy việc chuyển giao công nghệ chế tạo PG được cấm trên toàn thế giới. Để chế tạo được PG cho loa phụt tên lửa có hai cách. Một là chế tạo PG bằng CVD ở nhiệt độ từ 2300°C đến 2700°C . Cách thứ hai là nhận PG ở nhiệt độ thấp trung bình (khoảng 1000°C) rồi sau đó đưa lên nhiệt luyện ở nhiệt độ 2700°C . Phương án hai là phương án lựa chọn của đề tài để phù hợp với khả năng về thiết bị công nghệ chế tạo PG ở Việt nam. Đây cũng chính là hướng đi lâu dài của Việt Nam cho đến thời điểm hiện nay trong điều kiện trang thiết bị công nghệ đang cho phép..

Trong Luận Văn này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các nội dung sau:

1. Nghiên cứu công nghệ chế tạo PG ở vùng nhiệt độ từ 900 đến 1100°C . Trong đó cần xác lập vật liệu làm nền kết tinh tinh thể PG, xác lập tỷ lệ phối trộn giữa chất mang carbon và khí trơ Ar, cách bố trí buồng phản ứng CVD và để kết tinh trong nó để nặn được vật liệu PG.

2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng CVD đến sự cơ chế kết tinh của PG trên để kết tinh và cấu trúc tinh thể nano của vật liệu graphite nhiệt phân (PG).

3. Nghiên cứu tính chất điện của PG phụ thuộc vào nhiệt độ CVD.

Trong chương 3 này chúng tôi sẽ trình bày lần lượt kết quả nghiên cứu của các nội dung đã đề ra như trên.

3.1. Nghiên cứu công nghệ chế tạo PG ở vùng nhiệt độ từ 900 đến 1100°C .

Trong nghiên cứu chế tạo vật liệu đặc biệt công nghệ cao, việc lựa chọn thiết bị, đồ gá và các loại bình phản ứng là rất quan trọng. do đó sự thành công về công nghệ chế tạo vật liệu cũng là một kết quả quan trọng của nội dung nghiên cứu.

Lò dùng để thực hiện CVD để chế tạo PG được tiến hành trên lò của do Viện Nghiên cứu ứng dụng và chuyển giao công nghệ (IHT) chế tạo (dây điện trở của lò làm việc trong không khí và nhiệt độ làm việc tối đa là 1280°C . (Hình 2.1 đến Hình 2.6)

Các mẫu PG được tổng hợp bằng phương pháp CVD theo quy trình đã được đề cập ở Chương 2 với tỷ lệ chất mang carbon và Ar đi qua 2 lưu lượng kế R1 – R2 và thời gian giữ nhiệt cùng những điều kiện thí nghiệm khác là như nhau. Tốc độ nâng nhiệt, thời gian giữ nhiệt độ CVD và hạ nhiệt được chạy theo chương trình trên bộ điều khiển nhiệt độ.

Các mẫu thí nghiệm khác nhau có nhiệt độ phản ứng khác nhau lần lượt là PG1 ($1000 \pm 20^{\circ}\text{C}$); PG2 ($950 \pm 20^{\circ}\text{C}$); PG3 ($900 \pm 20^{\circ}\text{C}$). Sản phẩm thu được thông qua quá trình CVD trong cùng một thời gian giữ nhiệt CVD là 10h và thời gian hạ nhiệt như nhau

Cách bố trí thiết bị CN tổng hợp PG và PP lấy mẫu đại diện của PG như sau:

Các tấm đế dùng để kết tinh tinh thể PG là thạch anh. Kích thước của các tấm đế thể hiện ở Hình 3.1. Tấm đế được giữ bởi dây điện trở. Dây điện trở sẽ treo tấm đế vào trong ống thạch anh, được thể hiện ở Hình 3.2.



Hình 3.1. Kích thước và cách treo tấm đế bằng thạch anh để nhận màng mỏng PG có cấu trúc nano



Hình 3.2. Cách bố trí các tấm thạch anh trong ống thạch anh. PG được kết tinh lên các tấm đế đó và lên cả thành ống thạch anh.

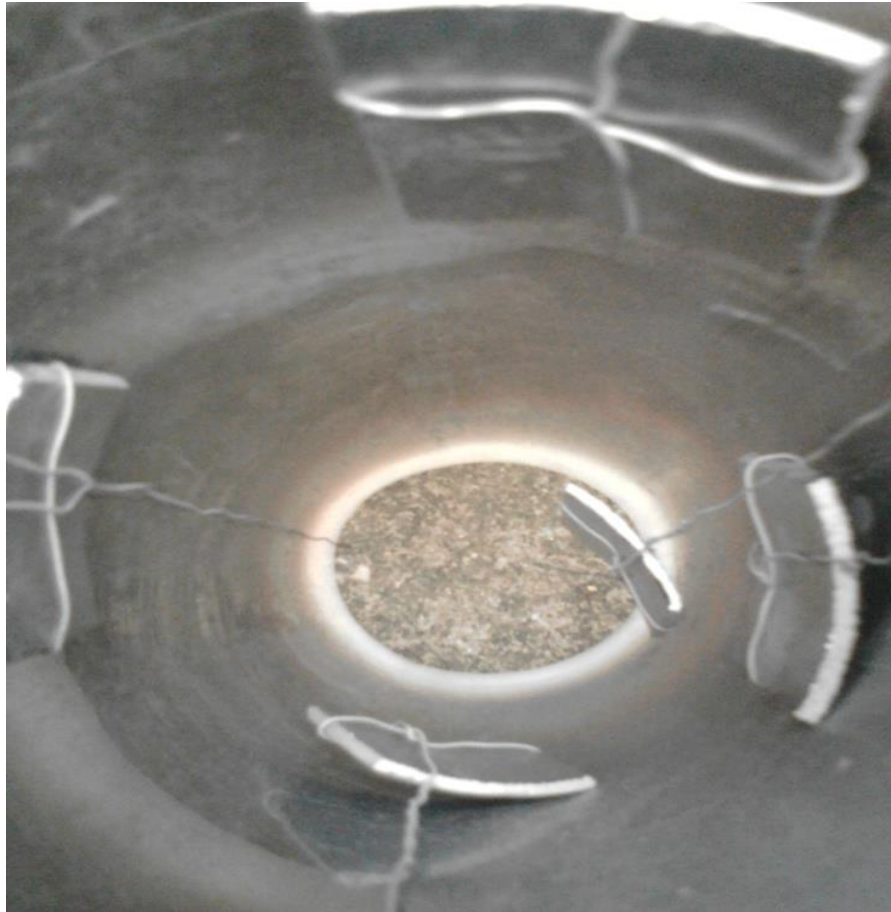
Ống thạch anh này được đặt trong bình phản ứng bằng thép inox. Trong ống thạch anh có treo các tấm đế cũng bằng thạch anh dùng để kết tinh PG. Ống thạch anh được đưa ra khỏi lò sau khi đã CVD.



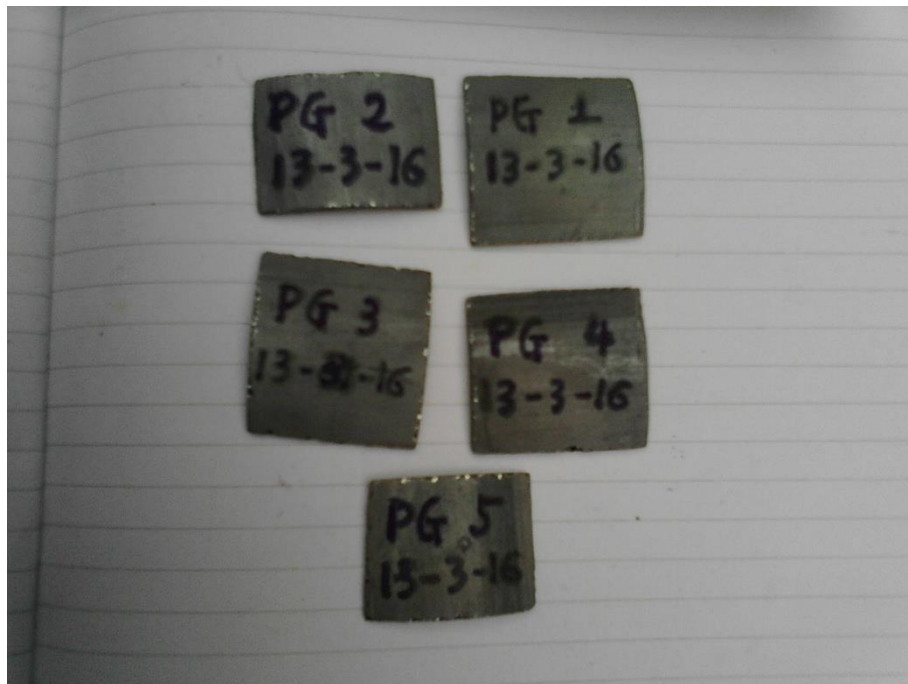
Hình 3.3. Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở nhiệt độ 1000°C . Các tấm đế thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.



Hình 3.4. Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở nhiệt độ 950°C . Các tấm đế thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.



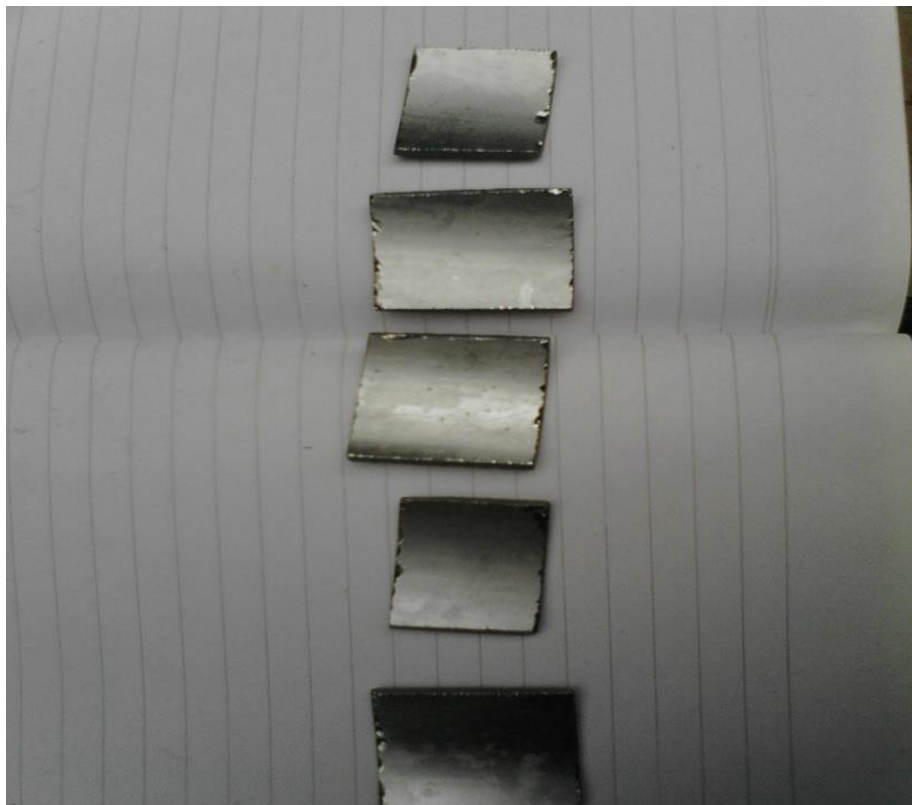
Hình 3.5. Các mẫu PG bố trí trong bình phản ứng bằng thạch anh ở nhiệt độ 900°C . Các tấm để thạch anh đặt trong ống thạch anh đã được CVD để nhận PG.



Hình 3.6. Cách đánh dấu mẫu theo thứ tự trên chiều dọc của ống thạch anh



Hình 3.7. Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 1000°C



Hình 3.8. Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 950°C



Hình 3.9. Các mẫu PG trên các đế thạch anh được CVD ở 900°C

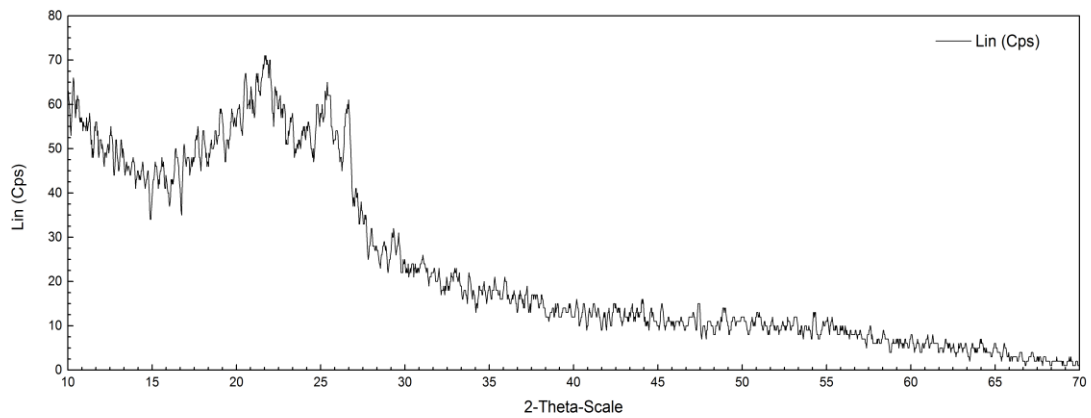
Từ các mẫu của từng ở mỗi loại nhiệt độ CVD được chọn mẫu treo nằm chính giữa ống thạch anh để phân tích cấu trúc. Kết quả nghiên cứu khảo sát cơ chế hình thành PG có cấu trúc nano, tốc độ kết tinh và điện trở của chúng phụ thuộc vào nhiệt độ CVD sẽ được trình bày trong mục 3.2. tiếp theo của chương này.

Như vậy, Luận văn đã nghiên cứu một phương pháp công nghệ tổng hợp PG ở nhiệt độ trung bình với các trang thiết bị công nghệ hiện có của Việt nam tại thời điểm hiện nay. Trong thời gian tiếp theo, nếu chiều dày của vật liệu PG đủ lớn, nó sẽ được nhiệt luyện ở nhiệt độ trên 2200°C để đưa vào sử dụng làm loa phụt tên lửa. Với loại PG có nhiệt độ chế tạo trên dưới 1000°C có thể sẽ được dùng để phủ lên tấm Ni trong ắc quy khô của các máy điện phân hoặc của xe máy. Ngoài ra loại PG này có thể được phủ lên các cánh khuấy bằng Fe của máy khuấy trong các bể hoá chất. hoặc các cánh quạt thông gió làm việc ở môi trường có nhiệt độ và có chất ăn mòn.

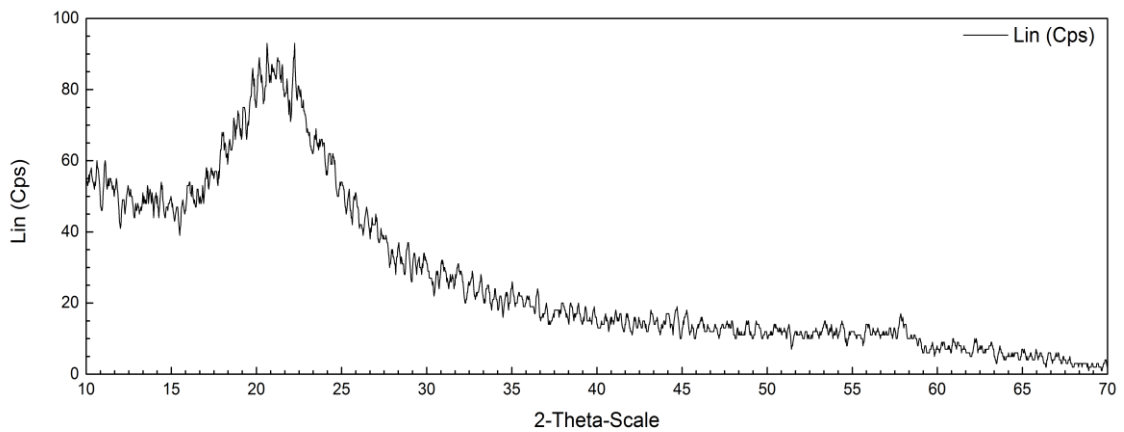
3.2. Nghiên cứu cấu trúc tinh thể dị hướng và nano của PG phụ thuộc vào nhiệt độ CVD

Các mẫu này sẽ được khảo sát về cơ chế hình thành tinh thể PG, cấu trúc nano tinh thể, kích thước hạt và tính chất điện phụ thuộc vào nhiệt độ CVD.

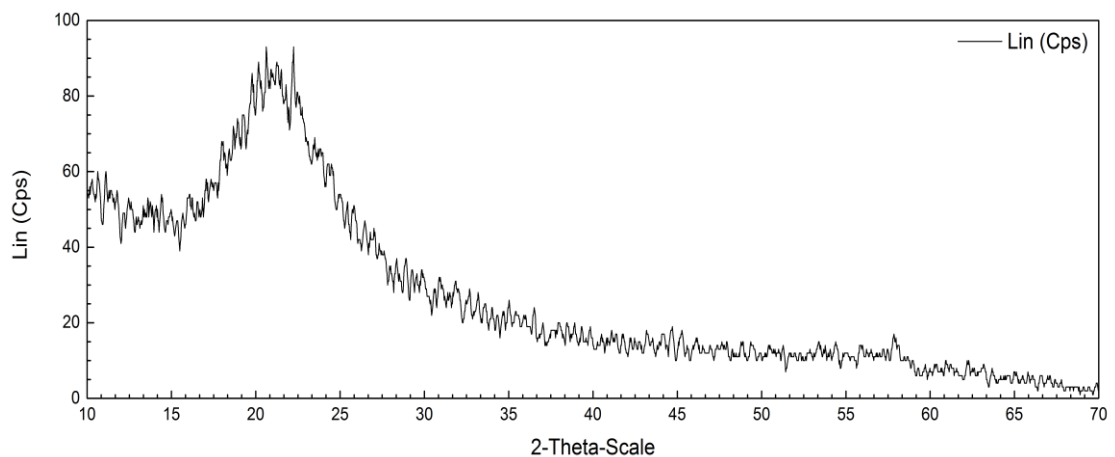
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể các mẫu PG được tổng hợp ở các nhiệt độ 1000°C, 950°C và 900°C cùng với những điều kiện thí nghiệm khác nhau bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu này được thể hiện như các hình dưới và ở phụ lục cuối luận văn:



Hình 3.10. nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG1 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 1000⁰C



Hình 3.11. nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG2 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 950⁰C

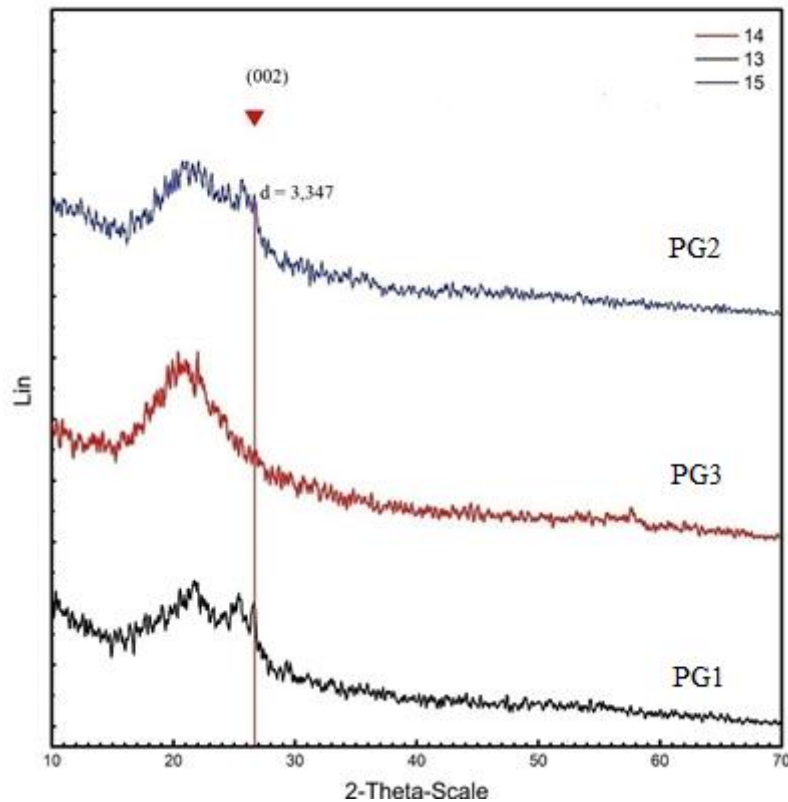


Hình 3.12. nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG3 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 900⁰C

Như ta đã biết, kích thước hạt tinh thể càng nhỏ thì độ rộng của vạch phổ rơnghen càng lớn.

Hình 3.10 và hình 3.11 cho ta thấy sự hình thành màng PG từ các hạt graphite có kích thước nano.

Trên phổ rơnghen chỉ có pik có $d = 3,347$ và $d = 3,348$ ứng với mặt phản xạ 002, điều này nói lên rằng, các hạt graphite có trục C của mạng tinh thể song song với nhau. Khoảng cách các lớp PG này cũng giống với những kết quả được công bố của các tác giả khác. Sự lệch của trục d so với đỉnh của phổ nhiễu xạ có thể lý giải do sự xô lệch mạng của tinh thể trong quá trình nhận và xử lý mẫu.



Hình 3.13. Đồ thị nhiễu xạ rơnghen của 3 mẫu màng mỏng PG1,2,3 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh

Nguyên văn của Patent số 4,968,527 như sau:

- Phương pháp chế tạo pyrographite có tính công nghiệp bao gồm quá trình kết lắng graphite trực tiếp lên chất xúc tác tinh thể bằng phương pháp phân huỷ nhiệt vật chất có chứa các bon ở nhiệt độ 1000°C hoặc thấp hơn. Graphite có khoảng cách các lớp nguyên tử cho phép nằm trong khoảng 3,35-3,55 ÅNG (having interlayer spacing in a limited range) hướng trục C của các mặt nguyên tử vuông góc với bề mặt của chất xúc tác.

- Vật chất có chứa các bon là một hỗn hợp được chọn từ nhóm các chất sau: acetylene, diphenyl-acetylene, acrylonitrile, 1,2-dibromo-ethylene, 2-butyne, benzene,

toluene, pyridine, aniline, phenol, dipenil, anthracene, pyrene, hexamethylbenzene, styrene, allylbenzene, cyclohexane, n-hexane, propane, pyrrole, and thiophene.

- Trong PP này, chất xúc tác làm từ Fe, Co, Ni hoặc các hợp kim của chúng.

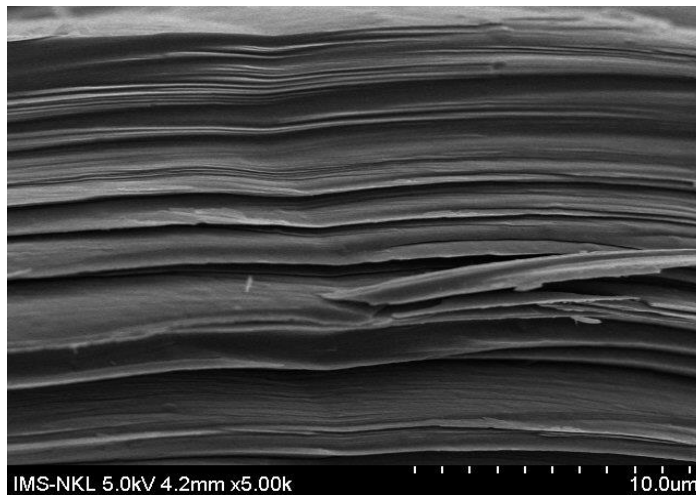
- Điện cực làm từ graphite này như là loại vật liệu hoạt tính và là vật liệu điện cực kim loại kết tinh, nó làm chất điện cực góp với các tính chất xúc tác vì được phủ một lớp vật chất tinh thể kim loại điện cực bằng phương pháp đang nói đến.

- Điện cực đang nói đến là tinh thể kim loại điện cực được làm từ Fe, Co, Ni hoặc các hợp kim của chúng.

Các đỉnh thấy được trên giản đồ XDR của các mẫu PG này đều trùng hợp với các đỉnh đặc trưng của cấu trúc tinh thể graphite và trên giản đồ XRD không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể khác. Hơn nữa độ bán rộng của các đỉnh (β) đều khá lớn, chứng tỏ vật liệu màng PG có cấu trúc nano.

$$\text{Kích thước hạt được tính bằng công thức Sherrer [9]: } \tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \times \cos\theta}, \quad (2)$$

Trong đó λ là bước sóng tia X sử dụng (đối với ống phát tia X bằng đồng, $\lambda = 0.14506$ nm), θ - góc nhiễu xạ. β tính theo đơn vị radian là độ rộng của đỉnh XRD tại một nửa chiều cao của đỉnh (độ bán rộng). Kết quả xác định β từ giản đồ XRD và thay vào công thức trên cho tất cả các đỉnh nhiễu xạ cho thấy giá trị trung bình của kích thước hạt tinh thể PG vào khoảng 10Å^0 .



Hình 3.14. Cấu trúc dị hướng của PG nhận được ở nhiệt độ CVD 1000°C với thời gian 100 h.

Như vậy trong mục 3.2. đã trình bày được công nghệ chế tạo PG bằng phương pháp CVD. Các tinh thể PG được chứng minh qua X-ray và SEM cho thấy chúng là đa tinh thể PG có tính dị hướng (Vì PG có thể là đơn hoặc đa tinh thể).

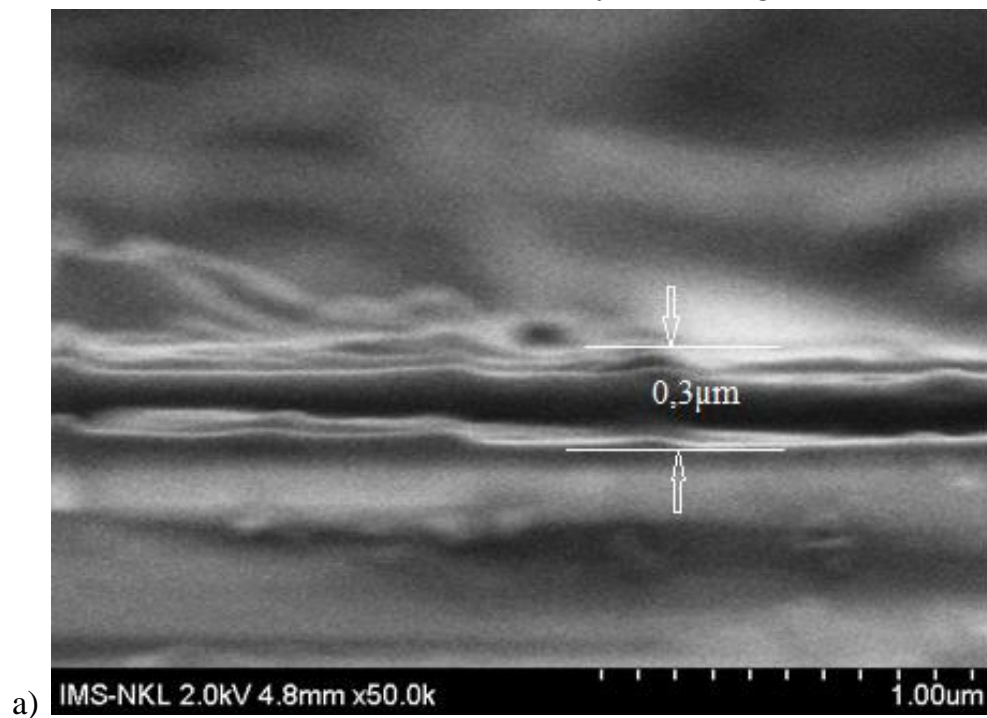
Trong đa tinh thể PG các hạt graphite có cách sắp xếp đồng trục tinh thể. Có nghĩa là trục C của mạng tinh thể của các hạt G này song song với nhau. Tính chất đặc biệt dị hướng này là rất quý để sử dụng làm loa phụ tên lửa.

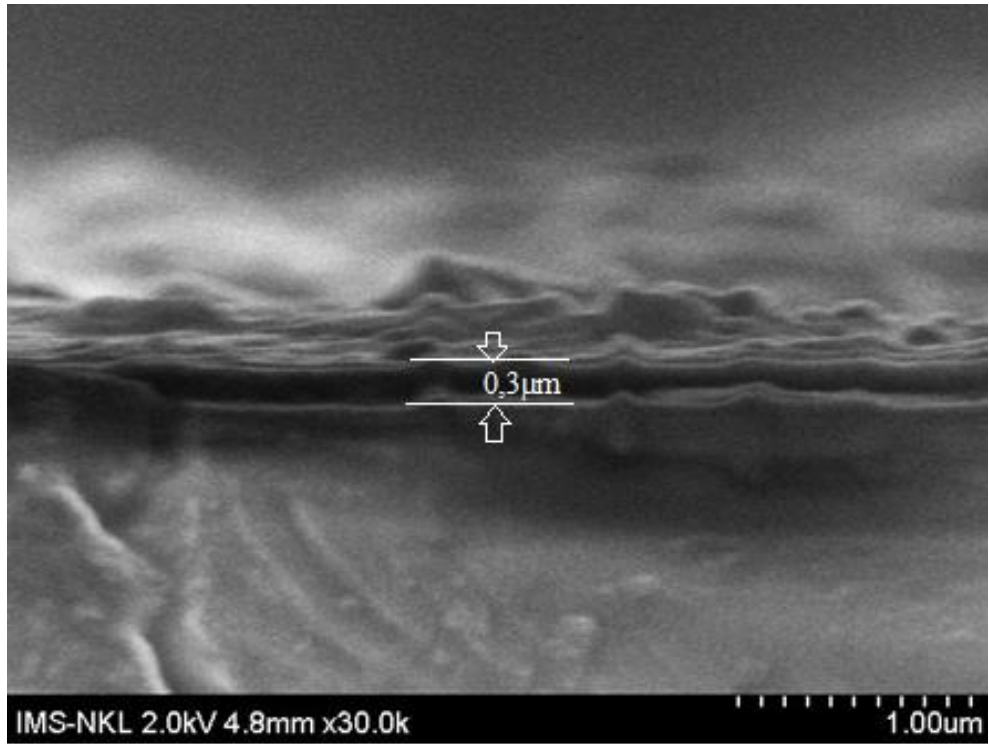
Tính quý đặc biệt này là độ dẫn nhiệt theo hướng trục c của tinh thể PG là rất bé (nhỏ hơn cả gốm chịu nhiệt). Còn độ dẫn nhiệt theo hướng song song với mặt phẳng nguyên tử lại lớn tương đương với đồng đỏ Cu. Do đó PG mới làm việc được ở nhiệt độ 3500 - 5000⁰C là nhiệt độ khi thuốc phóng đang làm việc và đưa một dòng nhiệt lượng đi qua eo thắt của loa phụt của động cơ.

3.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ CVD lên cơ chế hình thành tinh thể vi mô của PG và tốc độ phát triển của chúng trên nền thạch anh.

Chúng tôi đã sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM để có thể quan sát được cấu trúc vi mô cũng như sự hình thành tinh mầm của vật liệu PG. Tuy nhiên do thời gian tiến hành phản ứng chưa đủ lâu cho nên chỉ có thể so sánh được sự khác nhau trong quá trình kết tinh PG tại những nhiệt độ phản ứng khác nhau.

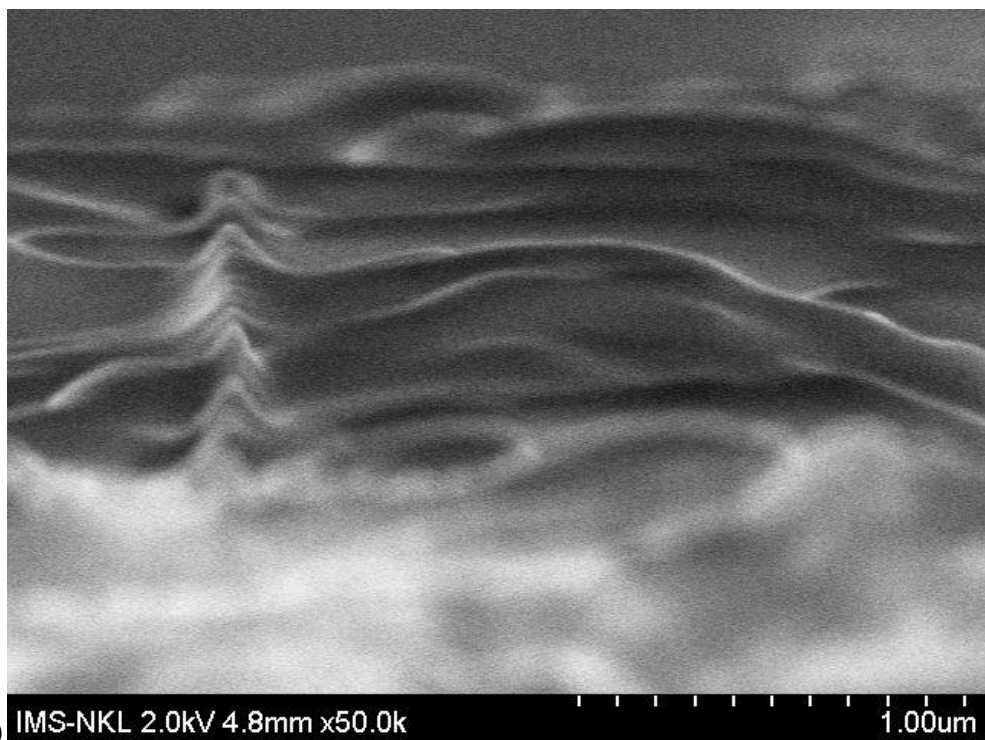
Ảnh hình thái học mặt cắt ngang của những mẫu PG được tổng hợp với các nhiệt độ lần lượt là 1000⁰C, 950⁰C và 900⁰C được trình bày trên những hình sau.



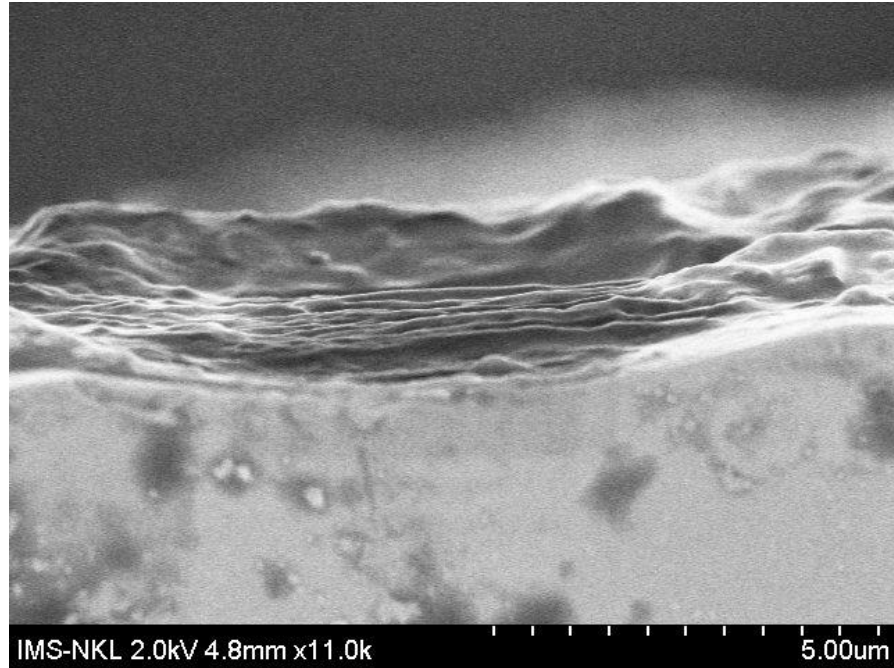


b)

Nếu trên bề mặt của đế thạch anh không bằng phẳng thì tại các điểm nhọn trên đế thạch anh được kết tinh ưu tiên hơn. Xem hình 3.15 (b và c).



c)

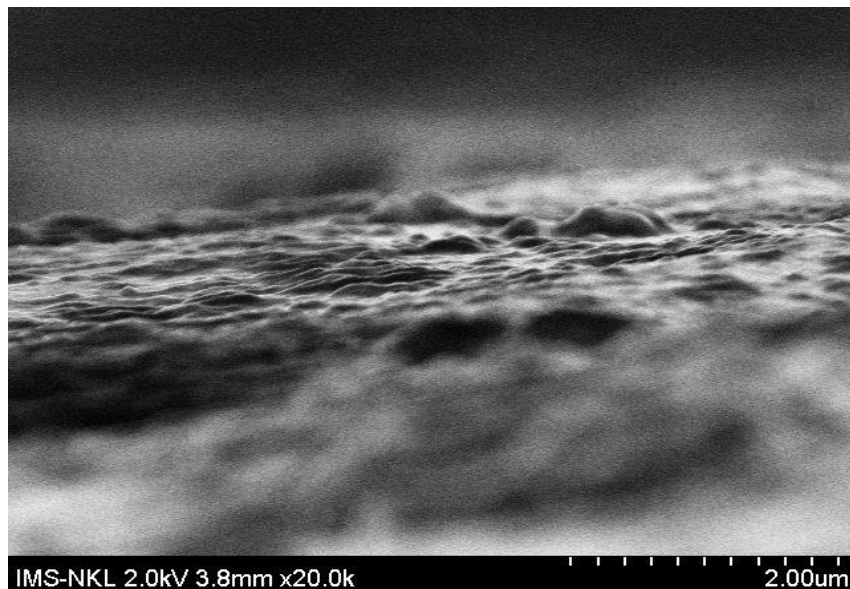


d)

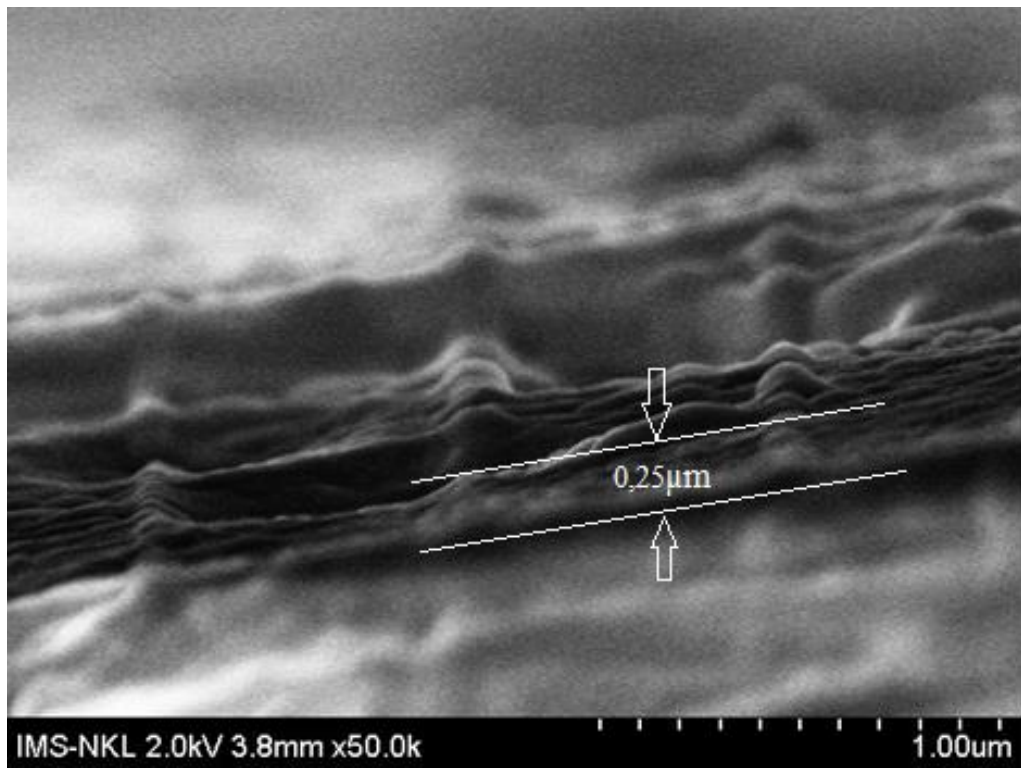
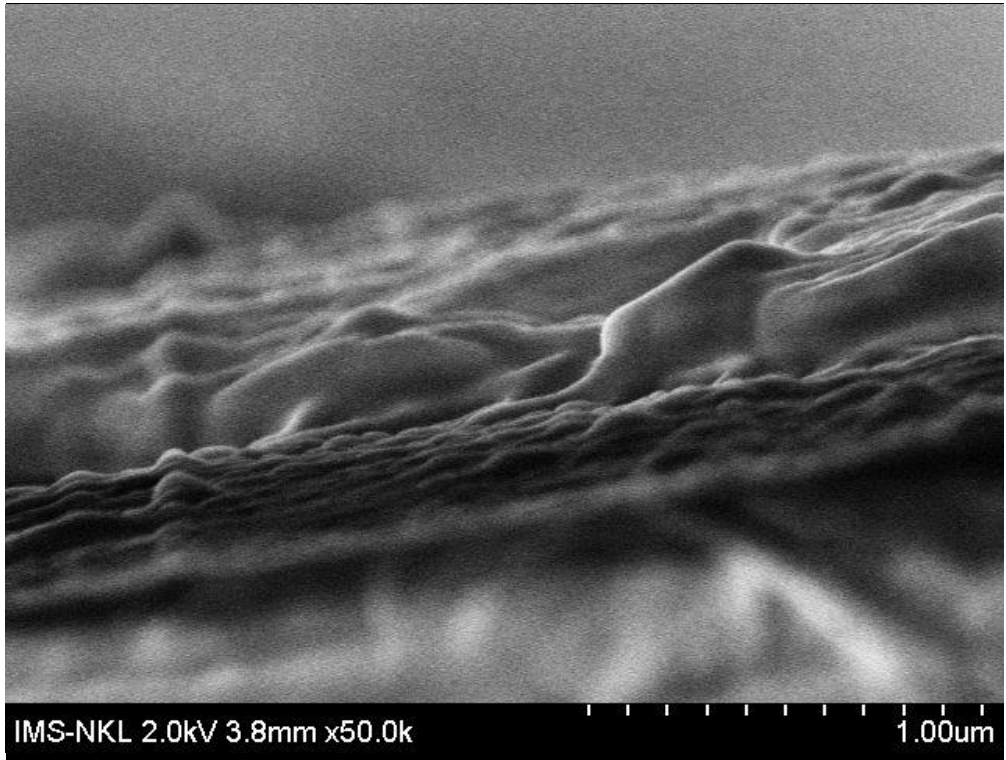
Hình 3.15. Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG1 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 1000°C

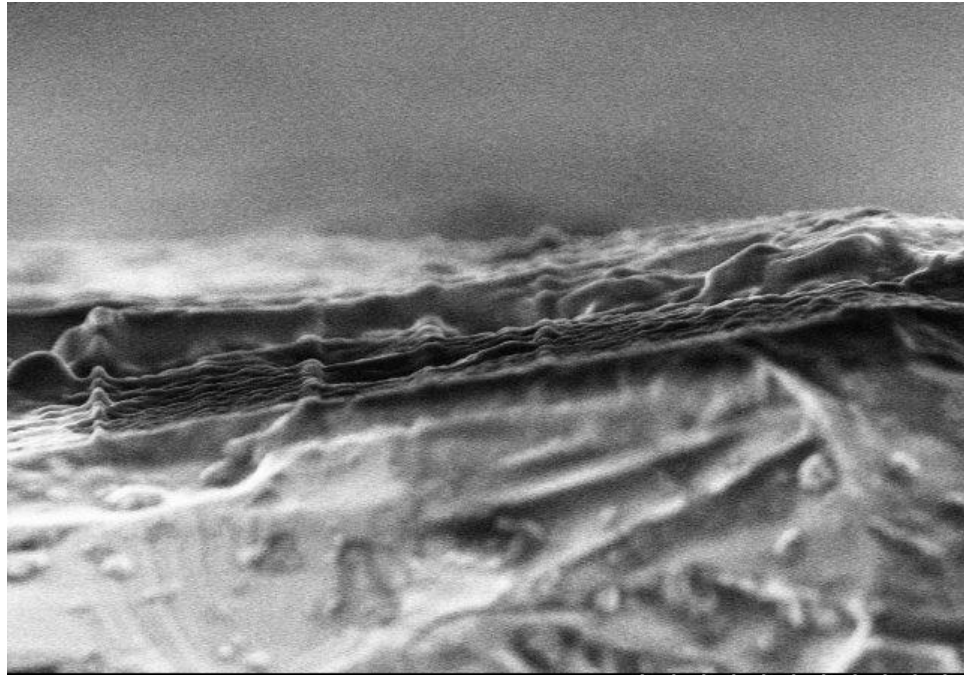
Trên bề mặt màng PG xuất hiện các đảo là vi tinh thể PG vừa kết lắng từ pha khí. Như vậy đây là cơ chế kết lắng theo Volmer Weber (island growth). Tinh thể có cấu trúc lớp rất rõ ràng. Các tinh tử bắt đầu hình thành từ trong pha khí để kết lắng lên tiếp theo trên bề mặt màng mỏng PG rất rõ ràng và có kích thước đường kính khoảng 1 vài trăm nm. Trên Hình 3.15. (a, b, c và d) cho thấy cấu trúc mặt cắt ngang của tinh thể PG. Phần hình ảnh nền phía dưới là nền thạch anh, Còn hình ảnh có cấu trúc lớp phía trên là màng mỏng của PG.

Quá trình CVD để tạo PG ở nhiệt độ 950°C cho ta thấy sự tạo thành PG là theo cơ chế Frank-Van der Merwe hình thành lớp và cơ chế Volmer-Weber hình thành đảo (island) và cơ chế Stranski - Krastanov kết hợp của cả 2 cơ chế trên



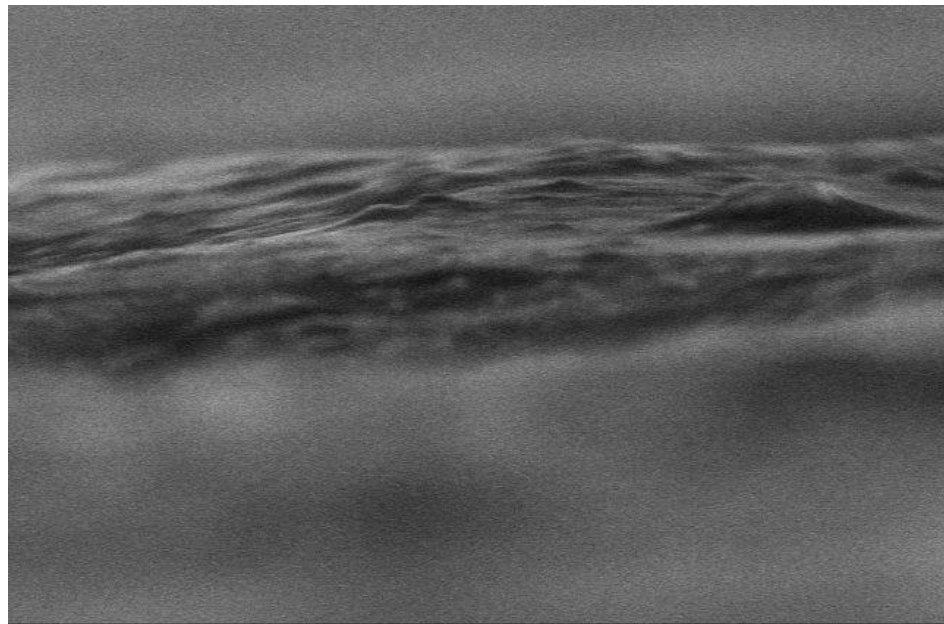
a)



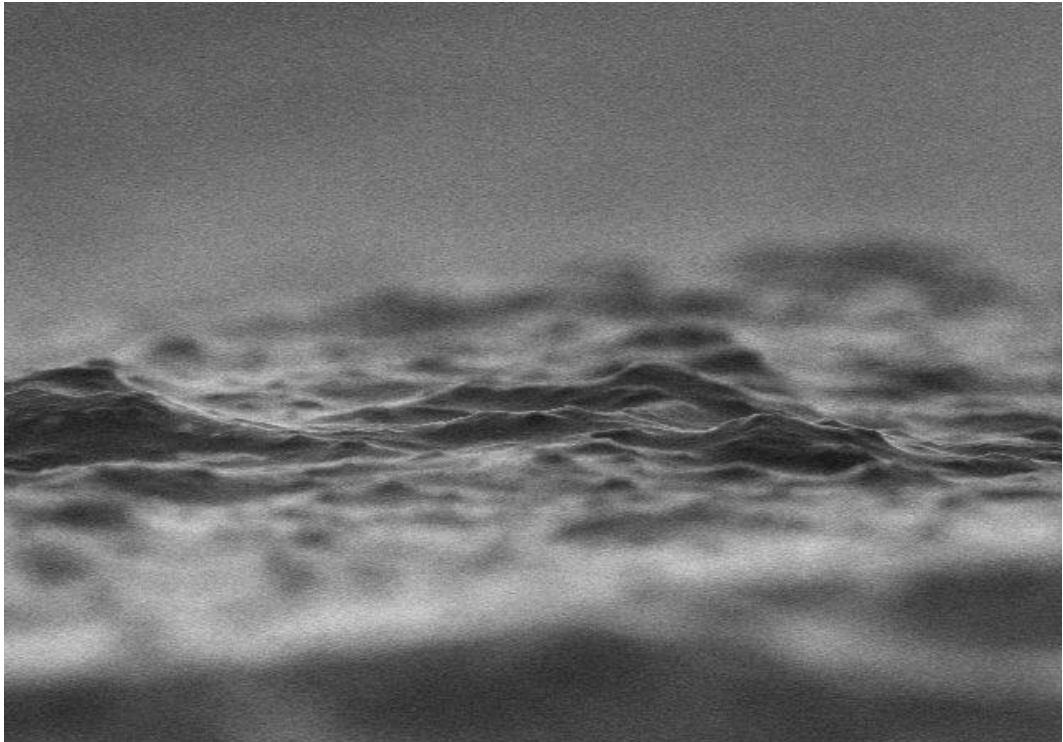


d) IMS-NKL 2.0kV 3.8mm x20.0k 2.00um

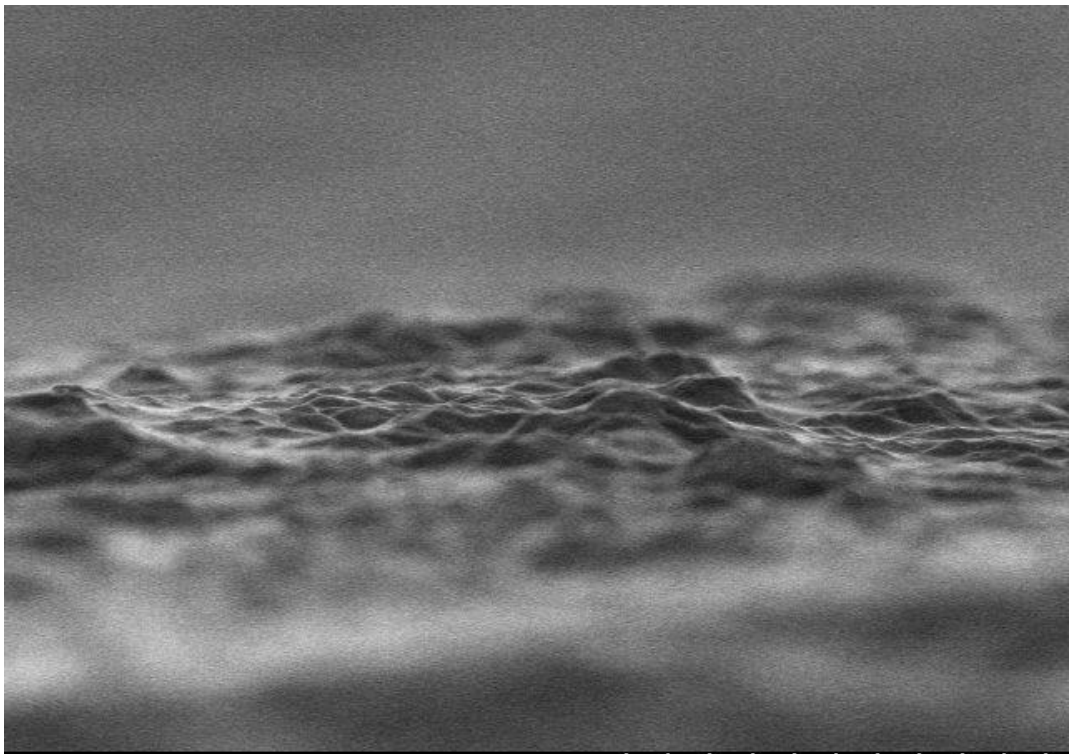
Hình 3.16. Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG2 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 950°C



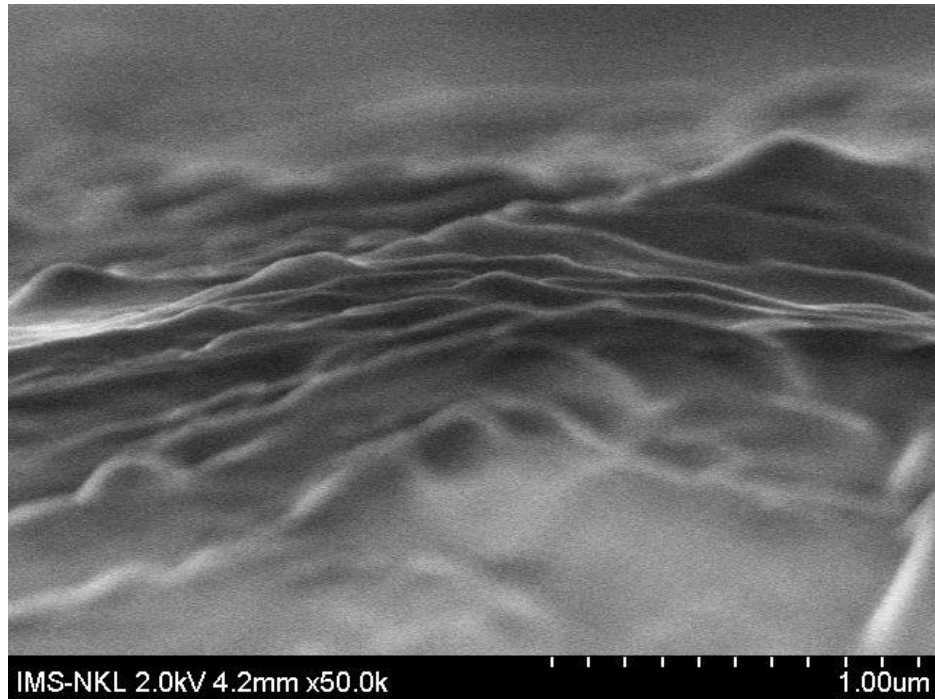
a) IMS-NKL 2.0kV 4.4mm x20.0k 2.00um



b) IMS-NKL 2.0kV 4.2mm x10.0k



c) IMS-NKL 2.0kV 4.3mm x10.0k



Hình 3.17. Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG3 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 900⁰C.

CVD để tạo PG ở nhiệt độ 900⁰C cho ta thấy sự tạo thành PG là theo cơ chế Frank-Van der Merwe hình thành lớp và cơ chế Volmer-Weber hình thành đảo (island) và cơ chế Stranski - Krastanov kết hợp của cả 2 cơ chế trên

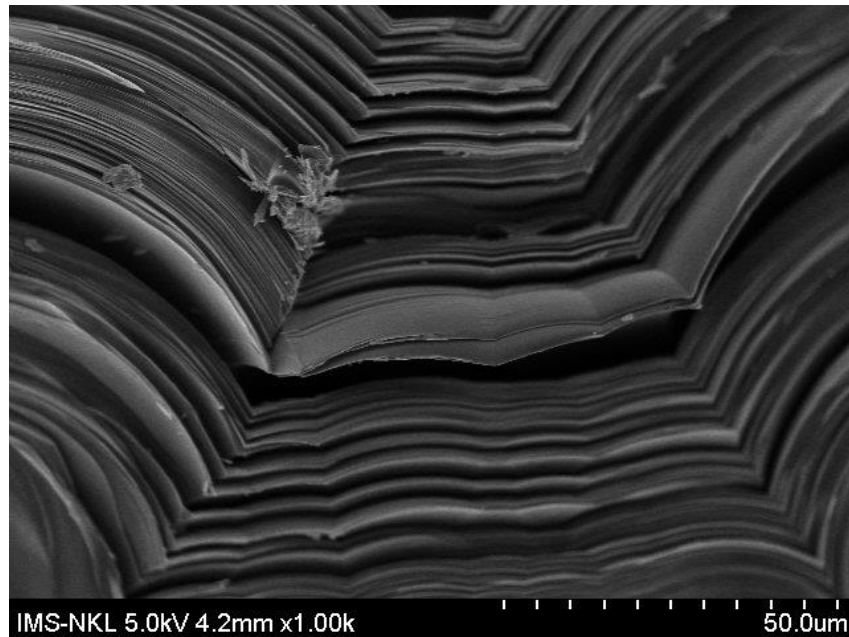
Nhiệt độ CVD	900 ⁰ C	950 ⁰ C	1000 ⁰ C	Chú thích.
Chiều dày PG	<0,2 μ m	0,2 - 0,25 μ m	~ 0,3 μ m	Đo bằng SEM

Do thời gian tiến hành quá trình CVD cũng như những điều kiện thí nghiệm còn hạn chế, chúng tôi chỉ có thể đưa ra những nhận xét về sự khác nhau trong cấu trúc vi mô cũng như sự hình thành màng PG của các mẫu thí nghiệm ở những nhiệt độ khác nhau. Như có thể thấy trên hình, mẫu PG1 được tổng hợp tại nhiệt độ 1000⁰C có sự kết tinh vật liệu rất rõ rệt và ưu tiên phát triển tinh mầm theo một số hướng nhất định. Mẫu PG2 có nhiệt độ tổng hợp là 950⁰C có lượng PG kết tinh ít hơn nhưng cũng có thể dễ dàng quan sát được. Trong khi đó mẫu PG3 được tổng hợp tại nhiệt độ 900⁰C có rất ít tinh mầm vật liệu được hình thành và xuất hiện rải rác trên bề mặt đế.

Từ những hình ảnh khảo sát vi mô này chúng ta có thể nhận xét được rằng tại nhiệt độ từ 950⁰C - 1000⁰C là đã xuất hiện quá trình kết tinh vật liệu PG trên bề mặt đế thạch anh. Không chỉ vậy, quy luật tăng tốc độ kết tinh theo chiều tăng nhiệt độ CVD có thể giải thích như sau. Khi nhiệt độ CVD tăng, khả năng nguyên tử H trong vòng benzene tách ra dễ dàng hơn và khả năng các nguyên tử C đưa ra đôi điện tử dùng chung dễ dàng hơn, do đó giữa các hạt PG có kích thước ban đầu cỡ kích thước cơ bản của ô mạng graphit dễ kết hợp với nhau hơn để tạo thành tấm PG lớn hơn. Các tấm PG ban đầu này chuyển động liên tục trong dòng khí Ar. Nhiệt độ CVD càng lớn

thì độ linh động càng lớn. Dẫn đến việc xác suất tiếp xúc giữa các tấm PG với nền kết tinh càng lớn. Xác suất gặp nhau nhiều hơn sẽ dẫn đến các tấm PG ban đầu này gắn lên bề mặt những tấm PG ban đầu trước đó càng lớn. Chính vì vậy khi tăng nhiệt độ CVD dẫn đến việc Tăng tốc độ kết tinh PG là hoàn toàn chính xác.

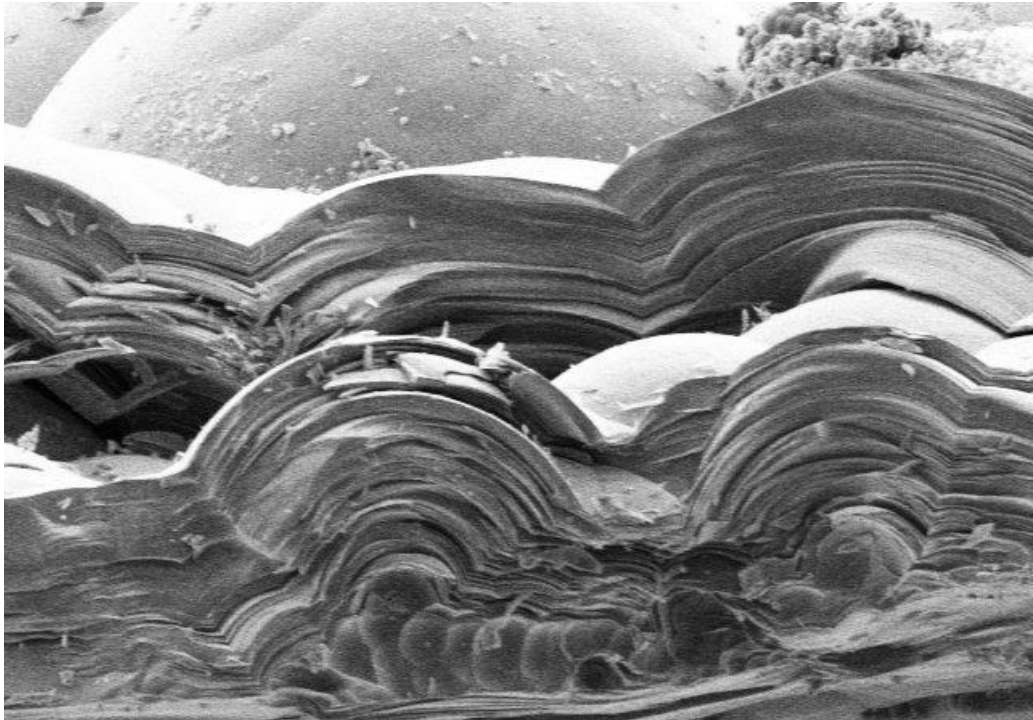
Ngoài ra, chúng tôi còn khảo sát cấu trúc vi mô của thêm một mẫu PG đã thực hiện quá trình CVD với những điều kiện thí nghiệm giống với mẫu PG1 nhưng trong thời gian 100h để có thể thấy rõ được cấu trúc nano cũng như sự hình thành của tinh mầm vật liệu



Hình 3.18. Một số hình ảnh SEM của mặt cắt lớp mẫu PG đã trải qua thí nghiệm CVD trong 100h

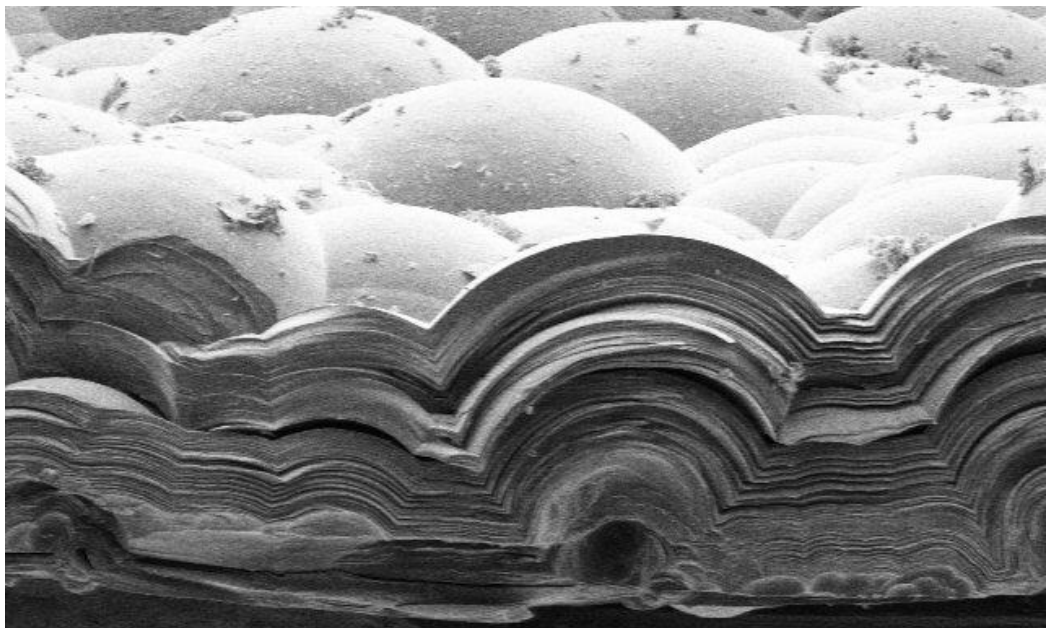
Nguyên lý của sự hình thành tinh mầm PG trong quá trình CVD được giải thích như sau: Khi benzene đi vào vùng nhiệt CVD, các mạch vòng thơm của benzen có hai quá trình xảy ra đồng thời. Quá trình tách nguyên tử hidro ra khỏi mạch vòng của benzene và quá trình các nguyên tử C đưa ra các điện tử dùng chung để tạo thành mạng lục giác của graphite. Theo tác giả, không có quá trình benzene phân hủy thành nguyên tử C riêng, vì năng lượng dùng để tách các nguyên tử C ra khỏi nhau lớn hơn nhiều so với việc chỉ cần đưa ra điện tử dùng chung.

Tuy Ar được biết đến như là một chất khí trơ nhiệt độ thường nhưng tại nhiệt độ cao thì Ar cũng có khả năng hoạt động hoá học mạnh. Tại nhiệt độ cỡ 1000°C lớp electron ngoài cùng của Ar cũng trở nên linh động khiến Ar có thể đưa ra 1 điện tử dùng chung với C để tách nguyên tử H ra khỏi vòng benzen. Những tấm graphite có thể giữ nguyên dạng vòng lục giác và trôi lơ lửng trong dòng khí Ar và rơi xuống trên bề mặt để xếp lên nhau như Hình 3.14 và Hình 3.18 theo cơ chế Frank-Van der Merwe hình thành lớp.



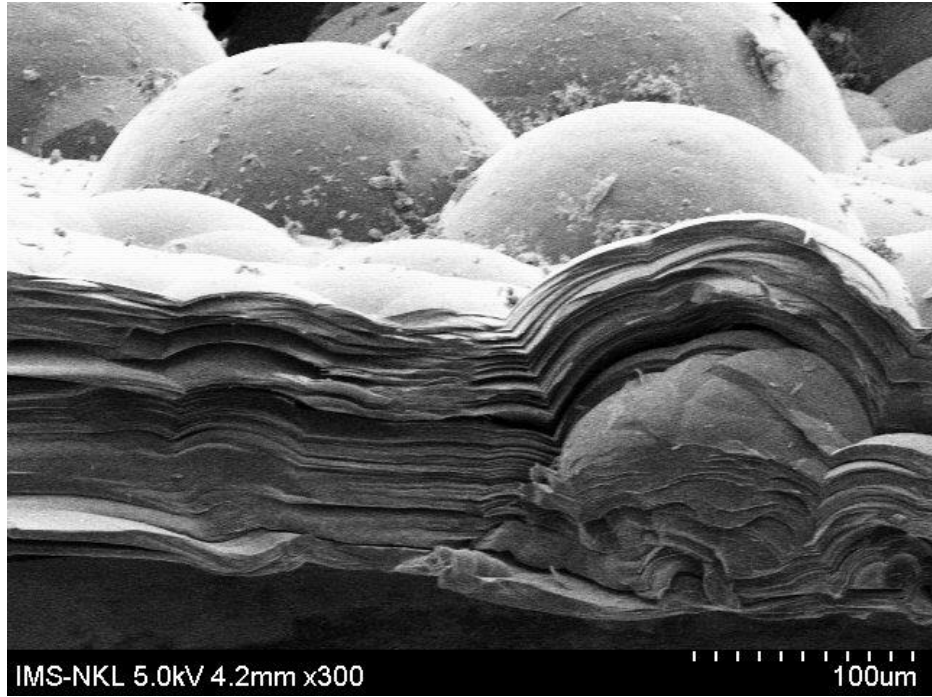
a) IMS-NKL 5.0kV 4.2mm x500

100um

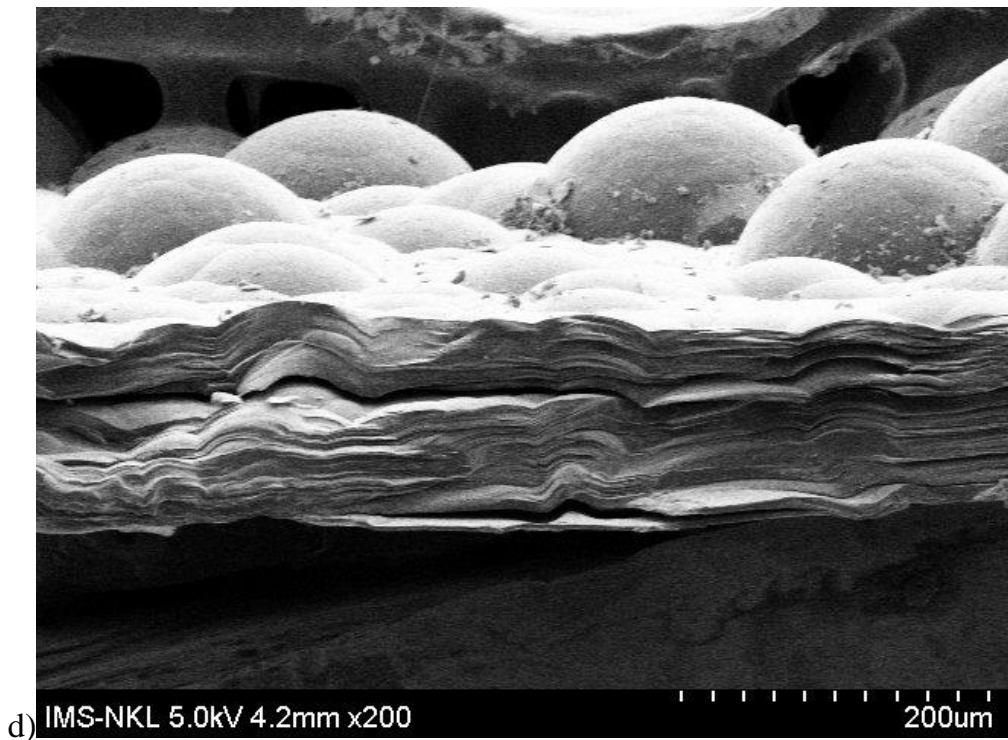


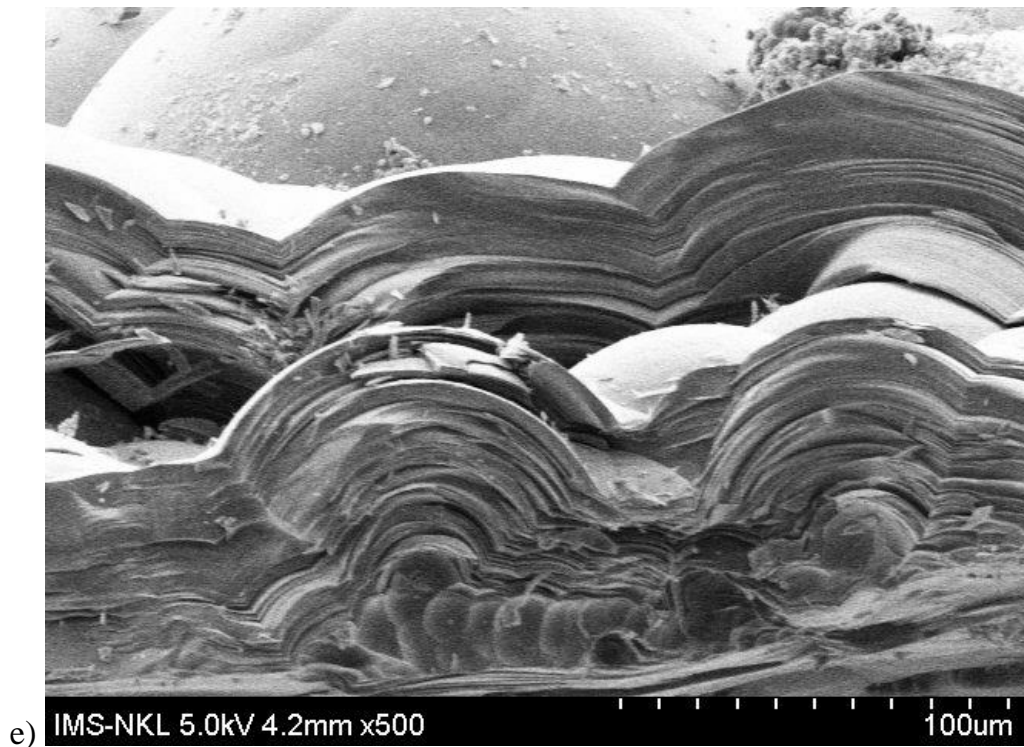
b) IMS-NKL 5.0kV 4.2mm x300

100um



Nhiệt độ CVD càng cao thì quá trình này xảy ra càng dễ dàng. Ban đầu các hạt graphite này rất nhỏ, cỡ một vài ô mạng cơ bản của mạng tinh thể graphite. Ta gọi là hạt có kích thước nano. Các hạt này khi bám lên bề mặt có khả năng liên kết lại với nhau và tạo thành các hạt graphite có kích thước cỡ hàng chục hoặc hàng trăm nano mà thôi.





Hình 3.19. Một số hình ảnh SEM của mẫu PG đã trải qua thí nghiệm CVD trong 100h

Để minh chứng cho giả thiết về việc hình thành các tinh mầm PG có kích thước rất bé, cỡ một vài ô cơ bản của mạng graphite, ta quan sát bề mặt trên của các tấm PG ở hình trên đây. Ta thấy có các núp tròn phủ đều trên bề mặt tấm PG. Các núp này được hình thành do các tấm PG rất nhỏ kết thành trong dòng khí Ar trước khi bám lên mặt tấm PG đã được hình thành trước đó. Sự hình thành các đảo này có thể giải thích dựa trên cơ chế Volmer- Weber hình thành đảo (island): các tấm PG được sinh ra có xu hướng kết tinh nhiều hơn trên bề mặt của những vị trí có trục ưu tiên trước đó. Điều này khiến cho tại một số vị trí nhất định trên bề mặt để có lượng PG kết tinh nhiều hơn hẳn những nơi khác, tạo nên hình dạng đảo nhấp nhô trên bề mặt đế. Sự phát triển này có thể thấy rõ trên Hình 3.15b, c và Hình 3.16c, d. Và với thời gian CVD đủ nhiều thì có thể hình thành các đảo như trên Hình 3.19.

Quan sát mặt cắt ngang của tấm PG cho thấy chúng có cấu trúc lớp. Các lớp này cũng được tạo thành từ những tấm nhỏ có kích thước hàng trăm nm. Các hạt này lớn lên đã nằm bám trên bề mặt các lớp PG có trước đó. Như vậy tốc độ lớn lên của PG phụ thuộc vào số lượng tấm PG có kích thước ban đầu cỡ ô mạng cơ bản. Xác suất hình thành số lượng hạt PG ban đầu này phụ thuộc vào nhiệt độ CVD.

Như vậy, chúng ta có thể đưa ra một số kết luận như sau

- Nhiệt độ CVD càng lớn thì tốc độ kết tinh càng lớn.
- Bản chất của quá trình tăng tốc độ kết tinh là tăng khả năng phân hủy H và tăng khả năng kết nối giữa các nguyên tử C trong mạch benzene để tạo thành các tinh mầm PG ban đầu có kích thước của ô mạng tinh thể graphite.

- Tăng nhiệt độ kết tinh làm tăng xác suất va chạm giữa các tinh mầm PG ban đầu với nhau trong khí Ar để tạo thành tấm PG lớn hơn.

- Tăng nhiệt độ kết tinh làm tăng xác suất va chạm giữa các tinh mầm PG trong dòng khí Ar với lớp PG đã được kết tinh lên tấm thạch anh làm tấm kết tinh.

3.4. Tính chất điện

Trong phần thực nghiệm tiếp theo chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới tính chất điện của vật liệu PG thu được, bằng máy đo điện trở vuông JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN. Mẫu PG được sử dụng trong phép đo có dạng màng trên đế thạch anh kích thước $1 \times 1 \text{ cm}^2$, độ dày $d = 2 \sim 3 \text{ mm}$. Các phép đo điện trở vuông được thực hiện ở các giá trị dòng đo khác nhau là 1mA và 10mA đều ra các giá trị khoảng $20\text{-}21 \text{ } \Omega/\square$

Mẫu	Giá trị điện trở vuông	Điện trở suất $\rho = R.d$	Độ dẫn điện $\sigma = 1/\rho$
PG1 (1000 ⁰ C)	20,19 Ω/\square	$6,057.10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,165.10^6 \text{ S/m}$
PG2 (950 ⁰ C)	20,19 Ω/\square	$5,048.10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,198.10^6 \text{ S/m}$
PG3 (900 ⁰ C)	21,82 Ω/\square	$2,182.10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,458.10^6 \text{ S/m}$

Những phép đo trên các mẫu thí nghiệm khác nhau đều cho ra giá trị xấp xỉ nhau chứng tỏ màng mỏng PG tạo được qua quá trình CVD ở những nhiệt độ khác nhau thì đều có điện trở vuông gần theo tiêu chuẩn chung của vật liệu.





c)

Hình 3.20. Chỉ số điện trở vuông của các mẫu PG1,2,3 được đo bằng máy JANDEL AM3-AR tại Phòng thí nghiệm nano của trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN với các dòng đo khác nhau

Sự khác biệt về điện trở bề mặt của các mẫu có thể giải thích như sau: mẫu PG3 có tốc độ kết tinh chậm hơn nên khuyết tật mạng trên bề mặt còn nhiều do đó dẫn đến việc mẫu này có điện trở bề mặt cao hơn hai mẫu PG1 và PG2 đã kết tinh được màng hoàn thiện hơn.

Từ phép đo điện trở vuông này chúng ta có thể tính ra điện trở suất cũng như độ dẫn điện của vật liệu và có thể nhận thấy độ dẫn của vật liệu PG này nhỏ hơn của vàng nhưng lại lớn hơn so với những chất bán dẫn, từ đó có thể đưa vào ứng dụng trong những sản phẩm công nghiệp.

KẾT LUẬN

Qua kết quả nghiên cứu công nghệ tổng hợp PG và cấu trúc tinh thể nano của chúng cũng như các tính chất về điện của PG phụ thuộc vào nhiệt độ CVD chế tạo chúng. Đã rút ra được những kết luận sau:

1. Đã nghiên cứu được công nghệ chế tạo màng PG có cấu trúc nano trên tinh thể thạch anh. Dựa vào các thông số công nghệ chế tạo PG này có thể chế tạo được PG phủ lên các chi tiết máy bằng Fe hoặc Ni làm việc trong điều kiện ăn mòn hoá chất ở nhiệt độ đến 700 – 800⁰C. Tinh thể PG có cấu trúc lớp dị hướng.
2. Đã nghiên cứu được cơ chế kết tinh của tinh thể PG trên nền thạch anh ở các nhiệt độ khác nhau.
3. Đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ CVD lên tốc độ kết tinh PG.
4. Đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ CVD lên tính chất dẫn điện của PG
5. Việc tìm ra nhiệt độ phản ứng thích hợp để tổng hợp thành công PG có cấu trúc lớp xếp chặt sẽ giúp chúng ta tiến gần hơn tới việc chế tạo được PG mật độ cao – một thành phần không thể thiếu trong lĩnh vực chế tạo tên lửa, điều này có khả năng ảnh hưởng lớn đến lĩnh vực quân sự của nước ta trong điều kiện bị nước ngoài đang xâm lược trên biển đảo.

KIẾN NGHỊ

1. Việc nghiên cứu công nghệ chế tạo PG và một số tính chất của nó chỉ mới là bước đầu và có khả năng phát triển trong tương lai.
2. Sau khi bảo vệ xong luận văn này, nếu được sự đồng ý của các thầy hội đồng cho phép em làm nghiên cứu sinh, em sẽ thực hiện tiếp 2 nội dung nghiên cứu cơ bản của luận án tiến sỹ như sau:
 - Thiết kế và chế tạo được thiết bị nhiệt độ cao và rất cao 2300 -3000⁰C. Đây là điều kiện tiên quyết để đưa PG vào các mục đích quân sự.
 - Nghiên cứu tỷ lệ phối trộn chất mang C với chất xúc tác để tăng tốc độ kết tinh PG ở nhiệt độ trên dưới 1000⁰C. Nhằm mục đích đạt được độ dày tối thiểu (Khoảng 10mm) để làm được loa phụt tên lửa.
 - Nghiên cứu nhiệt luyện PG ở nhiệt độ cao trên 2300⁰C đạt tiêu chuẩn về độ hoàn thiện mạng tinh thể để làm loa phụt tên lửa.
 - Nghiên cứu chế tạo loa phụt tên lửa tầm thấp loại IGLA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

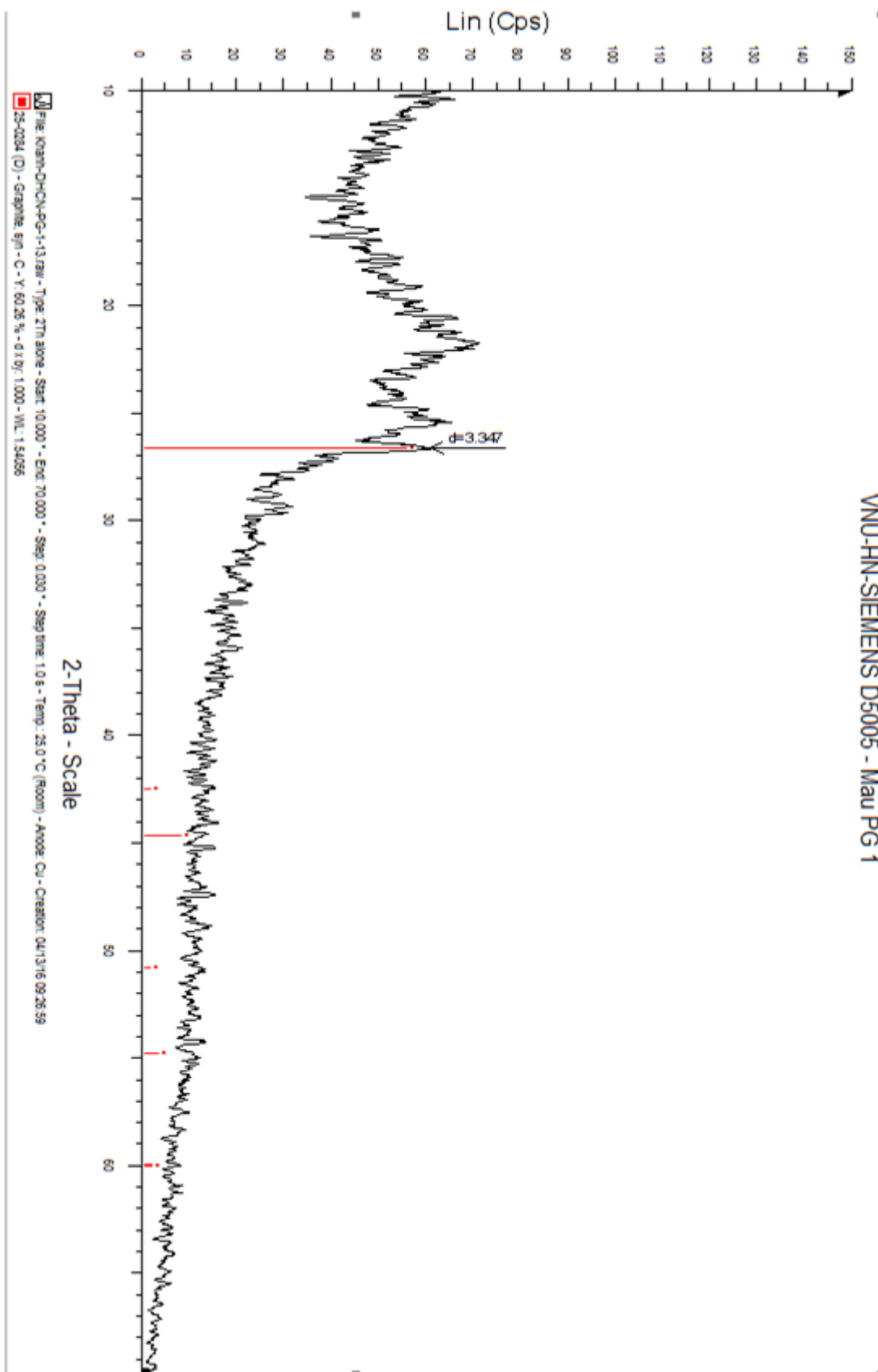
Tiếng Việt

- [1] Trần Sỹ Kháng, *Nghiên cứu thăm dò công nghệ chế tạo Pyrolytic Graphite làm tuýp tên lửa tầm thấp, tên lửa chống tăng*, Báo cáo tổng kết đề tài Trung tâm Công nghệ - Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, tháng 4 - 2006

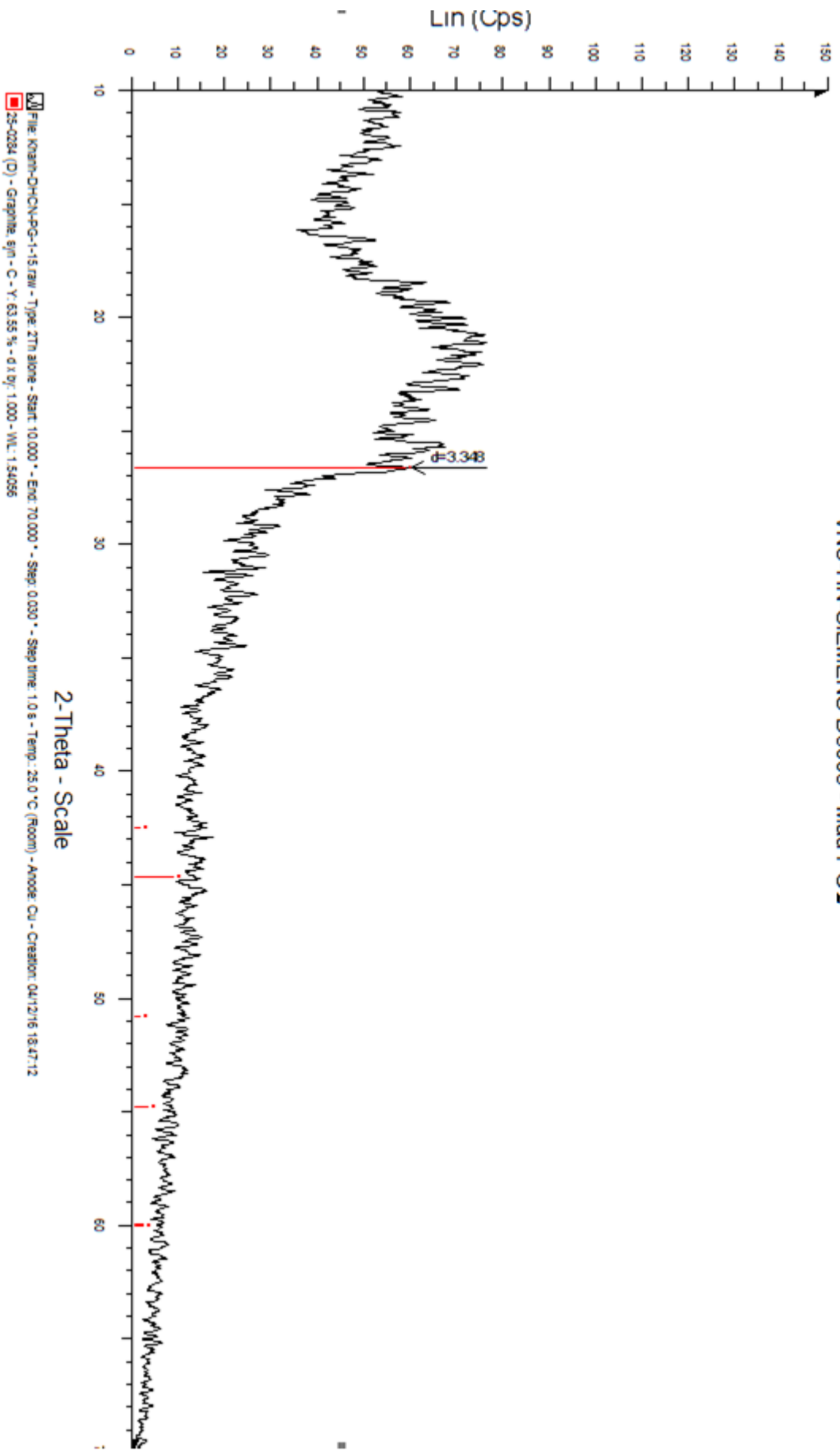
Tiếng nước ngoài

- [2] Delhaes, P.. *Graphite and Precursors*. CRC Press, 2001.
- [3] Greenville Whittaker, A. (1978). "The controversial carbon solid-liquid-vapour triple point". *Nature* **276**(5689): 695-696.
- [4] Goodfellow. *Metals, Alloys, Compounds, Ceramics, Polymers, Composites*. Catalogues 1993/9
- [5] Haaland, D (1976). "Graphite-liquid-vapor triple point pressure and the density of liquid carbon". *Carbon* **14**: 357
- [6] H. G. J. Moseley (1913), The high frequency spectra of the elements, *Phil. Mag.*, p. 1024.
- [7] Lipson, H.; Stokes, A. R. "A New Structure of Carbon". *Nature* , 1942, pp. 328.
- [8] Mark, Kathleen (1987). *Meteorite Craters*. University of Arizona Press
- [9] Patent US 4968527 A. Method for the manufacture of pyrolytic graphite with high crystallinity and electrodes with the same for rechargeable batteries
- [10] Savvatimskiy, A (2005). "Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003)". *Carbon* **43**: 1115
- [11] Tran Sy Khang, Tran The Phuong, "A method for preparation of pyrolytic graphite with high crystallinity", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Viện HLKH&CN Việt Nam*, 46 (1) (2008) 87-92
- [12] Zazula, J. M. (1997). "On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam"

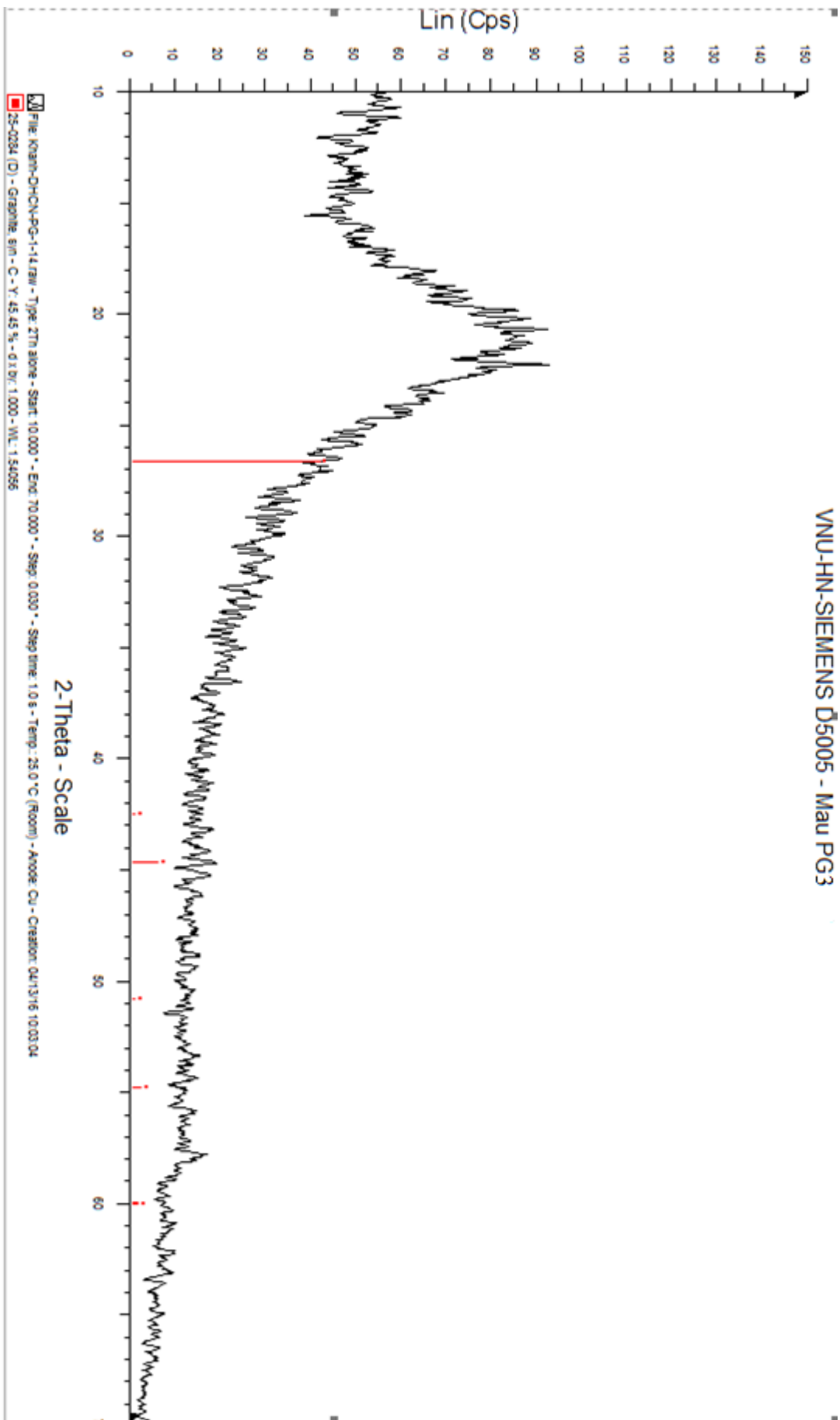
PHỤ LỤC HÌNH ẢNH



VNU-HN-SIEMENS D5005 - Mau PG 1



VNU-HN-SIEMENS D5005 - Mau PG3



PHỤ LỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

Trần Sĩ Trọng Khanh, Trần Thị Thao, Nguyễn Năng Định, "Nghiên cứu chế tạo vật liệu cacborun từ nano SiO₂," Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Viện HLKH&CN Việt Nam, **53** (1) (2015) 96-104.