

**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

**TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ  
VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO**

**Hà Nội – 2016**

## 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 1600<sup>0</sup>C đến 3000<sup>0</sup>C chúng làm màn phản nhiệt và cách nhiệt. Không có màn phản nhiệt này sẽ không bao giờ đạt được nhiệt độ trên 2000<sup>0</sup>C 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 phụt của động cơ tên lửa từ loại tên lửa chống tăng đến tên lửa tầm xa đều phải dùng đến PG. Đây là loại vật liệu đặc biệt quan trọng trong công nghiệp chế tạo thiết bị công nghệ cao (các loại lò trên 2000<sup>0</sup>C) và công nghiệp sản xuất tên lửa nên liên quan trực tiếp đến quốc phòng của các nước. 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.

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 – PHÂN 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 (graphit) 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  $4.600 \pm 300$  K ( $\sim 4.330$  °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]

#### *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, carbon ống nano 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.

### ***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 kỳ xếp sát ( $1,42\text{Å}^0$ ) hơn khoảng cách giữa các lớp ( $3,35\text{Å}^0$ ). 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.

#### ***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

hiệu 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

### *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.

### *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, xốp 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.

### *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.

### *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. 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.

#### *Xói mòn*

Khả năng graphite 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 graphite, và cơ chế chính xác chưa được biết rõ.

#### ***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 chân không. 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 ab 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

##### *-Nhưng tính chất vật lý*

Nhiệt độ sôi : 5000°C

Mật độ tại 20°C : 2.25 g/cm<sup>3</sup>

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 4.3x10<sup>6</sup> 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/mm<sup>2</sup>

Mô đun đàn hồi : 4.80 Gpa

## 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 pha 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.

### 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.

#### 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  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{AlBr}_3$ , ...) , *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  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , ...) hay *Metalloganic* (các hợp chất kim loại-hữu cơ như  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ...).



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

Sau khi phản ứng xảy ra, các phần tử vật liệu sẽ được hấp thụ trên bề mặt đế. Một khi hấp thụ trên bề mặt đế, các phần 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 Stranski-Krastanov hình thành đảo (island) và cơ chế Volmer-Weber kết hợp của cả 2 cơ chế trên

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.

***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 không thường 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:  $\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{BN}, \text{Al}_2\text{O}_3,$   
...
- 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:**
- **APCVD**
- **LPCVD**
- **MOCVD**

## **CHƯƠNG 2. PHẦN THỰC NGHIỆM**

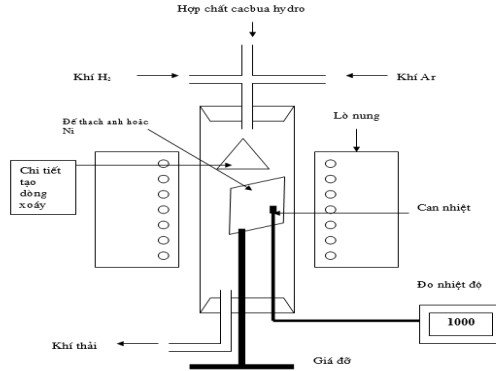
### **2.1. Tổng hợp vật liệu Graphite nhiệt phân (PG) bằng phương pháp CVD**

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

Hệ thiết bị kết lắp 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 1100<sup>0</sup>C 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 sammốt.
- 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 không 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.



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

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

Có hai đường dẫn khí vào và khí ra của bình chứa chất mang carbon (Hình 2.4) này: một đường khí Ar trước khi vào bình để mang carbon 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  $R_2$  sau khi đi qua bình chứa chất mang carbon được đi ra khỏi bình và gặp  $R_1$  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.

*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.

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.

Tổng Lưu lượng khí Ar là R bằng lưu lượng khí đi qua lưu lượng kế  $R_1$  và  $R_2$

$$R = R_1 + R_2$$

Lưu lượng khí đi qua  $R_2$  cho giá trị không đổi và bằng 0,03 lít/phút.

Lưu lượng khí Ar đi qua  $R_1$  sau đó cho xục qua benzene. Khí Ar sẽ mang theo benzene vào buồng CVD. Lưu lượng  $R_2$  chỉ bằng 1/10  $R_1$  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 :  $R_1 = 0,015 \div 0,02$  ;  $R_2 = 0,03$ , nhiệt độ phản ứng  $T = 1000 \pm 20^\circ\text{C}$ , thời gian giữ nhiệt  $t = 10\text{h}$ , kết tinh trên đế thạch anh

- Mẫu PG2 :  $R1 = 0,015 \div 0,02$  ;  $R2 = 0,03$ , nhiệt độ phản ứng  $T = 950 \pm 20^{\circ}\text{C}$ , thời gian giữ nhiệt  $t = 10\text{h}$ , kết tinh trên đế thạch anh

- Mẫu PG3 :  $R1 = 0,015 \div 0,02$  ;  $R2 = 0,03$ , nhiệt độ phản ứng  $T = 900 \pm 20^{\circ}\text{C}$ , thời gian giữ nhiệt  $t = 10\text{h}$ , 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**

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**

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 để  $d = 2 \sim 3\text{mm}$ . 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.

## **CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

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  $1100^{\circ}\text{C}$ . Trong đó cần xác lập vật liệu làm nền kết tinh

ting 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.

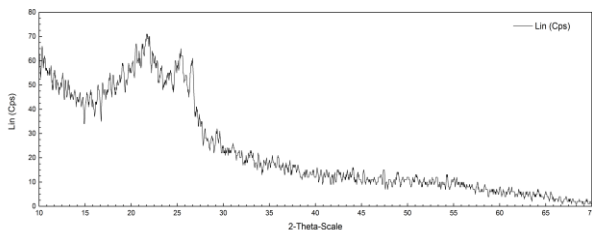
### **3.1. Nghiên cứu công nghệ chế tạo PG ở vùng nhiệt độ từ 900 đến 1100°C.**

Trong nghiên cứu chế tạo vật liệu đặc biệt công nghệ cao, 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)

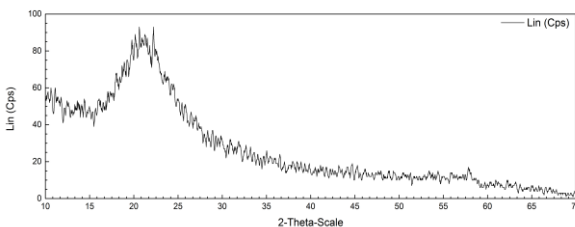
Các mẫu thí nghiệm khác nhau có nhiệt độ phản ứng khác nhau lần lượt là PG1 ( $1000 \pm 20^\circ\text{C}$ ); PG2 ( $950 \pm 20^\circ\text{C}$ ); PG3 ( $900 \pm 20^\circ\text{C}$ ). Sản phẩm thu được thông qua quá trình CVD trong cùng một thời gian giữ nhiệt CVD là 10h và thời gian hạ nhiệt như nhau

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

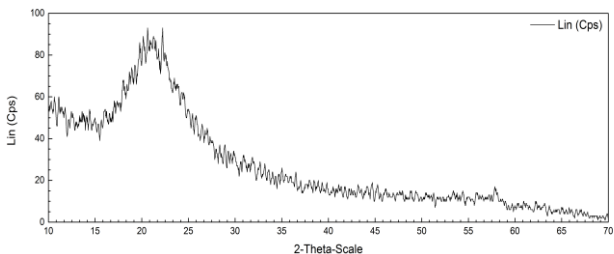
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể các mẫu PG được tổng hợp ở các nhiệt độ 1000°C, 950°C và 900°C cùng với những điều kiện thí nghiệm khác nhau bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu này được thể hiện như các hình dưới và ở phụ lục cuối luận văn:



**Hình 3.10.** nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG1 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 1000<sup>0</sup>C



**Hình 3.11.** nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG2 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 950<sup>0</sup>C



**Hình 3.12.** nhiễu xạ rơnghen của mẫu màng mỏng PG3 nhận bằng phương pháp CVD trên nền thạch anh ở nhiệt độ 900<sup>0</sup>C

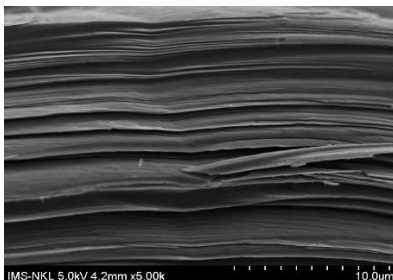
Như ta đã biết, kích thước hạt tinh thể càng nhỏ thì độ rộng của vạch phổ rơnghen càng lớn.



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 ronghen 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. 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.

Kết quả xác định  $\beta$  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  $10A^0$ .



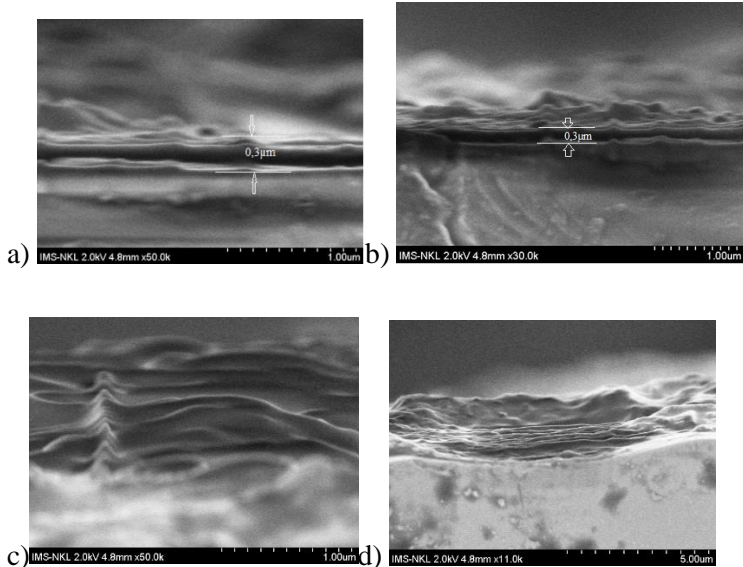
**Hình 3.14.** Cấu trúc dị hướng của PG nhận được ở nhiệt độ CVD  $1000^0C$  với thời gian 100 h.

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

### 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.

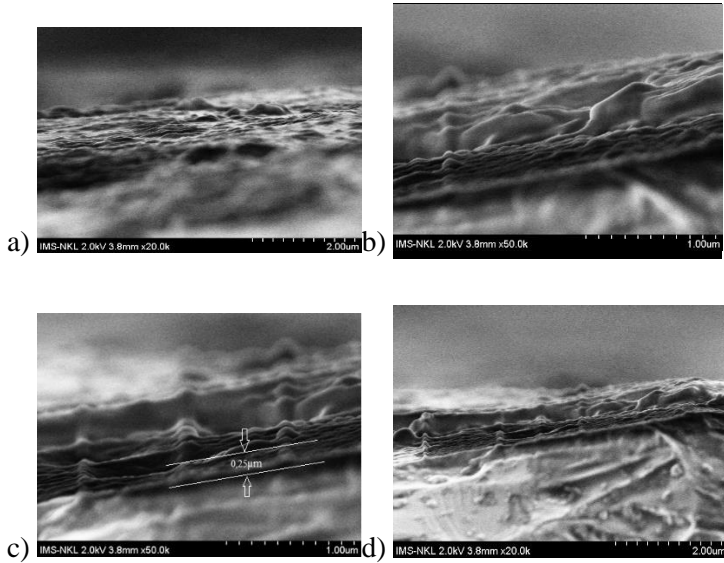
Ảnh hình thái học mặt cắt ngang của những mẫu PG được tổng hợp với các nhiệt độ lần lượt là 1000°C, 950°C và 900°C được trình bày trên những hình sau.



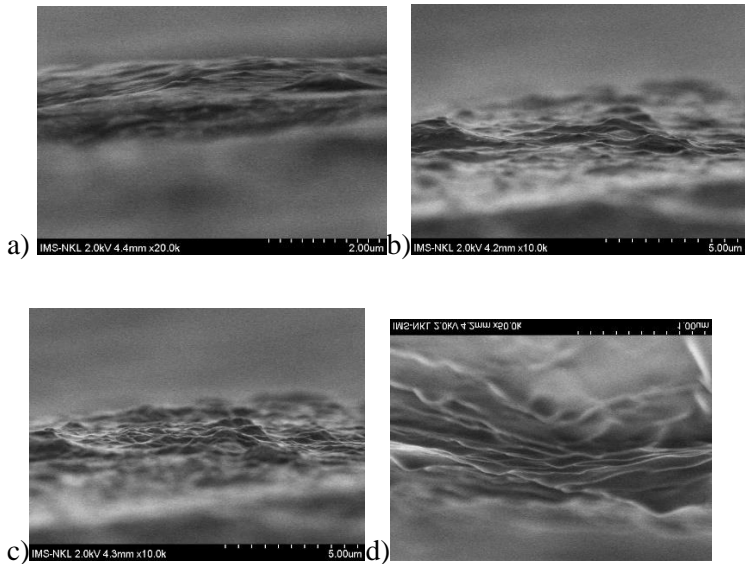
**Hình 3.15.** Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG1 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 1000°C

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).

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



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



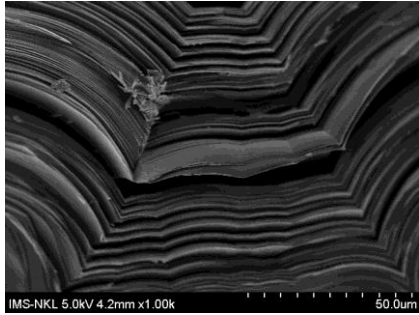
**Hình 3.17.** Một số hình ảnh SEM của mẫu thí nghiệm PG3 được tổng hợp tại nhiệt độ phản ứng là 900°C.

CVD để tạo PG ở nhiệt độ 900°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

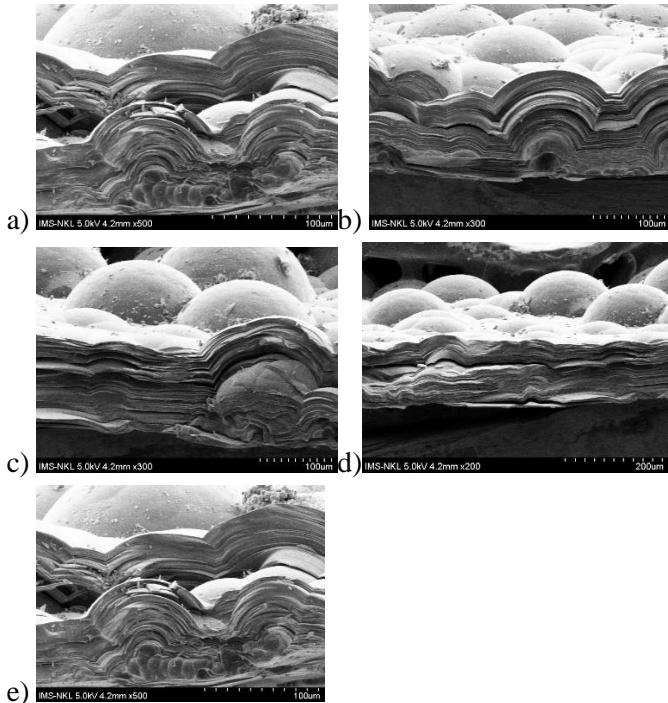
Nhiệt độ CVD	900°C	950°C	1000°C	Chú thích.
Chiều dày PG	<0,2µm	0,2 - 0,25µm	~ 0,3µm	Đo bằng SEM

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 1000°C 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 950°C 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 900°C 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 950°C - 1000°C 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. 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



**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 nóm tròn tròn phủ đều trên bề mặt tấm PG. Các nóm 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.

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 graphit.
- 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 vòng 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 đế  $d = 2 \sim 3 \text{ mm}$ . Các phép đo điện trở vuông được thực hiện ở các giá trị dòng đo khác nhau là  $1 \text{ mA}$  và  $10 \text{ mA}$  đều ra các giá trị khoảng  $20\text{-}21 \text{ } \Omega/\square$

Mẫu	Giá trị điện trở vuông	Điện trở suất $\rho = R \cdot d$	Độ dẫn điện $\sigma = 1/\rho$
PG1 (1000°C)	$20,19 \text{ } \Omega/\square$	$6,057 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,165 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
PG2 (950°C)	$20,19 \text{ } \Omega/\square$	$5,048 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,198 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
PG3 (900°C)	$21,82 \text{ } \Omega/\square$	$2,182 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$	$0,458 \cdot 10^6 \text{ S/m}$

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.

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 – 800°C. 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.