

BÀI THỰC TẬP

Bài 3: CHẾ TẠO MÀNG MỎNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH

Biên soạn: Ths La Phan Phương Hạ

ThS. Phạm Văn Việt

BM. Vật liệu Nano và Linh kiện màng mỏng

MỤC LỤC

1. LÝ THUYẾT	3
1.1 Khái niệm	4
1.1.2 Precursor	4
1.1.2 Sol	5
1.1.2 Gel	5
1.2 Các phản ứng hóa học cơ bản trong quá trình Sol-Gel	7
1.2.1 Phản ứng thủy phân	8
1.2.2 Phản ứng ngưng tụ	8
1.3 Các bước tiến hành quá trình Sol-Gel	9
1.3.1 Trộn lẫn	9
1.3.2 Gel hóa	9
1.3.3 Định hình	10
1.3.4 Hóa rắn	12
1.3.5 Thiêu kết	10
1.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Sol-Gel	10
1.4.1 Ảnh hưởng của chất xúc tác	10
1.4.2 Ảnh hưởng của dung môi	11
1.4.3 Ảnh hưởng của tỉ số R	12
1.4.4 Ảnh hưởng của chất phụ gia	12
1.5 Phương pháp Pechini	13
1.6 Phương pháp MOD	14
1.7 Ưu – nhược điểm chung của phương pháp sol – gel	15
1.7.1 Ưu điểm	15
1.7.2 Nhược điểm	15
1.7.3 Ứng dụng	15
1.8 Các kỹ thuật tạo màng từ phương pháp sol-gel	16
1.8.1 Kỹ thuật phủ nhúng (dip coating)	16
1.8.2 Kỹ thuật phủ quay (spin coating)	17

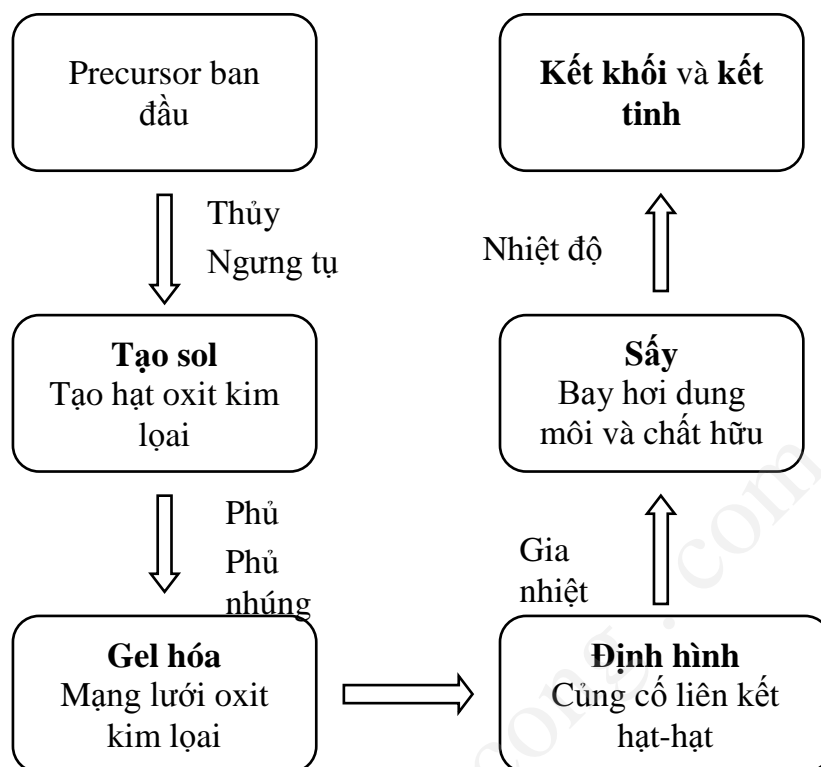
<u>1.9 Xử lý nhiệt cho màng</u>	19
<u>1.9.1 Xử lý nhiệt sơ bộ (Pre-heat)</u>	19
<u>1.9.2 Nung và ủ nhiệt</u>	20
<u>2. THỰC TẬP</u>	20
<u>2.1 Quy trình xử lý để</u>	20
<u>2.2 Thiết bị sử dụng trong bài thực tập</u>	20
<u>2.3 Chế tạo sol ZnO và phủ màng bằng phương pháp phủ nhúng</u>	25
<u>2.4 Chế tạo sol TiO₂ và phủ màng bằng phương pháp phủ quay</u>	25
<u>3. BÁO CÁO THỰC TẬP</u>	

1. LÝ THUYẾT

Trong phương pháp tạo màng từ hóa học, nguồn vật liệu cần tạo màng có thể ở dạng hơi (phương pháp CVD) hay dạng dung dịch (phương pháp Sol Gel, MOD...).

Phương pháp hóa học đi từ dung dịch cơ bản thông qua ba giai đoạn sau:

- Hòa tan precursor trong dung môi thích hợp.
- Tạo màng bằng những kỹ thuật khác nhau (một hay nhiều lớp)
- Xử lý nhiệt cho màng để loại bỏ hợp chất hữu cơ thừa và để chuyển màng sang màng thành phẩm.



Hình 1: Sơ đồ các giai đoạn chính của phương pháp sol - gel

Precursor là nguồn vật liệu chính dùng để tạo màng, sẽ chứa thành phần của vật liệu cần tạo màng.

Dung môi là chất để hòa tan precursor. Trong quá trình hòa tan precursor trong dung môi, chất ổn định hay chất phụ gia (chất độn) có thể được thêm vào với lượng thích hợp nhằm tạo được dung dịch có độ ổn định cao, thuận lợi cho quá trình tạo màng sau này.

Tùy theo precursor sử dụng ban đầu và các chất ổn định được đưa vào cũng như các phản ứng hóa học xảy ra trong giai đoạn tạo dung dịch mà người ta chia ra nhiều phương pháp khác nhau như : Sol-Gel, Pechini, MOD...Sau đây ta sẽ tìm hiểu một cách tổng quát về 3 phương pháp này.

1.1 Khái niệm

Phương pháp Sol-Gel được xem là phương pháp tiêu biểu cho phương pháp hóa học đi từ dung dịch. Nó là phương pháp hóa học uớt tổng hợp các phần tử huyền

phù dạng keo rắn trong chất lỏng, sau đó tạo thành nguyên liệu lưỡng pha, được chứa đầy dung môi cho đến khi xảy ra quá trình chuyển tiếp Sol-Gel.

Các khái niệm cơ bản liên quan đến phương pháp Sol-Gel

1.1.2 Precursor

Precursor sử dụng trong phương pháp Sol-Gel được định nghĩa là những phân tử ban đầu, tham gia vào quá trình phản ứng để tạo nên những hạt keo.



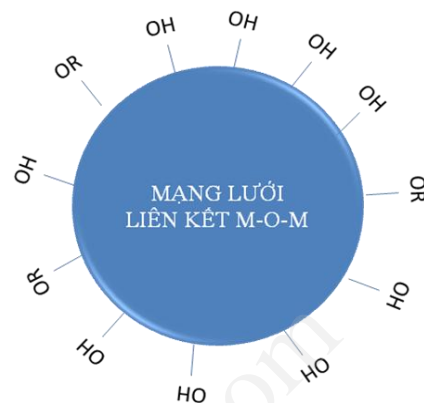
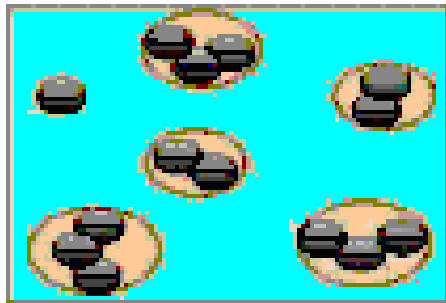
Hình 2: Precursor – thành phần ban đầu của quá trình Sol-Gel

Precursor có thể là các alkoxide kim loại có công thức tổng quát: $M(OR)_x$, trong đó M là kim loại, R là nhóm alkyl. Alkoxide kim loại là precursor được sử dụng phổ biến vì chúng phản ứng dễ dàng với nước. Ngoài ra, các precursor có thể là muối halogen hoặc hợp chất hữu cơ, hay cũng có thể là các muối kim loại (muối nitrate, sunfide, acetate, chloride...), việc sử dụng các muối kim loại nhằm dễ thao tác hơn so với sử dụng precursor là các alkoxide kim loại do muối kim loại có thể hòa tan tốt trong nhiều loại dung môi hữu cơ khác nhau và dễ chuyển thành oxit kim loại hơn trong quá trình xử lý nhiệt.

1.1.2 Sol

Sol là từ ngữ mô tả sự phân tán của các hạt keo trong hệ chất lỏng. Những hạt keo này là những phân tử rắn có kích thước 1 đến 10 nm, bên trong chứa hàng trăm nguyên tử.

Các hạt keo liên kết với nhau bằng lực Van der Waals, chúng được duy trì chuyển



động trong hệ bằng chuyển động ngẫu nhiên Brown.

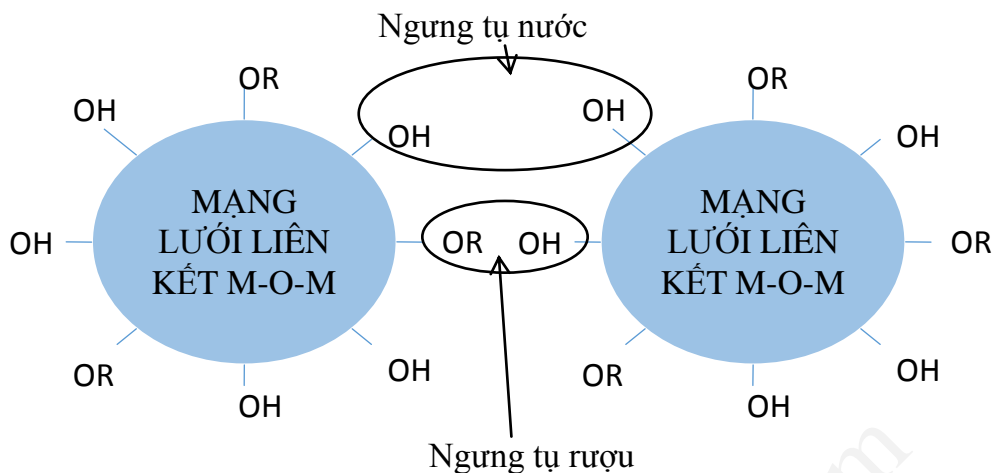
Hình 3: Sự phân tán của các hạt keo trong chất lỏng (bên trái) và cấu trúc hạt sol (bên phải)

Do tương quan giữa xu hướng “có trật tự” (dưới tác dụng của trọng trường) và “vô trật tự” (do chuyển động Brown) của các hạt keo mà chúng có thể sa lắng (chủ yếu đối với các hạt lớn) hay phân bố ở độ cao xác định trong hệ (với các hạt nhỏ). Khả năng phân bố cân bằng của các hạt trong toàn hệ gọi là tính bền vững sa lắng hay tính bền vững động học. Tính ổn định của sa lắng phụ thuộc vào kích thước các hạt keo, có 2 trường hợp sa lắng:

- Mỗi hạt sa lắng độc lập, sự sa lắng xảy ra chậm. Hệ thuộc hệ bền vững liên kết.
- Các hạt keo tụ lại với nhau và sa lắng thành từng cụm một. Đây là hệ không bền vững liên kết.

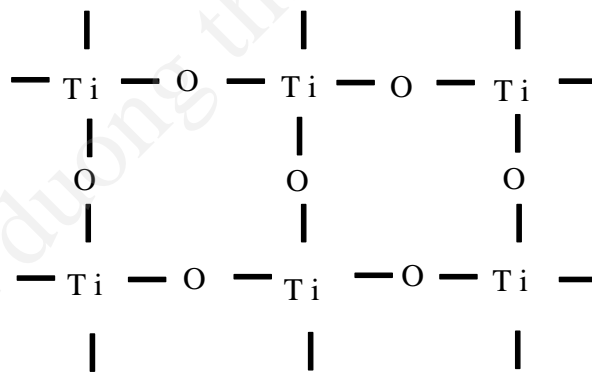
1.1.2 Gel

Dung dịch sol tồn tại đến một thời điểm mà các hạt keo kết tụ lại với nhau. Cấu trúc của thành phần rắn, lỏng trong dung dịch liên kết chặt chẽ hơn tạo nên chất kết dính, sản phẩm mới tạo thành chính là gel. Cơ chế chính tạo gel là các hạt sol phản ứng với nhau tạo thành cổ tiếp xúc giữa các hạt, khả năng phản ứng giữa các hạt sol phụ thuộc vào số nhóm $-OH$ trên bề mặt hạt, kích thước hạt.



Hình 4. Quá trình liên kết giữa các hạt sol

Nhiều hạt sol liên kết với nhau sẽ tạo thành các cluster trong dung dịch. Các cluster sẽ tiếp tục phát triển cho đến khi giữa cluster này và cluster khác hình thành các liên kết ngang, tạo ra một mạng lưới liên kết kim loại – oxy trong toàn dung dịch.



Hình 5. Mạng lưới liên kết kim loại – Oxy – kim loại

Đồng thời với quá trình gel hóa là sự tăng độ nhớt của dung dịch lên đáng kể, để tạo gel phải tăng nồng độ dung dịch, thay đổi pH hoặc tăng nhiệt độ để hạ rào cản tĩnh điện cho các hạt tương tác và kết tụ lại với nhau.

Thời gian từ khi kết thúc phản ứng thủy phân đến khi kết thúc giai đoạn gel hóa gọi là thời gian gel hóa.

Giai đoạn sol, gel là hai giai đoạn quan trọng hình thành cấu trúc của màng sau này mọi yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ tạo sol hay gel đều ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc màng thu được.

Mạng khung sau khi kết thúc giai đoạn gel hóa sẽ có dạng sợi nếu hạt sol có kích thước nhỏ và sẽ có dạng hạt nếu hạt sol có kích thước lớn.

Phân loại Gel:

- Gel khô: gel được sấy để bay hơi ở nhiệt điều kiện thường. Các hạt kết tụ lại với nhau làm giảm thể tích so với lúc đầu.
- Gel khí: gel được sấy ở điều kiện siêu tới hạn về nhiệt độ và áp suất nên các hạt ít bị co lại hơn.



Hình 6: Sản phẩm gel khô và gel khí

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo gel:

- Nồng độ các hạt keo: tăng nồng độ hạt, số va chạm giữa các hạt tăng lên và do đó tốc độ tạo gel cũng tăng.
- Hình dạng các hạt: các hạt càng bất đối xứng càng dễ tạo gel do những chỗ yếu trên bề mặt các hạt này là các đầu, góc, cạnh...; tại đó lớp điện kép và lớp vỏ solvat hóa phát triển kém nhất nên sự kết dính dễ xảy ra.
- Nhiệt độ: nhiệt độ càng thấp, chuyển động Brown yếu, khả năng tạo gel càng lớn.
- Tác động cơ học: sự khuấy hoặc rung bên ngoài sẽ phá vỡ khối gel.

1.2 Các phản ứng hóa học cơ bản trong quá trình Sol-Gel

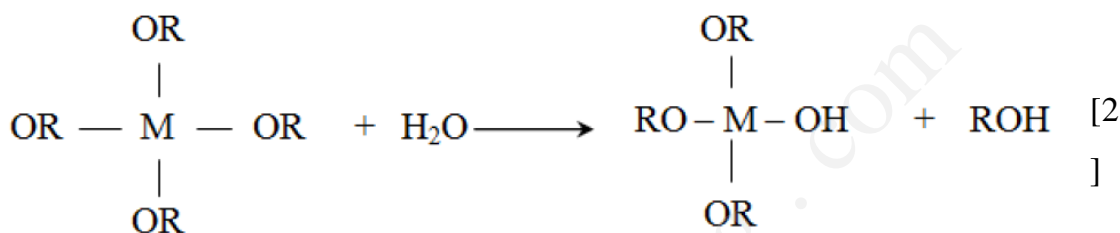
Có 2 phản ứng hóa học cơ bản trong quá trình Sol-Gel là phản ứng thủy phân và

ngưng tụ để tạo thành mạng lưới các hạt trong dung dịch.

Một cách tổng quát ta xét quá trình thủy phân, ngưng tụ của các alkoxide kim loại.

1.2.1 Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (-OR) để tạo thành liên kết kim loại – alkoxide bằng nhóm hydroxyl (-OH) để tạo thành liên kết kim loại – hydroxyl.



Một phân tử alkoxide kim loại có thể phản ứng với nhiều phân tử nước tùy theo số mol nước tham gia phản ứng theo phương trình sau:

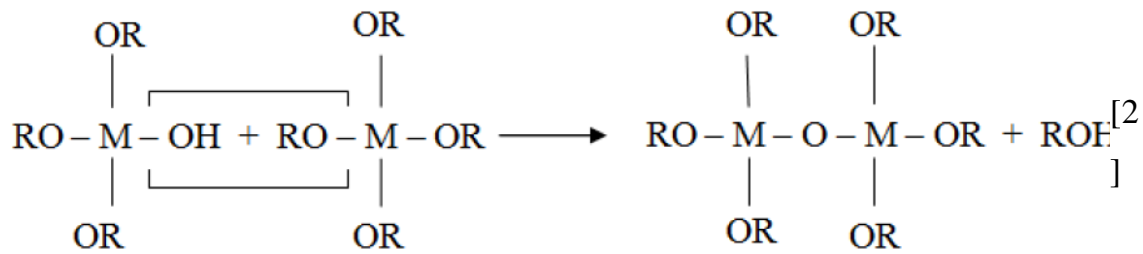


Trong phản ứng trên sản phẩm thủy phân gồm hydroxylalkoxide và rượu ROH. Sau đó hydroxyl alkoxide tiếp tục tham gia phản ứng thủy phân và ngưng tụ.

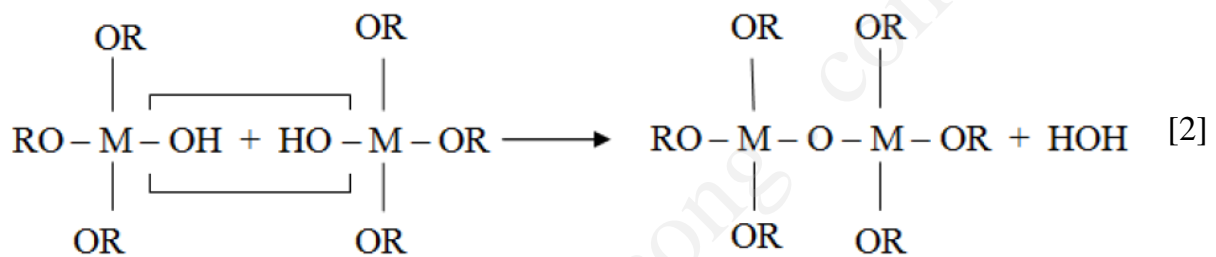
1.2.2 Phản ứng ngưng tụ

Phản ứng ngưng tụ tạo nên liên kết kim loại – oxide – kim loại, là cơ sở cấu trúc cho màng oxide kim loại. Hiện tượng ngưng tụ diễn ra liên tục làm cho liên kết kim loại – oxide – kim loại không ngừng tăng lên cho đến khi tạo một mạng lưới kim loại – oxide – kim loại trong khắp dung dịch. Hai phản ứng chính xảy ra khi ngưng tụ [1]:

Phản ứng ngưng tụ rượu:



Phản ứng ngưng tụ nước:



Trong thực tế thì phản ứng ngưng tụ có thể xảy ra giữa monomer, dimer, trimer với nhau rất phức tạp để tạo ra các oligomer kim loại – oxy – kim loại trong dung dịch.

Khi có sự xuất hiện của các chất tạo phức sẽ cản trở phản ứng thủy phân và ngưng tụ không chế việc tăng kích thước hạt và dung dịch thu được sau phản ứng thủy phân sẽ bền hóa học và trong suốt.

1.3 Các bước tiến hành quá trình Sol-Gel

Quá trình Sol-Gel trải qua các bước :

- Trộn lẫn
- Gel hóa
- Định hình
- Hóa rắn
- Thiêu kết

1.3.1 Trộn lẫn

Đây là quá trình nhằm tạo cấu trúc M-O-M. Ở giai đoạn này, precursor hữu cơ kim loại $M(OR)_x$ phản ứng với nước trong quá trình thủy phân, ngưng tụ. Các phản ứng thủy phân, ngưng tụ này xảy ra đồng thời dù có thể không hoàn toàn nhưng cuối cùng vẫn tạo ra chất keo gồm những phần tử nhỏ.

Phản ứng thủy phân, ngưng tụ có thể được tăng hay giảm tốc độ bằng cách thêm vào chất xúc tác axit hay bazơ thích hợp.

1.3.2 Gel hóa

Quá trình Gel hóa là quá trình chuyển tiếp trong cơ chế Sol-Gel. Sự đa ngưng tụ của các alkoxide hữu cơ sẽ tạo nên những phần tử keo liên kết với nhau tạo mạng lưới không gian 3 chiều M-O-M trong khắp dung dịch.

Trong quá trình Gel hóa, chất xúc tác đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến vận tốc ngưng tụ. Nếu dung dịch có pH thấp, những phần tử kim loại sản sinh ra rất ít các ion mang điện nên có thể liên kết lại tạo chuỗi Gel dài.

1.3.3 Định hình

Sau quá trình Gel hóa, cấu trúc mạng với những lỗ xốp còn chứa dung môi tiếp tục phát triển. Quá trình này có ảnh hưởng đến độ bền của Gel và phụ thuộc vào các nhân tố ảnh hưởng đến sự hòa tan như: nhiệt độ, độ pH...

1.3.4 Hóa rắn

Formamide ($HCONH_2$) là một trong những chất phụ gia phổ biến để hóa rắn Gel. Bắt đầu ở trạng thái dung dịch, dưới điều kiện xúc tác axit, $HCONH_2$ làm tăng độ pH của dung dịch theo thời gian.

Vì phản ứng thủy phân xảy ra nhanh khi có xúc tác axit. Do đó việc thêm $HCONH_2$ làm cho sự thủy phân có hiệu quả hơn và hiện tượng ngưng tụ xảy ra nhanh hơn, làm Gel bền hơn.

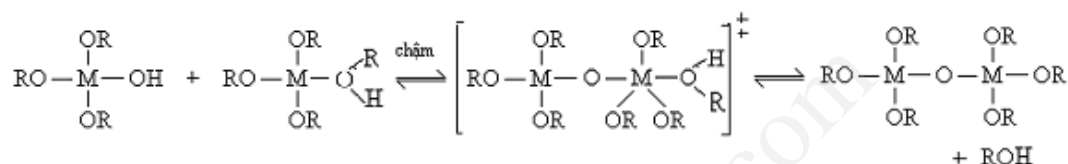
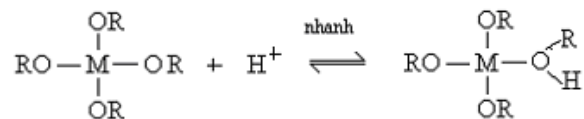
1.3.5 Thiêu kết

Đây là quá trình kết chặt khối mạng. Mạng rắn dịch chuyển nhờ vào sự khuếch tán để loại trừ lỗ xốp.

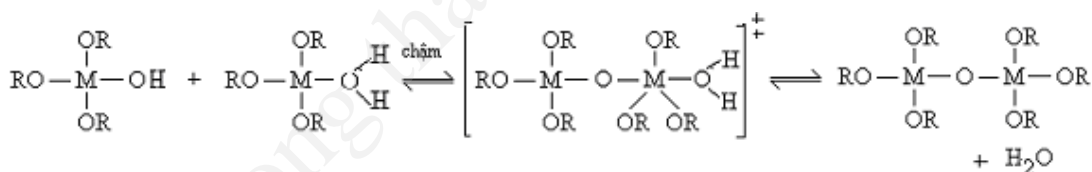
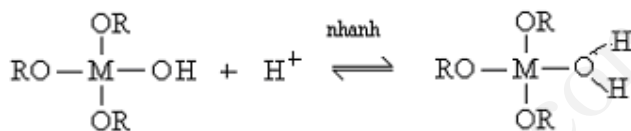
1.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Sol-Gel

1.4.1 Ảnh hưởng của chất xúc tác

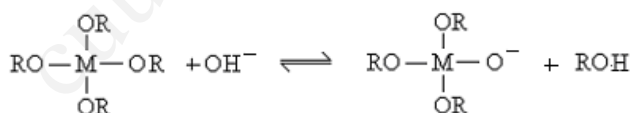
Xúc tác axit làm tăng tốc độ thủy phân, làm chậm tốc độ ngưng tụ. Axit càng mạnh, thời gian phản ứng càng nhanh và ngược lại.



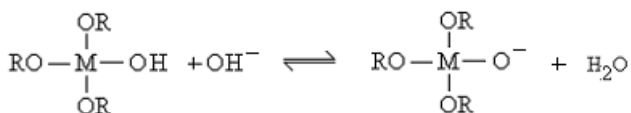
Hay phản ứng xảy ra:



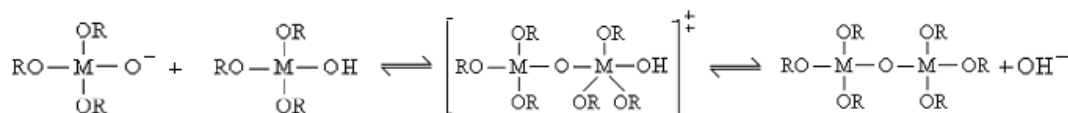
Với xúc tác bazơ thích hợp, phản ứng ngưng tụ xảy ra nhanh hơn. Tốc độ phản ứng ngưng tụ tỉ lệ với nồng độ H^+



hoặc



Phản ứng ngưng tụ:



1.4.2 Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi ngăn chặn sự tách pha lỏng trong giai đoạn đầu của phản ứng thủy phân. Có 2 loại dung môi: dung môi phân cực (nước, rượu...) và dung môi không phân cực.

Dung môi phân cực dùng để hòa tan các chất phân cực, tái este hóa, phản ứng thủy phân tạo H^+ . Dung môi phân cực làm chậm quá trình ngưng tụ nếu dùng xúc tác bazơ và đẩy nhanh quá trình ngưng tụ nếu dùng xúc tác axit.

Dung môi không phân cực: không tham gia vào phản ứng nghịch.

1.4.3 Ảnh hưởng của tỉ số R

$R = \text{số mol nước tham gia thủy phân} / \text{số mol precursor tham gia thủy phân}$

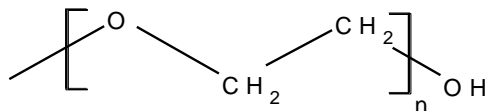
Phản ứng thủy phân xảy ra trong khoảng $1 < R < 50$. Giá trị R tăng sẽ thúc đẩy phản ứng thủy phân. Với R lớn, phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn trước khi xảy ra phản ứng ngưng tụ. Tuy nhiên, nếu R tăng lên nữa - tức dung dịch bị pha loãng, sẽ làm cho nồng độ alkoxide kim loại giảm dẫn đến tốc độ thủy phân và ngưng tụ cũng giảm theo.

1.4.4 Ảnh hưởng của chất phụ gia

Trong dung dịch, sự phân bố chất tan và nồng độ chất tan có ảnh hưởng lớn đến sức căng bề mặt của dung dịch, tác động đến chất lượng chất lượng màng khi tạo thành.

Chất phụ gia được thêm vào để làm gel khô mà không bị nứt gãy. Chất phụ gia có tác dụng như những chất hoạt động bề mặt, có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt nên giảm nứt gãy trong quá trình thiêu kết. Một số chất phụ gia thường dùng: axit oxalic, axit acetic, axit stearic, polyethylene glycol (PEG)...

Công thức cấu tạo của PEG:



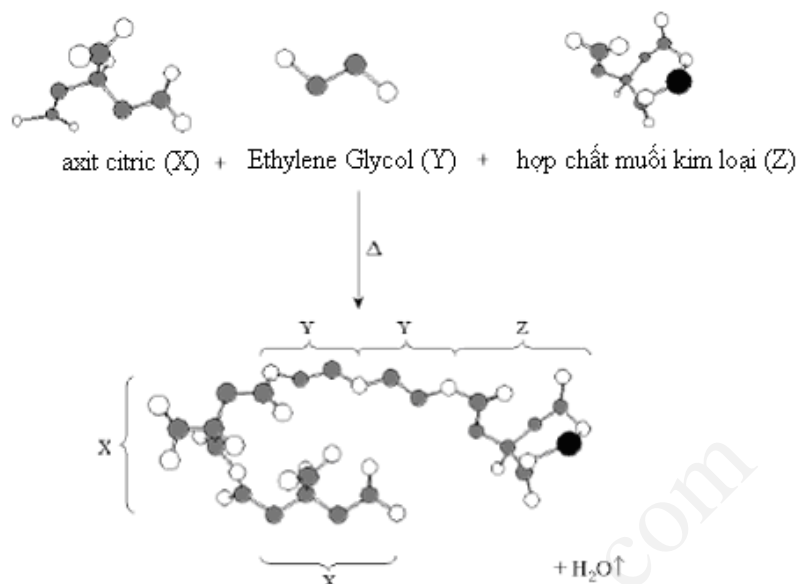
Poly etylen glycol là chất độn tạo cấu trúc xốp cho màng trong phương pháp sol – gel. Trong dung dịch sol, PEG sẽ chen vào mạch polymer vô cơ bằng cách tạo liên kết với các oligomer hay tạo liên kết hydro với nhóm –OH trên bề mặt của các oligomer. Một số chất độn có khả năng tạo liên kết với các oligomer ở nhiệt độ phòng, một số khác đòi hỏi dung dịch sau khi pha chất độn vào phải ủ nhiệt.

Sau giai đoạn tạo gel thì các phân tử polyetylen glycol này sẽ nằm chen giữa các mạch polymer vô cơ và sau giai đoạn nung kết khối thì PEG sẽ phân hủy hoàn toàn để lại cho màng các lỗ xốp có kích thước lớn.

Polyethylene glycol được sử dụng trong phương pháp sol-gel có phân tử lượng trung bình $800 \div 2000$, có khả năng tạo liên kết với các oligomer ngay tại nhiệt độ phòng. Có thể hòa tan trong nước và rượu, thường được cho vào dung dịch ngay sau giai đoạn tạo sol.

1.5 Phương pháp Pechini

Với phương pháp Sol-Gel truyền thống, sự cân bằng phản ứng thủy phân-ngưng tụ của một số kim loại bị hạn chế. Năm 1967 Pechini đưa ra phương pháp Sol-Gel cải tiến và gọi là phương pháp Pechini. Phương pháp Pechini khắc phục được hạn chế của phương pháp Sol-Gel truyền thống. Theo đó, phương pháp Pechini dựa trên sự hình thành những hợp phức của các kim loại kiềm, kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp bằng cách sử dụng những nhân tố tạo càng hữu cơ (organic chelating agent) ví dụ như axit citric. Trong phương pháp này, một polyalcohol (chẳng hạn như ethylene glycol) được thêm vào để tạo cầu nối giữa những nhân tố tạo càng bằng phản ứng polyester hóa.



Hình 7: Phản ứng tiêu biểu trong phương pháp Pechini

Thuận lợi của phương pháp Pechini là khi sử dụng những nhân tố tạo cang, những chất tạo cang này có khả năng hình thành những hợp phức hydroxo ổn định với nhiều kim loại khác nhau ứng với vùng pH rộng. Do đó cho phép dễ dàng tổng hợp những oxit của các hợp phức, ứng dụng cho việc tạo màng đa thành phần.

Lựa chọn nhân tố tạo cang

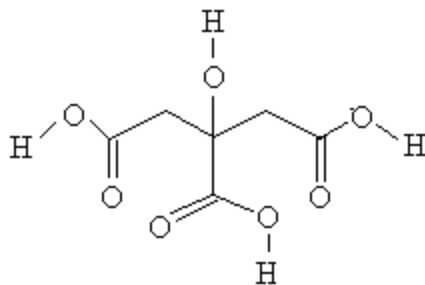
Với phương pháp Pechini, precursor ban đầu thường đi từ hợp chất của các muối. Với một số loại precursor, sự hòa tan giữa chúng và dung môi bị hạn chế. Khi đó nhân tố tạo

cang sẽ đóng vai trò trung gian giúp hòa tan các precursor được dễ dàng hơn.

Thông thường phân tử của các nhân tố tạo cang này gồm 2 phần:

- Gốc không phân cực: dây hydrocarbon
- Nhóm định chức phân cực: -OH, -COOH, -NH₂
- Axit citric (H₃C₆H₅O₇) là chất tạo cang được sử dụng phổ biến nhất.

Công thức cấu tạo của axit citric



Ngoài ra, axit oxalic hay polyvinyl alcohol (PVA) đôi khi cũng được sử dụng làm chất tạo cang.

Hạn chế của phương pháp Pechini

Không giống như phương pháp Sol-Gel truyền thống là có thể tạo nên mạng lưới M-O-M trong khắp dung dịch thông qua giai đoạn thủy phân, ngưng tụ; trong phương pháp Pechini, mạng lưới gel được hình thành bởi sự este hóa giữa tác nhân tạo cang và polyalcohol. Những ion kim loại được bắt giữ trong mạng lưới hữu cơ nhưng chúng được liên kết rất yếu, không thể tạo ra được những cấu trúc moiety (cấu trúc như chuỗi 2D) mà hầu hết các hạt tạo ra được từ phương pháp này đều có dạng hình cầu (hay gần giống hình cầu).

Một hạn chế nữa của phương pháp Pechini là theo lý thuyết, phương pháp này cho phép tổng hợp các muối sunfide, carbide, nitride... nhưng trên thực tế những tổng hợp này lại khó thực hiện được.

1.6 Phương pháp MOD

Một phương pháp khác đi từ dung dịch là phương pháp MOD (Metal Organic Decomposition). Phương pháp này là phương pháp phân hủy hợp chất hữu cơ-kim loại, là phương pháp dùng để tạo màng vô cơ mà không cần thông qua giai đoạn bột hay gel.

Theo phương pháp này, precursor chỉ cần được hòa tan trong dung môi thích hợp sau đó nhờ quá trình xử lý nhiệt để loại bỏ hợp chất hữu cơ thừa và để chuyển màng sang màng vô cơ.

Vì thế, precursor và dung môi trong phương pháp này đòi hỏi phải hòa tan tốt với nhau.

Trong phương pháp này, quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò quan trọng cho sự hình thành sản phẩm cuối cùng.

Yêu cầu đối với precursor

- Có cấu trúc, công thức hoá học xác định.

Trong phương pháp MOD, precursor sẽ là các hợp chất hữu cơ-kim loại hóa trị z có công thức: $(RCOO)_z M$, $(RCOO)_{z-a} M(OR')_a$, $(RCOO)_z M(NR')_n$

- Dễ tổng hợp, ổn định dưới những điều kiện môi trường xung quanh.

- Có khả năng phân hủy nhiệt mà không cần bay hơi hay nóng chảy. Đây là đặc tính quan trọng nhất của precursor dùng trong phương pháp MOD nhằm để phân biệt nó với precursor khác dùng trong phương pháp CVD.

- Có độ hoà tan khá cao trong một số dung môi phổ biến.

- Nhiệt độ phân hủy phải chính xác.

- Kinh tế và tương đối an toàn với môi trường.

Yêu cầu đối với dung môi

- Hòa tan tốt những hợp chất hữu cơ-kim loại mà không phản ứng với các hợp chất hữu cơ-kim loại đó.

- Tốc độ bay hơi của dung môi có thể kiểm soát để có thể loại bỏ dung môi khỏi màng trong quá trình xử lý nhiệt.

- Không bị phân hủy trong quá trình bảo quản.

- Giá thành thấp.

Ưu điểm - Hạn chế của phương pháp MOD

Ưu điểm

- Với các hợp chất hữu cơ-kim loại dùng trong phương pháp MOD khi hòa tan trong dung môi thích hợp thường có thời gian đạt đến trạng thái cân bằng rất nhanh, cho phép tạo ra dung dịch có pha cân bằng ở nhiệt độ thấp. Do đó khi lắng đọng để tạo màng, thời gian khuếch tán trong màng vô cơ khi nhiệt phân là rất ngắn, hỗn hợp cuối cùng có hoạt tính cao sẽ thuận lợi để tạo màng có mật độ dày đặc.

- Độ tinh khiết của dung dịch được duy trì suốt quá trình MOD.

Hạn chế

- Vi cấu trúc màng có thể đạt được trạng thái cân bằng nhiệt động rất nhanh. Mà hầu hết những sản phẩm màng dẫn điện hiện nay đều do vi cấu trúc của chúng không có sự cân bằng.
- Quá trình xử lý nhiệt đòi hỏi phải được kiểm soát chặt chẽ.

1.7 Ưu – nhược điểm chung của phương pháp sol – gel**1.7.1 Ưu điểm**

- Khả năng tạo hình tốt.
- Tạo màng có độ tinh khiết và tính đồng nhất cao từ vật liệu ban đầu.
- Có thể kiểm soát được cấu trúc của màng thông qua các yếu tố như nhiệt độ nung, thời gian ủ,
- Khả năng pha tạp dễ dàng.
- Đơn giản, kinh tế và hiệu quả để sản xuất màng ở quy mô công nghiệp.

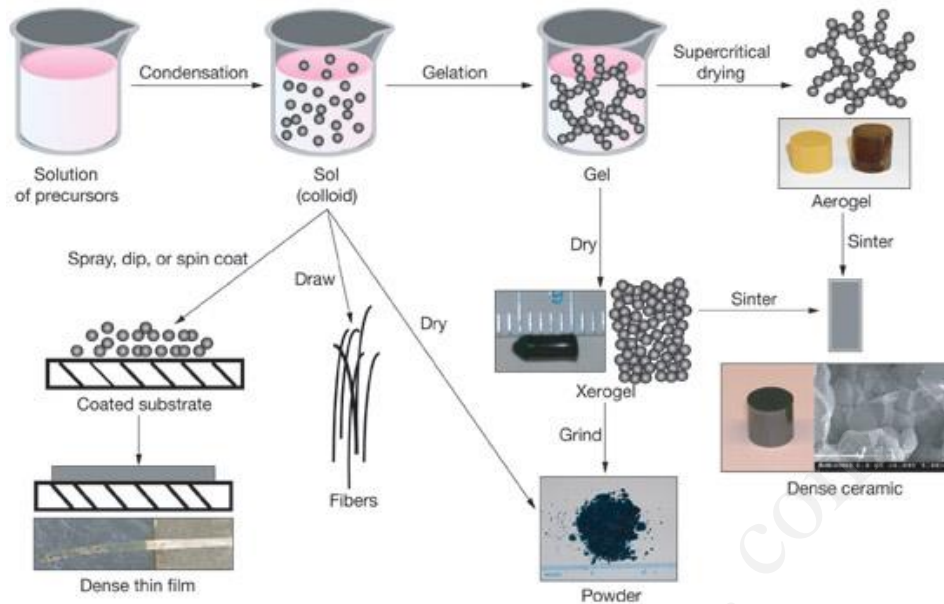
1.7.2 Nhược điểm

- Hao hụt nhiều trong quá trình tạo màng.
- Dễ bị rạn nứt trong quá trình nung sấy.
- Nhiệt độ chế tạo cao.

1.7.3 Ứng dụng

Phương pháp sol – gel có khả năng tạo được nhiều loại vật liệu phân chia theo kích thước và hình dạng như sau:

- Vật liệu khối, các loại gốm áp điện.
- Vật liệu màng mỏng, các loại màng bán dẫn.
- Vật liệu bột.



Hình 8. Các sản phẩm của phương pháp sol- gel. Hàng ngang dưới cùng từ trái sang phải: vật liệu màng mỏng, vật liệu bột, vật liệu gốm.

1.8 Các kỹ thuật tạo màng từ phương pháp sol-gel

Trong phương pháp hoá học đi từ dung dịch, có thể sử dụng kỹ thuật phun phủ, nhúng hoặc quay để tạo màng.

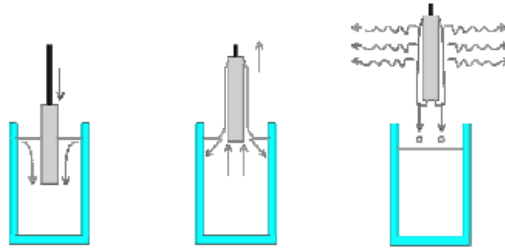
Sau đây ta sẽ tìm hiểu về hai kỹ thuật tạo màng tương đối đơn giản và được sử dụng nhiều trong các phòng thí nghiệm: kỹ thuật nhúng và phủ quay.

1.8.1 Kỹ thuật phủ nhúng (dip coating)

Là phương pháp mà để nền được nhúng hoàn toàn vào dung dịch cần tạo màng sau đó được rút lên với vận tốc thích hợp. Độ dày màng phụ thuộc vào tốc độ kéo, độ nhớt của dung dịch, tốc độ bay hơi của dung môi...

Các bước tiến hành quá trình nhúng:

- Để nền được nhúng trong dung dịch và bắt đầu kéo màng
- Dung dịch bám vào đế, để được kéo lên với vận tốc thích hợp.
- Tách dung dịch dư và bay hơi dung môi.



Hình 9: Tạo màng bằng kỹ thuật phủ nhúng

Công thức Landau-Levich tính độ dày màng trong phủ nhúng:

$$h = 0.944 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\sigma^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

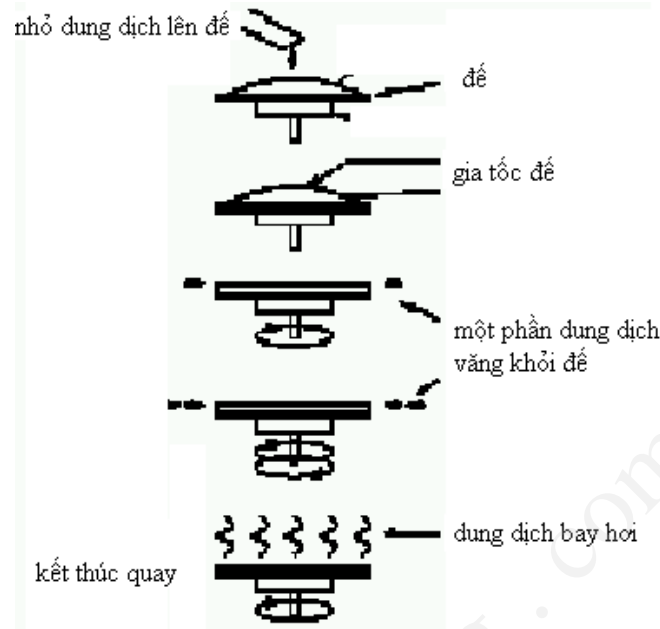
với h là độ dày màng, η là độ nhớt của chất lỏng, v là vận tốc kéo, σ là sức căng bề mặt của chất lỏng, ρ là tỷ trọng dung dịch và g là trọng lực

1.8.2 Kỹ thuật phủ quay (spin coating)

Spin là kỹ thuật tạo màng mỏng dùng kỹ thuật phủ quay để dung dịch có thể được phủ đều lên đế nhờ vào lực quay ly tâm cân bằng với lực tạo ra do độ nhớt của dung dịch, giúp màng tạo được có độ dày tương đối đồng đều.

Các bước tiến hành quá trình spin:

- Nhỏ dung dịch lên đế với lượng thích hợp
- Bắt đầu quay đế, gia tốc để đến vận tốc quay cần thiết. Một phần dung dịch bị văng ra khỏi đế.
- Để quay với vận tốc không đổi, dung dịch lan chảy trên đế dưới tác dụng của độ nhớt của dung dịch và lực ly tâm.
- Kết thúc quay, dung môi bay hơi khỏi màng dẫn đến sự gel hóa của dung dịch trên bề mặt đế.



Hình 10: Sơ đồ các giai đoạn của quá trình spin

Phương trình động học chất lỏng trong quá trình spin

Sử dụng phương trình Navier-Stokes trong tọa độ trụ đối với hệ chất lỏng bao gồm sự trượt bề mặt giữa màng lỏng và đĩa quay.

Sự thay đổi độ dày màng theo thời gian quay:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-2\rho\omega^2 h^2}{3\eta} (h + 3\lambda)$$

với h là độ dày màng, ρ là mật độ chất lỏng, ω là vận tốc góc, η là độ nhớt của chất lỏng và λ là hệ số trượt.

Thông thường hệ số trượt rất nhỏ, có thể bỏ qua và phương trình trên có thể viết lại:

$$h = \frac{h_0}{\left[1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right]^{1/2}}$$

với h_0 : độ dày màng tại thời điểm $t=0$ (lúc mới bắt đầu spin nhanh)

Một vài giá trị phổ biến trong phương pháp spin: $h_0 = 10 \mu\text{m}$, $\rho = 1\text{g/cm}^3$, $\omega = 2000$ vòng/phút, $\eta = 5 \text{ mPa.s}$ và $t = 30 \text{ s}$.

Từ đó có thể tính được hệ số: $\frac{4\rho_l \omega^2 h_o^2 t}{3\eta} \gg 1$

$$\Rightarrow 1 + \frac{4\rho_l \omega^2 h_o^2 t}{3\eta} \approx \frac{4\rho_l \omega^2 h_o^2 t}{3\eta}$$

Thay hệ số $\frac{4\rho_l \omega^2 h_o^2 t}{3\eta}$ vào pt tính h, ta tính được

$$h = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{3\eta}{\rho_l t} \right)^{1/2}$$

Ta thấy độ dày cuối cùng của màng không phụ thuộc vào h_o hay nói khác là không phụ thuộc vào lượng dung dịch cho lên đế.

Độ dày màng rắn sau khi xử lý nhiệt h_s

$$h_s = h \frac{\rho_l}{\rho_s} c,$$

với ρ_s là mật độ của màng rắn và $c = g \text{ màng rắn} / g \text{ dung dịch}$

Kết hợp phương trình h và h_s ta có

$$h_s = \frac{c}{2\omega\rho_s} \left(\frac{3\eta\rho_l}{t} \right)^{1/2}$$

Ta thấy rằng độ dày màng là một hàm theo vận tốc quay ω , thời gian quay t, độ nhớt η của dung dịch sol.

1.9 Xử lý nhiệt cho màng

Để được màng thành phẩm, sau khi tạo màng phải xử lý nhiệt cho màng. Giai đoạn này ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc cũng như chất lượng màng.

1.9.1 Xử lý nhiệt sơ bộ (Pre-heat)

Thường khi tạo màng đa lớp, sau mỗi lớp màng được tạo sẽ có giai đoạn xử lý nhiệt sơ bộ (preheat) nhằm giúp màng có đủ năng lượng phát triển mầm, thuận lợi cho cấu trúc màng phát triển cũng như để loại bỏ các chất hữu cơ thừa khỏi màng đồng thời chuyển màng thành màng vô cơ.

Thời gian, nhiệt độ cung cấp cho màng cũng như tốc độ nâng nhiệt trong giai đoạn này là quan trọng, ảnh hưởng đến vi cấu trúc, định hướng, chất lượng màng về sau. Quá trình phân tích nhiệt có thể sử dụng để dự đoán được nhiệt độ thấp nhất cần thiết để loại bỏ hết Carbon ra khỏi màng cũng như đưa ra được tốc độ xử lý nhiệt ở những vùng nhiệt độ khác nhau. Sự hình thành cấu trúc màng trong giai đoạn này phức tạp, bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố: độ nhớt dung dịch, hiện tượng thấm ướt của dung dịch lên đế (liên quan đến sức căng bề mặt của dung dịch, năng lượng mặt phân giới giữa pha rắn-lỏng và lỏng-hơi), vật liệu đế...

Thể tích màng thay đổi lớn trong giai đoạn này. Sự thay đổi thể tích có thể dẫn đến nứt màng do sự co ngót. Sự thay đổi thể tích ít hay nhiều cũng phụ thuộc vào phương pháp tạo màng. Với phương pháp phủ quay, sự thay đổi thể tích lớn, thường là từ 10 đến 30 lần.

1.9.2 Nung và ủ nhiệt

Giai đoạn này sẽ giúp bay hơi hết dung môi còn lại trong màng, vật chất kết khối với nhau chặt chẽ hơn. Quá trình kết khối xảy ra theo cơ chế khuếch tán: vật chất khuếch tán từ nơi có nồng độ cao về nơi có nồng độ thấp. Thể tích màng tiếp tục thay đổi trong giai đoạn này. Giai đoạn này sẽ hình thành nên các biên hạt làm ảnh hưởng đến vi cấu trúc của màng.

2. THỰC TẬP

2.1 Quy trình xử lý đế

Đối với đế thủy tinh:

- Ngâm đế trong dung dịch NaOH có nồng độ 20% trong 15 phút.
- Rửa siêu âm bằng nước cất trong 15 phút.
- Rửa siêu âm trong acetone trong 15 phút.

Đối với đế silic:

- Ngâm đế trong dung dịch HF C% = 20.
- Rửa siêu âm trong nước cất trong 5 phút.
- Rửa siêu âm trong ethanol trong 5 phút.

- Rửa siêu âm trong acetone trong 5 phút.

2.2 Thiết bị sử dụng trong bài thực tập

- Máy phủ nhúng
- Máy phủ quang
- Khuấy từ gia nhiệt
- Tủ sấy
- Lò nung nhiệt độ cao
- Bể rửa siêu âm
- Cân điện tử
- Pipet, becher, muỗng, đĩa thủy tinh

2.3 Chế tạo sol ZnO và phủ màng bằng phương pháp phủ nhúng

Hóa chất

- Precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 201 \text{ g/mol}$).
- Chất tạo phức Diethanolamine (DEA) $\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ ($M=105,14 \text{ g/mol}$).
- Dung môi Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M = 46 \text{ g/mol}$).

Quy trình thực nghiệm

- Tạo dung dịch sol từ dung môi ethanol, precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, chất tạo phức DEA với nồng độ Zn^{2+} trong dung dịch 0,75M, tỉ lệ số mol Zn^{2+} / số mol DEA là 1:1, thời gian khuấy dung dịch 1 giờ ở nhiệt độ phòng.
- Tạo màng bằng kỹ thuật phủ nhúng / phủ quay.
- Xử lý nhiệt cho màng.
- Phân tích cấu trúc mẫu tạo được bằng phương pháp XRD/SEM.

2.4 Chế tạo sol TiO_2 và phủ màng bằng phương pháp phủ quay

Hóa chất điều chế gồm:

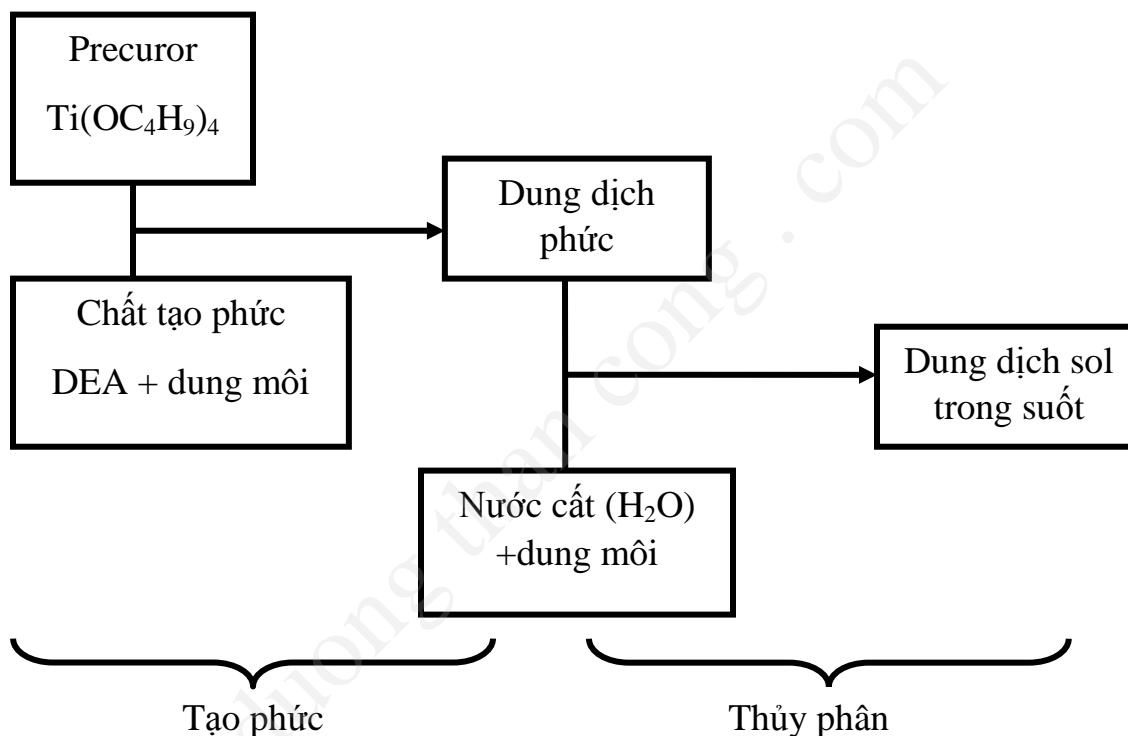
- Precursor titanium butoxide (tetrabutylorthotitanate) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
- Nước cất.
- Chất tạo phức diethanolamine (DEA).

Thực tập: Phương pháp chế tạo màng mỏng

- n-butanol C_4H_9OH
- PEG 6000

Quá trình tạo sol thực hiện như sau theo 2 bước:

- 1) Tạo phức: phản ứng giữa Precursor và chất tạo phức DEA
- 2) Thủy phân nước phản ứng với dung dịch phức tạo thành dung dịch sol.



Sơ đồ các giai đoạn thực nghiệm

Trong giai đoạn tạo phức: precursor titanium butoxide và chất tạo phức DEA theo tỉ lệ mol 1:1 được hòa tan trong dung môi hữu cơ và khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 2 giờ.

Trong giai đoạn thủy phân dung dịch nước cất hoà tan với dung môi theo tỉ lệ $R = 1$ sau đó được nhỏ bằng ống nhỏ giọt từ từ vào dung dịch phức. Nồng độ mol của precursor trong dung dịch thay đổi theo bảng sau:

Tên dd	Nồng độ	$Ti(OC_4H_9)_4$	DEA	Nước cất
--------	---------	-----------------	-----	----------

sol	mol	ml [mol]	ml [mol]	ml [mol]
A	0.3	3,4 [0.01]	0.965 [0.01]	0.09 [0.01]
B	1	10.2 [0.03]	2,8 [0.03]	0.27 [0.03]

Giai đoạn pha chất độn PEG:

Sau khi tạo dung dịch sol chúng tôi sử dụng dung dịch sol B để pha chất độn PEG với hàm lượng theo bảng sau:

Mẫu	Hàm lượng PEG (g/100ml)	Hàm lượng PEG (g/5ml)
B1	0	0
B2	2	0.1
B3	4	0.2
B4	6	0.3

3. BÁO CÁO THỰC TẬP

SV làm bài báo cáo theo yêu cầu giáo viên.