

---

# CÁC PHƯƠNG PHÁP CHITOS MÀNG HÓA HẠT

---

HV: Trần Thị Thanh Thủy  
CHK18

---

[www.mientay.vn.com](http://www.mientay.vn.com)

---

---

# CÁC LOẠI MÀNG HÓA

- **Màng nhậy khí/lắng:**

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow$  màng nhậy pH  
 $\text{ZnO:Ga}, \text{SnO}_2:\text{Sb} \rightarrow$  nhậy hồng ngoại.....

- **Màng chống ăn mòn:**

Tb-Fe-Co hay Tb/Fe-Co  
 $\text{Al-SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ .....

- **Màng ngăn khuếch tán:**

Ta-Si-N, ZnO, Ni (Al/Si trong bán dẫn loại n)  
 $\text{ZnAl}_3$  (Al/Au)  
TiN,  $\text{TiO}_2$  dạng tinh thể hay vô định hình  
( $\text{PbTiO}_3/\text{Si}$ ).....

---

C M BI N KHÍ/L NG	L P NG N KHU CH TÁN	L P CH NG OXI HÓA HO C N MÒN
<p>Solgel Phún x CVD, MOCVD (metalorganic CVD), PECVD, LPE LPCVD, EPD, spray pyrolysis...</p>	<p>Phún x ALD (atomic layer deposition), PE-ALD, CCVD (combustio n CVD)...</p>	<p>Phún x TVA (thermionic vacuum arc) PE-ALD, PLD (pulse laser deposotion)...</p>

---

# PHƯƠNG PHÁP SOLGEL

- Sol (solution), Gel(gelation)
  - Đây là phương pháp hóa học tổng hợp các phần tử huyền phù dạng keo rắn (precursor:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ...) trong chất lỏng sau đó tạo thành nguyên liệu pha c a b khung chất rắn, cách này dùng môi trường khí xảy ra quá trình chuyển tiếp Sol-gel.
  - Các alkoxide  $\text{M}(\text{RO})$  là lựa chọn ban đầu tạo ra dung dịch solgel với các xúc tác thích hợp.
-

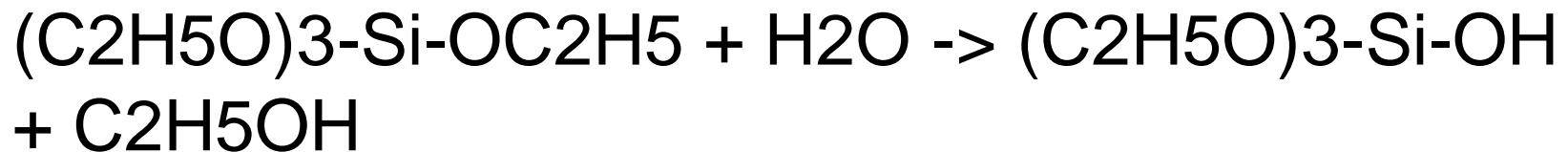
# CÁC CHẤT O DUNG DỊCH SOLGEL T ALKOXIDE

alkoxide

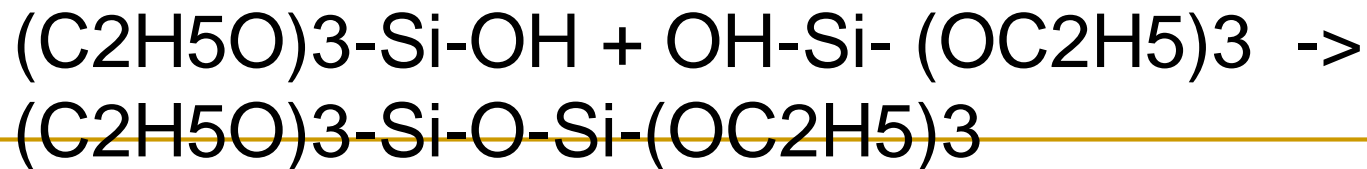
- $M(OR) + H_2O \rightarrow M(OH) + R(OH)$  (thủy phân)
- $M(OH) + M(OH) \rightarrow MOM + H_2O$  (ngưng tủa)
- $M(OH) + M(OR) \rightarrow MOM + ROH$  (ngưng tủa)

VÍ DỤ: t o màng SiO<sub>2</sub><sup>sol</sup>

Thủy phân:



Ngưng tủa:

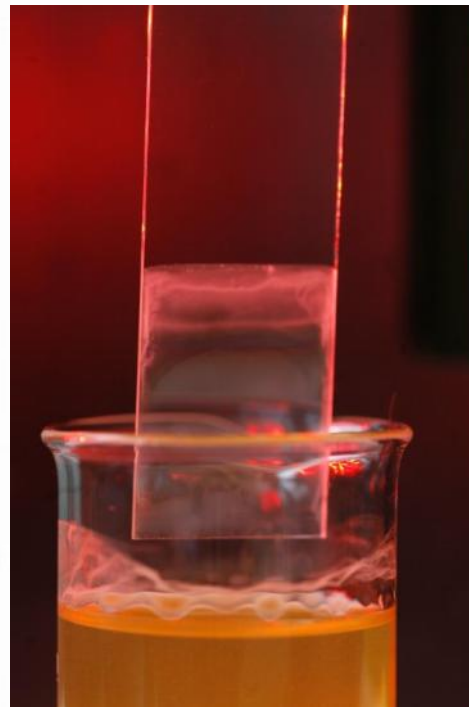
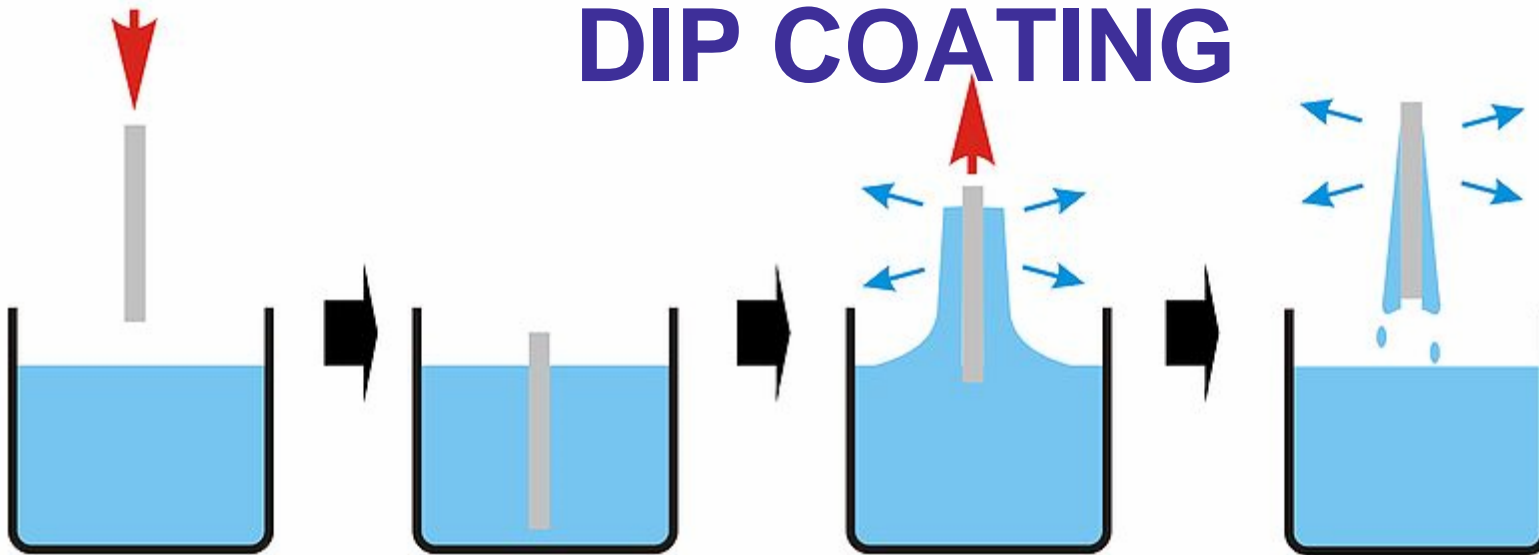


---

# CÁC K THU T T O MÀNG T DUNG D CH SOLGEL

- K thu t ph nhúng (dip coating)
  - K thu t ph quay (spin coating)
  - K thu t ph dòng ch y (flow coating)
  - K thu t phun (spray coating).....
  - Capillary coating
-

# DIP COATING



Ph nh ng v t li u có m t cong nh m t kính, th u kính.

Có th ph nh ng v t li u có dày t 20nm n 50micromet b ng cách ch n nh t c a ch t l ng sao cho phù h p.



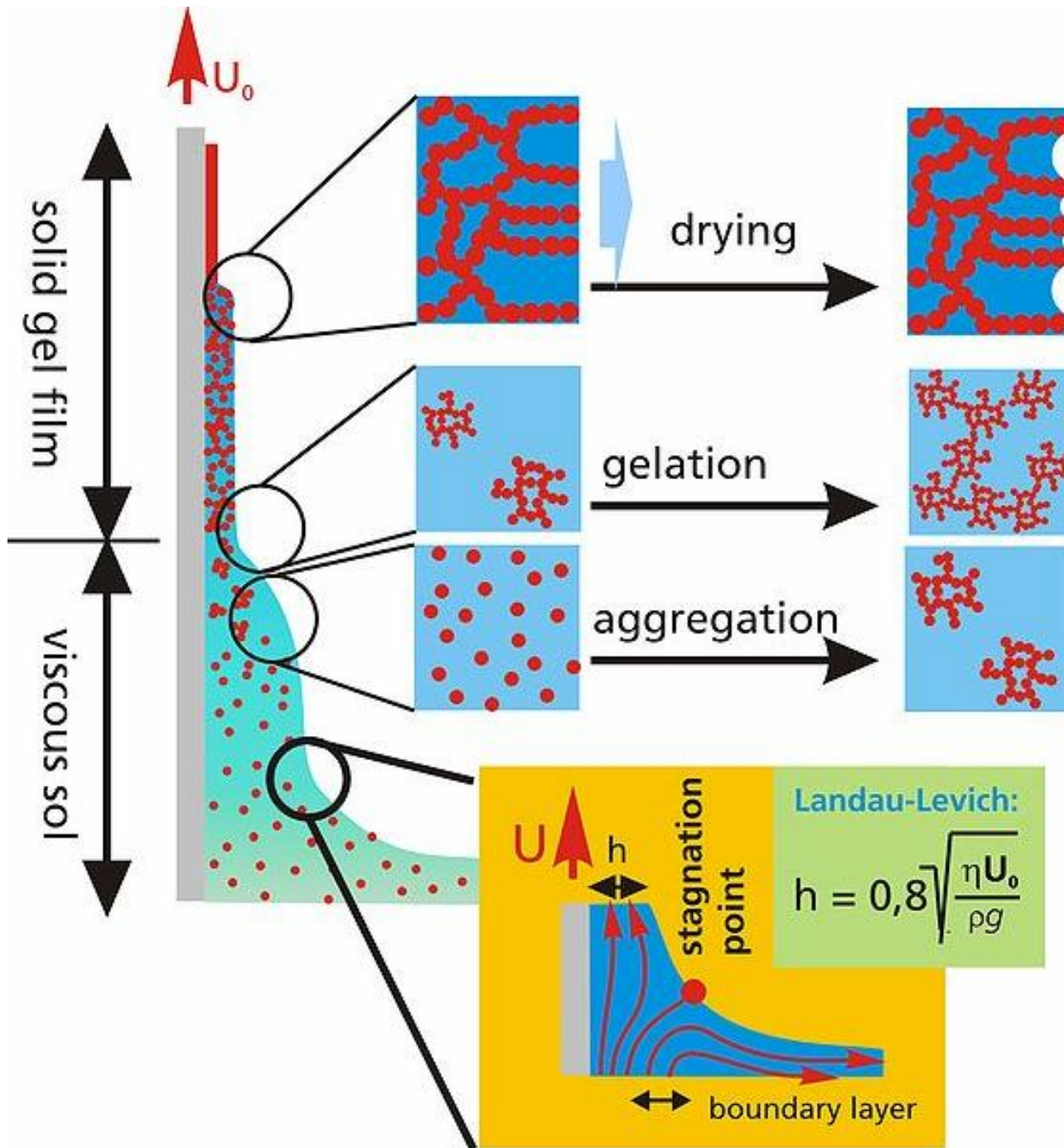
# CÁC THÔNG SỐ KỸ THUẬT CẤU MÁY

## Deposition system:

Deposition speed	0.1 to 85 mm/min
Speed adjustment	0.1 mm/min (liên tục)
Arm stroke	145 mm
Deposition cycles	Unlimited
Delay times	Adjustable from 1 to 9999 seconds
Dipper motor	Servo controlled DC motor
Maximum size of substrate	100x100x10 mm (100 % immersion)

## Drive Belt system:

Linear range of movement of dipper unit	0 to 600 mm
Speed of linear movement	0.01 to 400 mm/min
Barrier motor	High precision micro Stepper driven stepper motor



$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta U_0}{\rho g}}$$

$h$  : dày l p ch t  
l ng

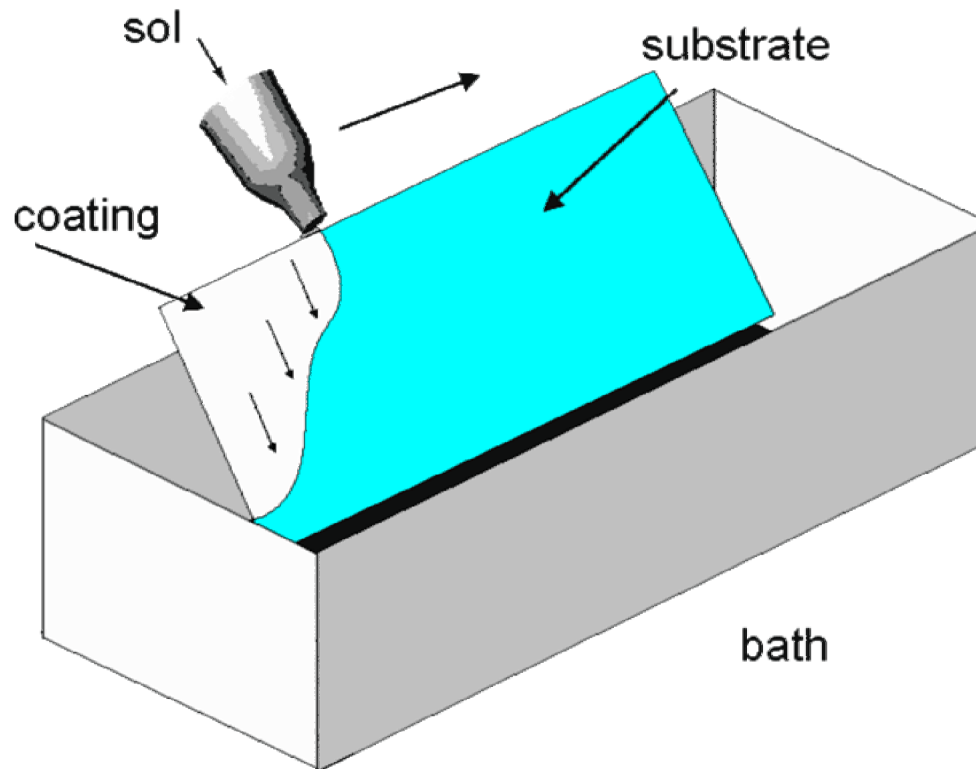
$\eta$  : nh t ch t  
l ng

$U_0$  : v n t c r ú t

$\rho$  : kh i l ng ri ê ng  
ch t l ng

$g$  : gia t c tr ng  
tr ng

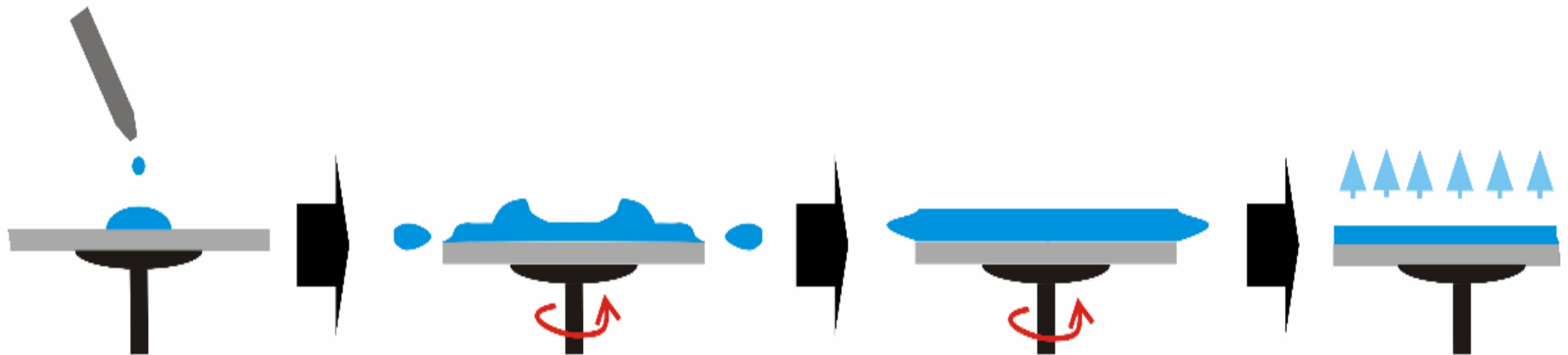
# FLOW COATING



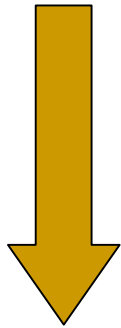
- dày của màng phụ thuộc: nghiêng của , nhớt của dung dịch bay hơi dung dịch
- Sử dụng vỉ không bằng phẳng và phễu trên diện tích lớn
- Có thể thực hiện quay chậm sau khi phủ xong để đồng đều cả dày màng mỏng.

# K THU T PH QUAY M U

- Ph ng pháp này s d ng l c quay li tâm ph màng, màng có ng u cao nh l c li tâm cân b ng v i l c o nh t c a dung d ch
- Các b c ti n hành:



$$h = (1 - \rho_A / \rho_{A0}) \cdot \left( \frac{3\eta m}{2\rho_{A0}\omega^2} \right)$$



**DÀY L P PH KHÔNG  
PH THU C L NG  
DUNG D CH CHO LÊN**

$\rho_{A0}$  : kh i l ng riêng ban u c a  
ch t l ng

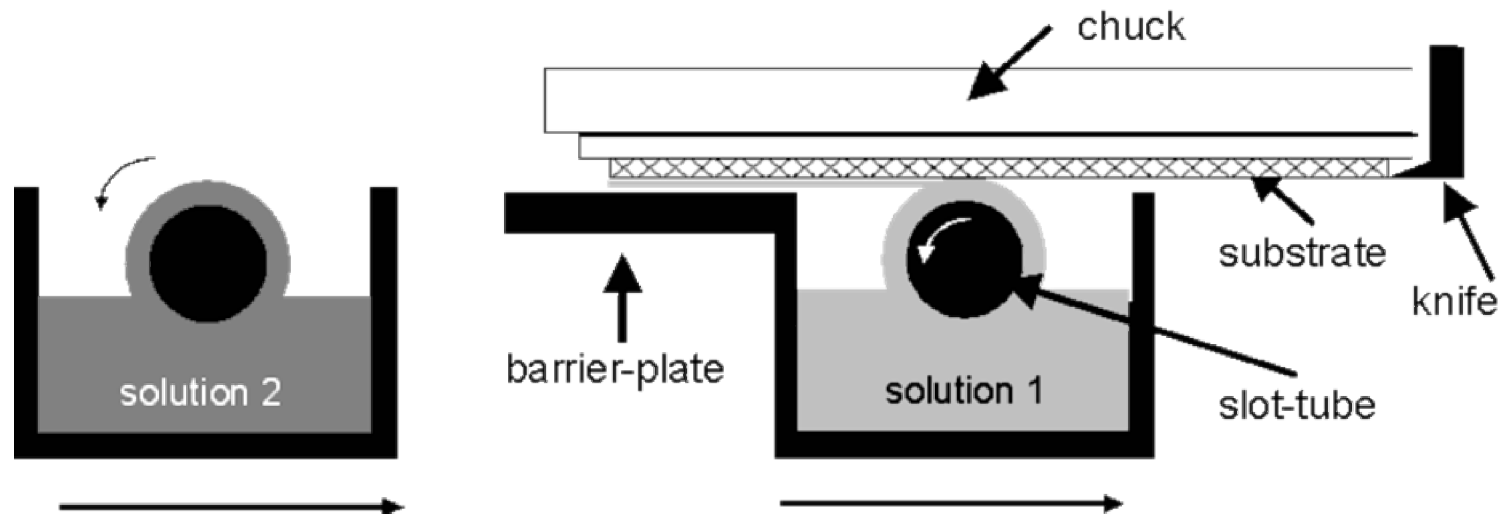
$\rho_A$  : kh i l ng riêng

$\omega$  : v n t c góc c a

$\eta$  : nh t c a ch t l ng

$m$  : t c bay h i c a ch t l ng

# Capillary coating



- Tốc độ quay của trục

- Độ nhớt của dung dịch

- Độ dày của màng  
được tạo ra bằng cách  
điều chỉnh tốc độ  
slot-tube

$$h = k \cdot (d_v)^a$$

---

# X LÍ NHI T CHO MÀNG

-Trong quá trình t o màng khâu x lí nhi t r t quan tr ng vì nó nh h ng tr c ti p n vi c u trúc c a màng. Giai o n này có tác d ng làm bay h i h t dung môi còn l i trong màng, v t ch t k t n i v i nhau ch c ch h n hình thành nên biên h t làm nh h ng n vi c u trúc c a màng. i v i màng nh y khí c u trúc x p c a màng r t c quan tâm

-Sau khi x lí nhi t ta có th ti n hành ph i n c c d dàng cho vi c phân tích m u.

---

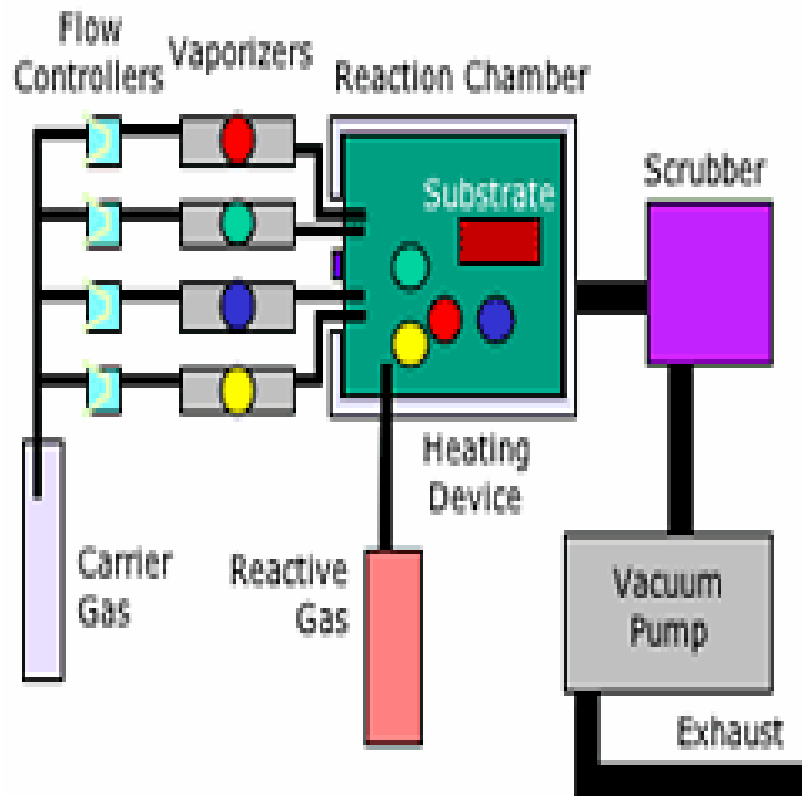
# K THU T PH C I N

PH NG PHÁP	NH C I M
Chemical Vapor Deposition (CVD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ òi h i nhi t và áp su t th p</li> <li>+ ch u nhi t cao</li> <li>+khó ph màng có nhi u thành ph n</li> </ul>
Physical Vapor Deposition (PVD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>+Khó ph màng có nhi u thành ph n.</li> <li>+Bu ng chân không ph i có áp su t cao.</li> <li>+ ph i t ng thích.</li> <li>+Khó t o b m t ph ng</li> </ul>
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>+Khó duy trì tinh khi t</li> <li>+G m nhi u b c ti n hành ph c t p (hi u su t th p), t n th i gian.</li> <li>+Ch có duy nh t có nhi t cao</li> </ul>

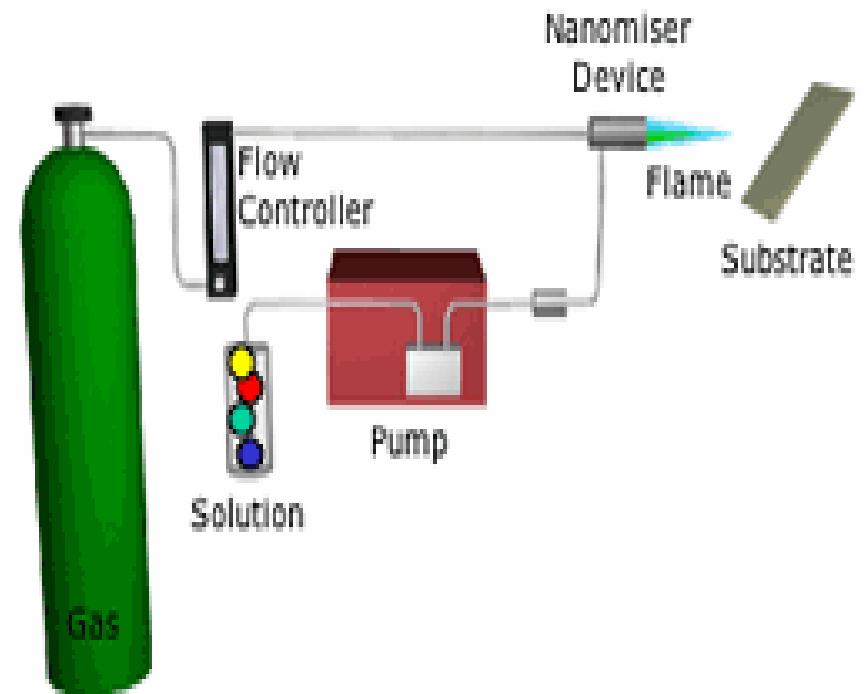


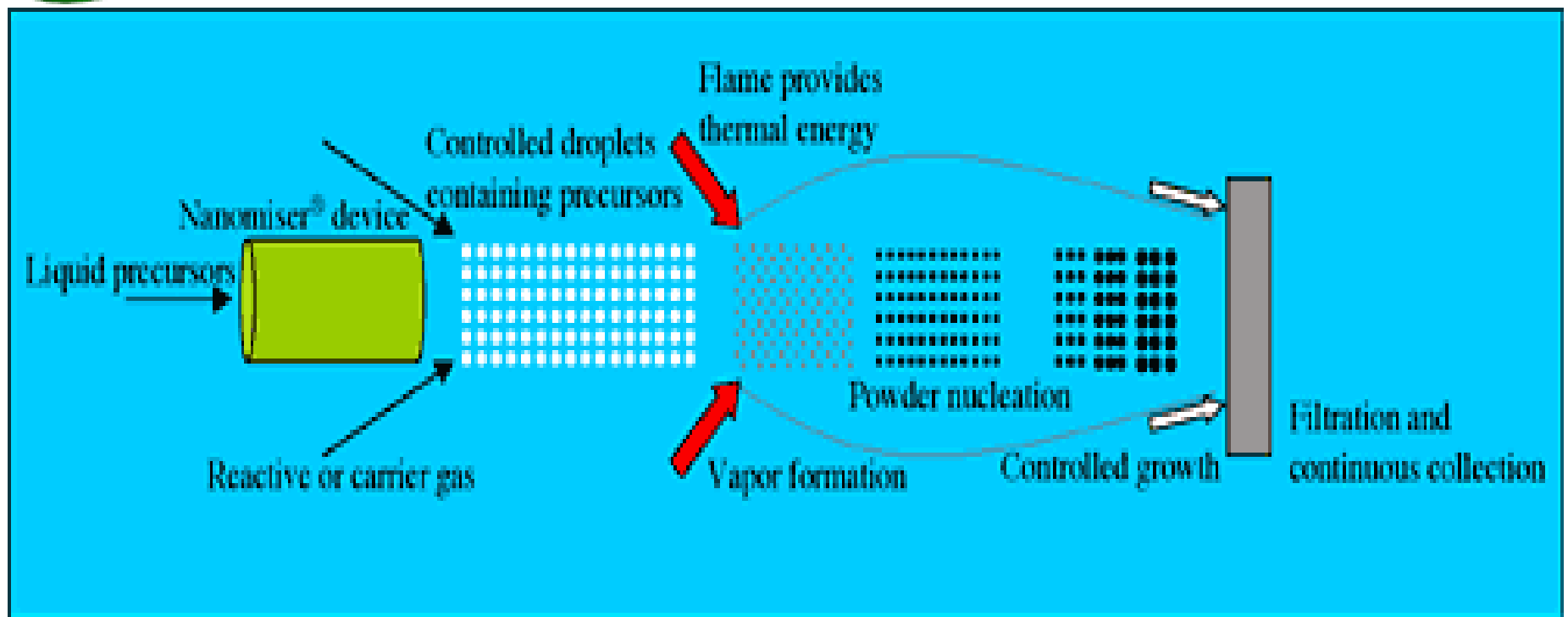
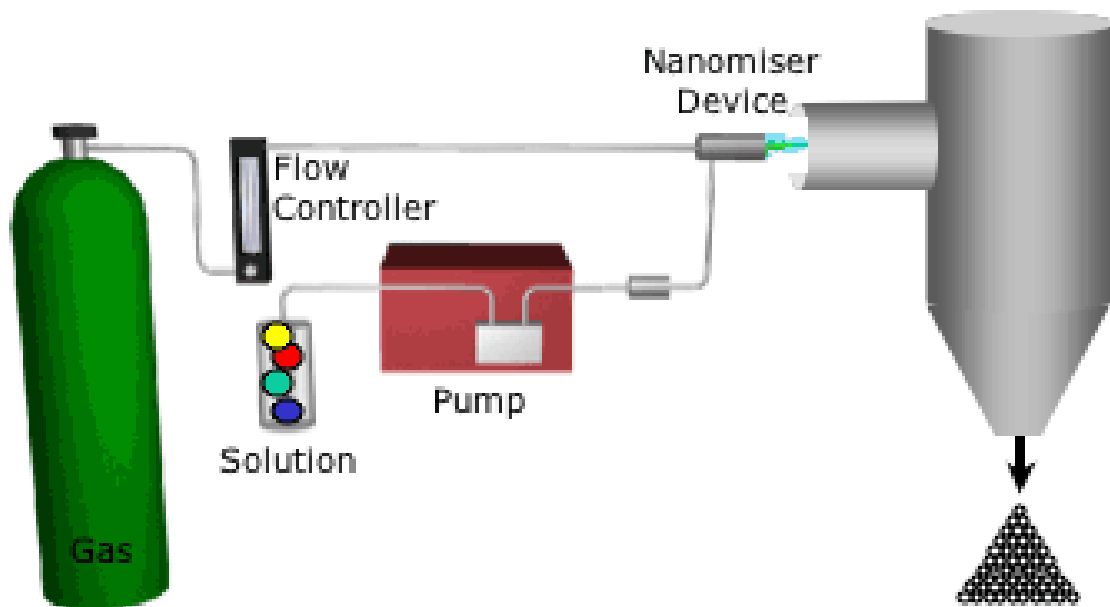
# PHƯƠNG PHÁP CCVD (Combustion Chemical Vapor Deposition)

## Traditional CVD System



## CCVD System





# HÌNH NH TH C T



**Left:** One of nGimat's small pilot facilities for production of nanopowders  
**Right:** nanopowder-producing CCVC flame.

## U I M

- Có khả năng sản xuất vật liệu thành phẩm một cách ngắn gọn và nhanh chóng như là ứng dụng dịch hóa học  $\rightarrow$  mở rộng phạm vi ứng dụng
- Ứng dụng các kích thước, hình dáng và hình thái khác nhau của các hạt nano.
- Máy hoạt động môi trường không khí bình thường

## NH C I M

- Tính chất phân hủy sinh học và độ bền lâu
- Độ nhạy cao

---

# K THU T PLD (pulse laser deposition)

Phương pháp PLD được chú ý trong vài năm vừa qua vì phương pháp này đã phát triển thành công nhờ hợp chất phức tạp. Kỹ thuật PLD là ưu tiên sử dụng phương pháp siêu dẫn  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Kỹ thuật này vượt lên khó khăn nhờ phương pháp bình thường, đặc biệt là nhờ hợp chất gốm nhiều loại oxit khác nhau đã phát triển công bố phương pháp này. Phương pháp này dùng để phát triển màng như  $\text{Pb}$  như  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , các loại màng chống oxy hóa hoặc mòn...

---

Loại Sensor	pH	pH	pH
Màng Sensor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Khoảng o (pH)	2-12	2-12	2-12
Coefficient (mV/pH)	54-56	53-55	56-58
Thời gian hồi ngập(phút)	1	1	1
Thời hạn	3 năm	6 tháng	1 năm

# LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA PLD

**1916** – Albert Einstein giới thiệu quá trình phát xạ kích thích.

**1960** – Theodore H. Maiman xây dựng máy maser (microwave amplification by stimulated emission radiation)-máy khuếch đại vi sóng bằng bức xạ cộng hưởng sử dụng thanh ruby như là môi trường tác động laser.

**1962** – Brech và Cross sử dụng laser ruby làm bay hơi và kích thích nguyên tử để bơm tia laser.

**1965** – Smith và Turner sử dụng laser ruby pha tạp nhôm. Đánh dấu sự khởi đầu của kỹ thuật PLD

---

**u th p niên 80-** ánh d u s t o ra thi t b ph màng b ng laser và k thu t epitaxy . M t vài nhóm nghiên c u ã t c nh ng k t qu áng chú ý trong vi c s n xu t ra nh ng màng m ng b ng cách s d ng k thu t này

**1987** – PLD ã thành công trong vi c ch t o nh ng màng m ng siêu d n nhi t

**Cu i th p niên 80** – PLD là m t k thu t khá n i ti ng trong vi c ch t o màng m ng và c chú ý n r t nhi u.

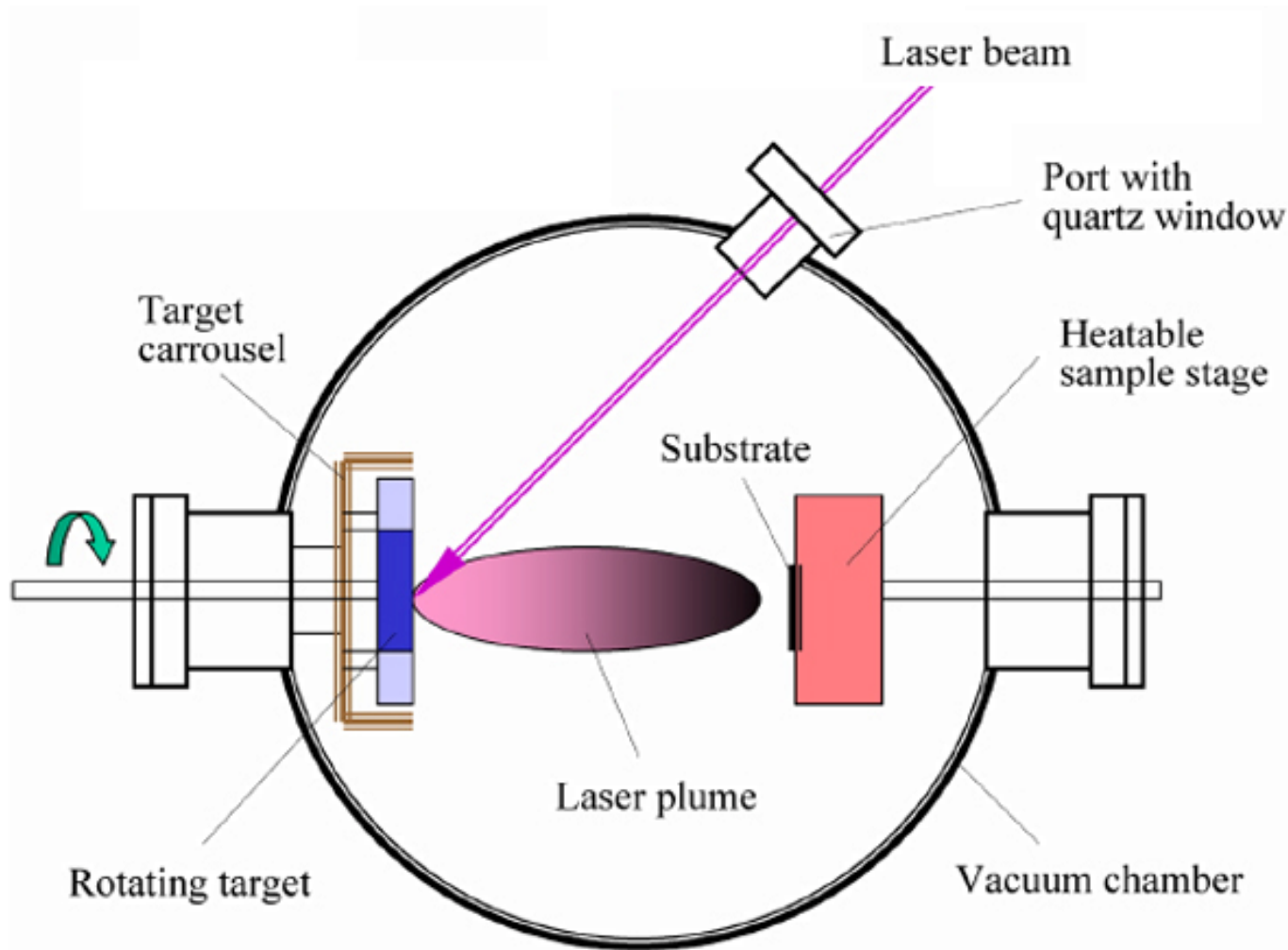
**1990's** – s phát tri n nhanh chóng c a laser kéo theo s phát tri n c a k thu t PLD.

**2000's-** Drs. Koinuma and Kawasaki nghiên c u cài ti n h th ng PLD t o ra nh ng m u có ch t l ng cao và gi m th i gian ph màng

---



# Nguyên tắc hoạt động



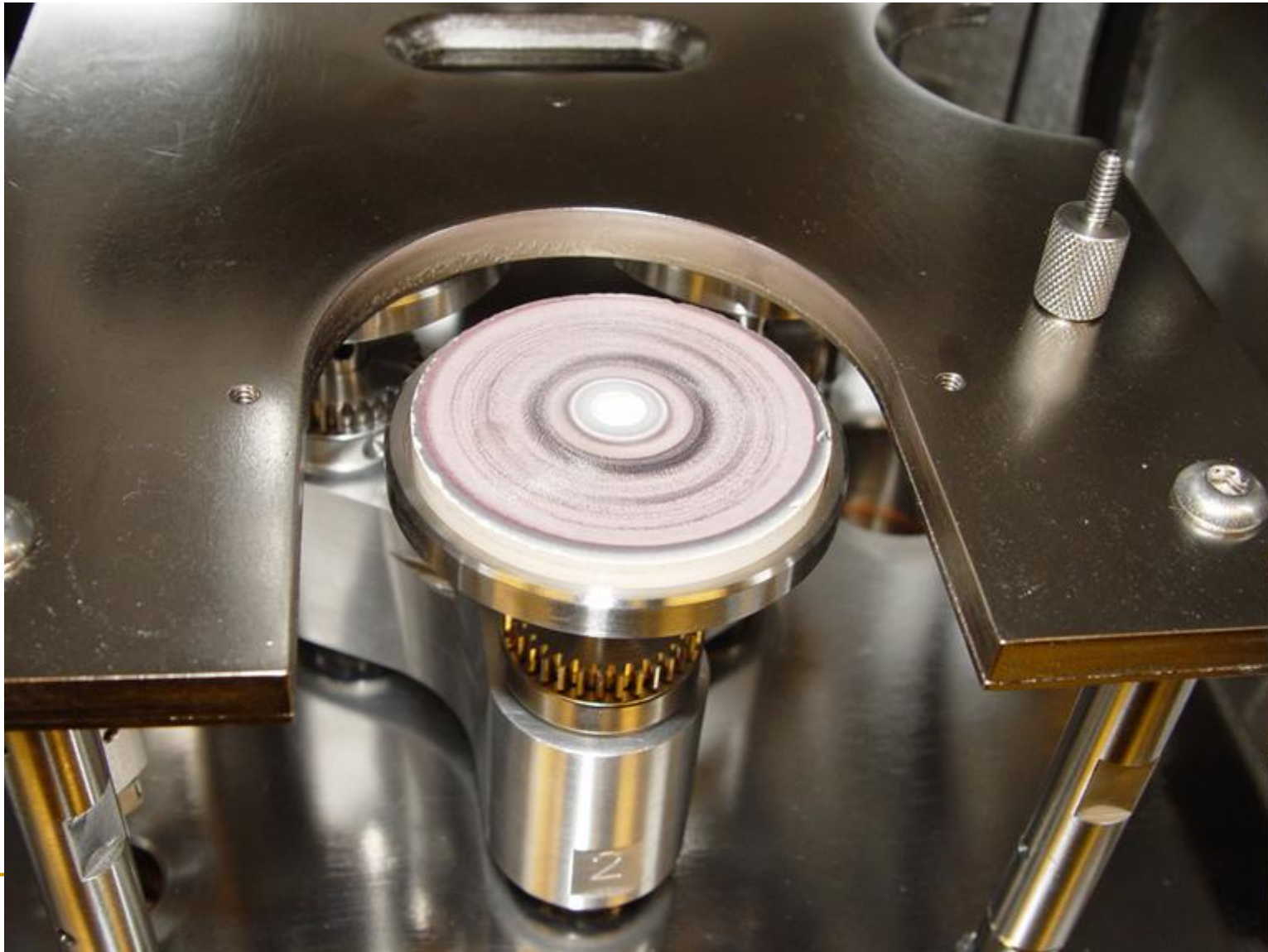
# V T LI U PH

Metals	Ceramics	Others
Ag, Au, Cu, Ir, Ni, Rh, Pt, Ru, Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •MgO, 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub> , BaCeO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , BST, doped-CeO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>x</sub> O, [La <sub>.95</sub> Ca <sub>.05</sub> ]CrO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ITO, LaAlO <sub>3</sub> , LaPO <sub>4</sub> , LSC, LSM, MgO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NiO, NSM, PbSO <sub>4</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , PdO, PLZT, PMN, PMT, PNZT, PZT, RbO <sub>x</sub> , RhO <sub>x</sub> , RuO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Spinel (e.g. NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), Silica Glasses, SnO <sub>2</sub> , SrLaAlO <sub>4</sub> , SrRuO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> , YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> , YIG, YSZ, YSZ•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YSZ-Ni, ZrO <sub>2</sub> , ZnO (+ dopants in many cases)	Over 10 polymers (polyimides, Nafion™, epoxies), numerous composites of metals, ceramics and polymers
<b>Substrates Used</b>		
Al, Brass, Ag, Cu, Pt, Ni, Stainless and C-Steel, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fiber Tows, Glass, Graphite, LaAlO <sub>3</sub> , MgO, Nafion™, NiCr, Optical fibers, OPP, PET, Polycarbonate, Silica, Si, Si-Ti/Pt wafers, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Superalloys, Teflon™, Ti, TiAl alloy, YSZ, powders		
<b>Some Applications</b>		
Adhesion, capacitors, catalytic applications, <b>corrosion resistance</b> , <b>gas diffusion barriers</b> , electronics, engines, ferroelectric materials, flat panel displays, fuel cells, interface layers, optics, piezoelectrics, resistors, RF and millimeter wave components solar cells, superconductors, thermal barrier, thermal control, and wear resistance		

**PLD-3000**



# Bia



# Thi t b gi đ

