

Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ CẤP TRUNG TÂM**

**Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu
nanô màng, ống, hạt**

Năm thực hiện 2001 - 2002

Cơ quan chủ trì đề tài: Viện Khoa học Vật liệu

Chủ nhiệm đề tài: GS TS Phan Hồng Khôi

Hà nội tháng 5 năm 2003

5321-TK

³
11/5/05.

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRUNG TÂM

1. Tên đề tài: *Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nanô màng, ống, hạt*
2. Thuộc hướng khoa học công nghệ: Khoa học Vật liệu
3. Thời gian thực hiện: 2 năm (2001-2002)
4. Cơ quan chủ trì: Viện Khoa học Vật liệu
 - A. Địa chỉ: Đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu giấy, Hà nội
 - B. Điện thoại: 7564129
 - C. Cơ quan phối hợp chính:
 - b. Viện Hoá học, Trung tâm KHTN&CNQG
 - c. Khoa Vật lý (Trường ĐHKHTN)
 - d. Trung tâm ITIMS
 - e. Khoa Vật lý Đại học SP Hà nội
5. Chủ nhiệm đề tài: Ông Phan Hồng Khôi
 - A. Học vị: Tiến sĩ
 - B. Học hàm: Giáo sư
 - C. Chức vụ: Nghiên cứu viên cao cấp
6. Mục tiêu của đề tài:
 - A. Nắm được công nghệ chế tạo các loại màng mỏng kích thước nanô bằng các kỹ thuật phun xạ catốt đa chế độ, đa bia, từ đó chế tạo được một số loại màng vật liệu bán dẫn, vật liệu từ đơn lớp, đa lớp. Xây dựng công nghệ CAT-CVD trên cơ sở thiết bị chân không có sẵn, tiến hành thử nghiệm chế tạo một vài vật liệu mới dạng màng và ống trên thiết bị này. Phấn đấu xây dựng một số công nghệ chế tạo mẫu vật liệu màng, sợi, ống nanô ổn định phục vụ cho những nghiên cứu cơ bản về vật liệu có kích thước nanômét.
 - B. Song song với nghiên cứu công nghệ, tiến hành nghiên cứu cấu trúc và các tính chất quang, điện, từ của vật liệu nanô chế tạo được. Kết hợp với chương trình nghiên cứu cơ bản, phấn đấu có một số kết quả nghiên cứu đạt trình độ cao được công bố trong các tạp chí khoa học và hội nghị quốc tế về một lĩnh vực khoa học và công nghệ tiên tiến hiện nay ở trên thế giới, “Khoa học và Công nghệ Nanô”.
 - C. Đề tài góp phần đặt nền móng cho việc xây dựng và phát triển một hướng nghiên cứu khoa học và công nghệ tiên tiến mới: Khoa học và công nghệ nanô, Khoa học và công nghệ của thế kỷ 21.

7. Nội dung thực hiện:

Xuất phát từ sự định hướng của Viện Khoa học Vật liệu, Căn cứ vào tiềm lực (đội ngũ cán bộ, trang thiết bị nghiên cứu, khả năng hợp tác quốc tế và các kết quả đạt được trong những năm trước), đề tài được thực hiện theo hai mảng vật liệu chính sau đây:

A. Vật liệu bán dẫn có cấu trúc nanô

B. Vật liệu từ có cấu trúc nanô

8. Danh sách các cán bộ chủ chốt tham gia thực hiện:

Bán dẫn nanô:

Phan Hồng Khôi

Lê Thị Trọng Tuyên

Chu Văn Chiêm

Ngô Thị Thanh Tâm

Lê Thành Vinh

Phan Ngọc Minh

Nguyễn Tuấn Hồng

Ngô Quang Minh

Lê Đình Quang

Silica xốp nanô:

Phạm Thu Nga,

Phạm Văn Hội,

Trịnh Ngọc Hà,

Nguyễn Xuân Nghĩa,

Phạm Nam Thắng,

Phan Thế Long,

Vũ Thị Kim Liên,

Vật liệu từ có cấu trúc nanô

Nguyễn Xuân Phúc

Lê Văn Hồng

Nguyễn Huy Dân

Đào Nguyên Hoài Nam

Vũ Đình Lãm

Ngô Thị Hồng Lê

Lê Hoàng Sơn

Nguyễn Chí Thuận

Vũ Hồng Kỳ

Nguyễn Văn Khiêm

Ngô Quang Thắng

Lê Viết Báu

9. Các công việc đã hoàn thành và các kết quả đã đạt được:

A. VẬT LIỆU BÁN DẪN CÓ CẤU TRÚC NANÔ

Công nghệ chế tạo và tính chất của các vật liệu sau đây: bán dẫn silic (Si), Germany (Ge) có cấu trúc nanô (xốp, màng, hạt), màng CVD kim cương và ống nanô cacbon.

- Chịu trách nhiệm: GS. TS. Phan Hồng Khôi
- Hợp tác quốc tế:
 - Về Si và Ge có cấu trúc nanô: Viện điện tử học cơ bản (IEF), Orsay (Pháp): TS Lê Thành Vinh, TS D. Bouchier và các đồng nghiệp khác.
 - Về màng kim cương và ống nanô cacbon: Phòng thí nghiệm GS Esashi, Đại học Tohoku, Sendai (Nhật): GS Esashi, TS Phan Ngọc Minh và các đồng nghiệp khác.
- Các kết quả chính đã đạt được

1). Vật liệu bán dẫn Si, Ge/Si có cấu trúc nanô

1.1 Xây dựng và phát triển các phương pháp chế tạo vật liệu

a). Nanô Si xốp có bề mặt được thụ động hoá

Phương pháp Tạo mẫu : Ăn mòn điện hoá và thụ động hoá bề mặt trong dung dịch có chứa D_2O

Mẫu silic xốp được chế tạo bằng phương pháp anod hoá phiến silic epitaxie pp+ hoặc nn+, định hướng (111), trở suất 1-10 Ohm.cm. Dung dịch anode hoá là hỗn hợp HF / C_2H_5OH / D_2O được pha theo tỉ lệ nhất định. Đầu tiên phiến silic được làm sạch bề mặt bằng xử lý hoá học, sau đó tạo điện cực ohmic ở mặt sau phiến silic bằng bốc bay nhiệt trong chân không các vật liệu Al tinh khiết hoặc vật liệu Au/Sb. Nguồn anode hoá là nguồn một chiều hiện số Digital DC Power Supply DRP 303 D, có khả năng ổn dòng và ổn thế trong khoảng giá trị 0-3A và 0-36 V. Sau quá trình anode hoá mẫu silic xốp được rửa sạch bằng nước khử ion và để khô tự nhiên ngoài không khí. Khác với các mẫu nghiên cứu trước đây. Mẫu chế tạo theo phương pháp mới này được thụ động hoá bề mặt bằng D, giúp nâng cao độ ổn định phát huỳnh quang.

b). Nanô tinh thể Si trong nền thạch anh

Phương pháp chế tạo: Cấy ion nanô tinh thể silic trong nền thạch anh nóng chảy (Hợp tác với GS. P. Lavallard, Đại học Paris 6 (Pháp), GS. Itot (Đại học Osaka).

Đây là một hướng nghiên cứu đang được thế giới quan tâm vì hai lý do.

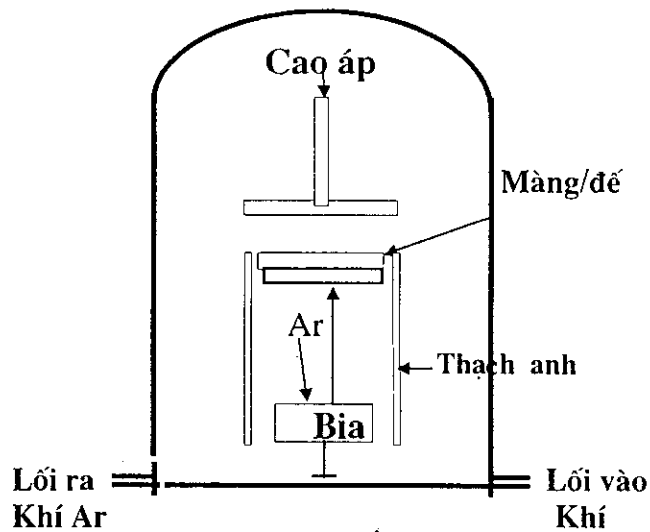
1. Về cơ bản: là đối tượng nghiên cứu tốt, giúp cho việc phân biệt nguồn gốc các dải huỳnh quang khác nhau: huỳnh quang do khuyết tật của SiO_2 , huỳnh quang của nanô tinh thể silic. 2. Về khả năng ứng dụng: Lade silic, bộ nhớ nanô silic...

c. *Màng mỏng Si có cấu trúc nanô*

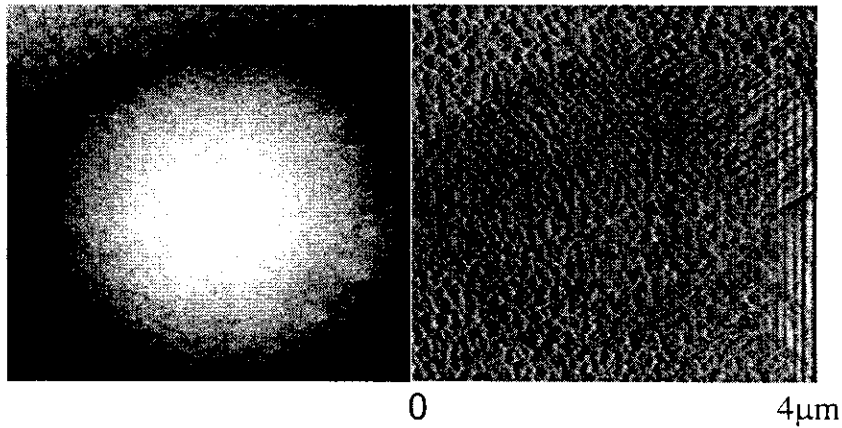
Phương pháp chế tạo: Phún xạ catốt

Phương pháp phún xạ catốt được thực hiện trong môi trường khí Argon, hoặc Argon pha Hyđrô để chế tạo màng silic phát quang. Hệ phún xạ catốt trong môi trường khí được mô tả trên hình 1. Phương pháp này cho ta các màng mỏng silic có cấu trúc đám (clusters), kích thước có thể thay đổi từ 30 - 100nm (Hình 2)

Màng Si được chế tạo như sau: Một đế đơn tinh thể Si (111) hình đĩa có đường kính 33 mm, chiều dày 1mm, điện trở suất $\rho = 1 \div 10 \Omega \text{ cm}$ được dùng làm bia. Nguồn một chiều 10 KV / 50 mA được dùng để ion hoá khí Ar trong quá trình bốc bay. Anốt và catốt là hai đĩa tròn được đặt song song với nhau. Khoảng cách giữa anốt và catốt là 2cm, giữa đế và catốt là 1.7 cm. Tấm Si dùng làm bia được bốc bay nhôm được gắn vào catốt bằng bột bạc. Đế được dùng để lắng đọng màng là thủy tinh, phiến đơn tinh thể Si được ôxy hoá bề mặt tạo ra lớp SiO_2 cách điện. Quá trình phún xạ được che chắn bằng một hình trụ thạch anh có đường kính 4 cm, cao là 3 cm và được thực hiện trong chuông con đặt trong buồng chân không. Chiều dày của màng tùy theo công nghệ bốc bay và thời gian bốc bay có thể đạt khoảng vài trăm nm. Nhiệt độ đế có thể đạt từ 300-500° C. Thời gian bốc bay từ 30 đến 60 phút, thế cỡ 3 KV, dòng điện nằm trong khoảng 10-30 mA trong khí Ar đối lưu. Đã tiến hành thử dùng hỗn hợp khí $\text{H}_2 + \text{Ar}$ trong quá trình bốc bay.



Hình 1: Hệ phun xạ catốt trong môi trường khí Ar và hỗn hợp khí Ar



Hình 2: Ảnh kính hiển vi lực nguyên tử của màng Si chế tạo bằng phương pháp phun xạ catốt.

Màng silic chế tạo có thể vô định hình, nanô tinh thể hoặc lẫn cả hai pha, chủ yếu phụ thuộc vào nhiệt độ đế. Màng phát ánh sáng đỏ hoặc vàng ở nhiệt độ phòng.

d. Silica xốp nano

Công nghệ chế tạo: Sol-gel

Đã nghiên cứu phương pháp chế tạo vật liệu mesopores có cấu trúc trật tự hexagonal, kích thước lỗ xốp < 5 nm, trên cơ sở SiO_2 xốp với việc sử dụng các chất tạo cấu trúc khác nhau. Đã chế tạo rất nhiều mẫu tại các điều kiện khác nhau nhằm tối ưu hoá quy trình chế tạo. Đầu tiên chúng tôi đã thử chế tạo ở dạng khối lớn cho dễ quan sát hiện tượng nhiễu xạ, là bằng chứng dễ thấy nhất về cấu trúc. Sau khi có kết quả tốt với mẫu khối rồi, chúng tôi mới bắt đầu chế tạo các mẫu màng mỏng, đầu tiên là trên các đế thuỷ tinh quang học, sau đó là trên đế thạch anh hoặc Si wafer. Đây chính là trình tự nghiên cứu chế tạo mà chúng tôi đã tiến hành.

Công nghệ chế tạo

Nguyên liệu ban đầu TEOS được hoà vào trong cồn (Ethanol) rồi thuỷ phân trước với một lượng nước và HCl loãng theo tỉ lệ 1 TEOS : 3 EtOH : $5 \cdot 10^{-5}$ HCl : 1 H_2O , dung dịch này được khuấy trộn trong 1 h. Sau đó thêm vào hỗn hợp dung dịch này, một dung dịch của chất CTAB (cetyltrimethylammonium), là tác nhân tạo cấu trúc có đều đặn, chất này được hoà tan trong EtOH theo tỉ lệ 1 CTAB : 170 EtOH. Cuối cùng, thêm vào đó một lượng nước và HCl loãng để thu được dung dịch cuối cùng có tỉ lệ là 1 TEOS : 20 EtOH : 0,004 HCl : 5 H_2O : 0.1 CTAB và khuấy trộn tiếp 48 h tại nhiệt độ phòng. Dung dịch nhận được sẽ tiếp tục để yên tĩnh ở 80°C trong 2 ngày, sau đó đổ ra khuôn platstic để gel hoá tạo khối, hoặc nhúng màng tạo màng mỏng trên đế bất kỳ. Sau đó, mẫu dạng khối hoặc màng được để bay hơi dung môi một cách tự nhiên ở nhiệt độ phòng, nếu là khối thì phải đợi đến khi khô, thường là vài tháng, nếu là màng mỏng thì nhanh hơn, vài ngày. Sau đó, khối gel khô được nung đến 550°C trong thời gian 6 h trở lên, nhằm nhận được SiO_2 cấu trúc xốp trật tự kích thước nm (tuỳ theo chất tạo cấu trúc sử dụng). Để chế tạo các màng trật tự phủ trên đế thuỷ tinh, chúng tôi đã sử dụng phương pháp nhúng kéo sol-gel để phủ màng lên các đế này.

e. Chấm lượng tử Ge/Si:

Công nghệ chế tạo: Bốc bay chùm phân tử (MBE)

(Đề tài hợp tác với TS Lê Thành Vinh và D. Bouchier, Viện Điện tử cơ bản, Orsay (Pháp) trong khuôn khổ chương trình hợp tác trọng điểm Pháp – Việt Công nghệ các vật liệu nano).

Hệ chấm lượng tử Ge/Si được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hoá học có chọn lọc từ pha hơi trong chân không siêu cao (Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition). Chúng tôi sử dụng đế Si đơn tinh thể loại p, pha tạp B, có định hướng (100), điện trở suất là $100 \Omega \cdot \text{cm}$. Trước khi đưa vào buồng lắng đọng hoá học, mẫu Si được xử lý hoá học theo qui trình sau:

Làm sạch bề mặt mẫu

Làm sạch các tạp hydrocarbon trên bề mặt mẫu

- Siêu âm trong axeton (10 phút), sau đó rửa mẫu trong nước khử ion,
- Siêu âm trong trichlomethylene (10 phút), sau đó rửa mẫu trong nước khử ion,
- Siêu âm trong ethanol (10 phút), sau đó rửa mẫu trong nước khử ion,
- Ngâm mẫu trong dung dịch HF (2÷10%) để ăn mòn lớp ôxit silic tự nhiên, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion.

Loại bỏ lớp mỏng bề mặt có chứa các tạp bằng xử lý trong axit HNO_3 và axit HCl

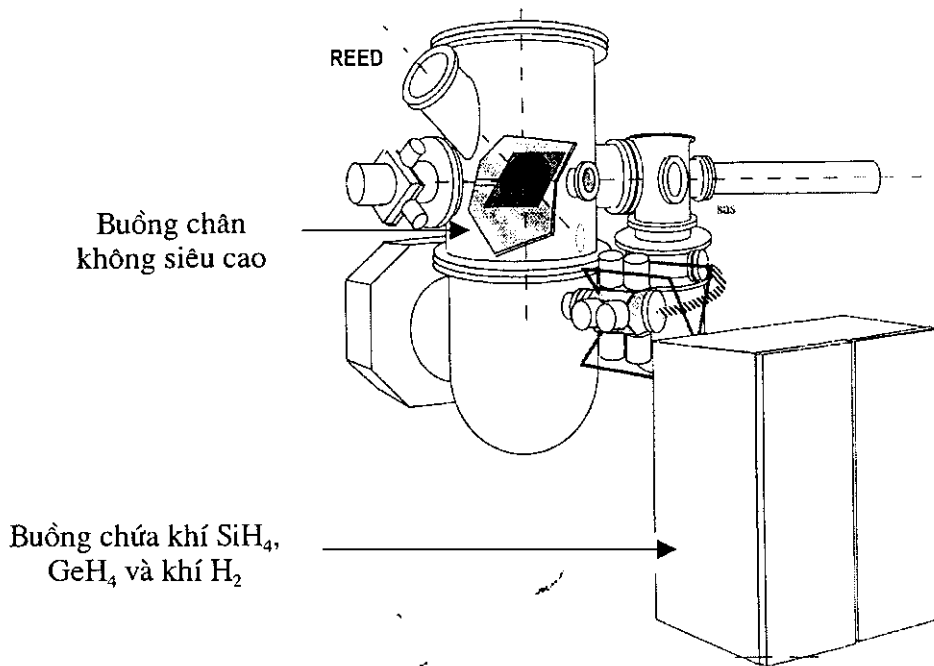
- Đun mẫu trong axit HNO_3 , thời gian 10 phút, để tạo lớp ôxit silic, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion,
- Ngâm mẫu trong dung dịch HF (2÷10%), thời gian 45 giây để ăn mòn lớp ôxit silic, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion
- Đun mẫu trong dung dịch $HCl-H_2O_2-H_2O$ (3:1:1), thời gian 10 phút, để tạo lớp ôxit silic, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion,
- Ngâm mẫu trong dung dịch HF (2÷10%), thời gian 45 giây để ăn mòn lớp ôxit silic, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion.

Xử lý trong dung dịch NH_4F để tạo bề mặt với hình thái thích hợp

- Ngâm mẫu trong dung dịch NH_4F đặc, thời gian 4 phút, sau đó rửa mẫu trong nước khử ion.

Kết thúc quá trình xử lý hoá học, mẫu Si được bảo quản trong môi trường khí N_2 sạch và được chuyển ngay vào buồng chân không của hệ epitaxy (hình 3).

Áp suất trong buồng epitaxy có thể đạt giá trị cỡ 2×10^{-10} Torr. Trước khi lắng đọng hoá học, để Si được nâng đến nhiệt độ $560^\circ C$, nhằm giải phóng H ra khỏi liên kết Si- H_2 , tạo ra các tâm trống cho phép lắng đọng GeH_4 lên đó. Hệ nhiễu xạ điện tử năng lượng cao (RHEED) 30 KeV được dùng để kiểm tra cấu trúc bề mặt mẫu trước và trong suốt quá trình epitaxy. Giản đồ RHEED được ghi nhận bằng sử dụng hệ Video-Camera. Nguồn khí sử dụng là khí Silane (SiH_4) tinh khiết và khí Germane (GeH_4), được pha loãng với nồng độ cỡ 10% trong khí H_2 . Khí GeH_4 được pha loãng trong H_2 với mục đích giảm tốc độ bốc hơi của Ge và như vậy chúng ta có thể khống chế được một cách chính xác quá trình bốc hơi của Ge.



Hình 3: Hệ thiết bị MBE để chế tạo chấm lượng tử Ge/Si (IEF)

Thời gian lắng đọng Ge có thể thay đổi từ 15 giây đến 4 phút. Áp suất riêng phần trong quá trình tạo mẫu có thể thay đổi từ 5×10^{-4} đến 3×10^{-4} Torr. Tốc độ dòng khí GeH_4 bằng $5 \text{ cm}^3/\text{phút}$, tốc độ dòng khí SiH_4 bằng $10 \text{ cm}^3/\text{phút}$. Nhiệt độ đế Si trong quá trình lắng đọng là 570°C . Đây là nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ H bốc hơi khỏi bề mặt Si từ liên kết Si-H ($\sim 650^\circ\text{C}$), tức là từ vi mặt (111). Nhiệt độ mẫu được đo bằng pyrometer hồng ngoại (ircon, W series), làm việc ở vùng bước sóng $0.9 \div 1.08 \text{ }\mu\text{m}$. Độ chính xác của phép đo nhiệt độ cỡ $\pm 10^\circ\text{C}$. Kích thước và mật độ chấm lượng tử Ge được xác định bằng kính hiển vi lực nguyên tử AFM (Park Scientific Instruments). Để có thể thực hiện phép đo phổ quang huỳnh quang, bề mặt của chấm lượng tử Ge được bao phủ một lớp mỏng Si dày cỡ 50 nm , nhằm triệt tiêu tái hợp không bức xạ do trạng thái bề mặt trên bề mặt Ge và mặt khác tạo ra rào thế giam giữ hạt tải trong chấm lượng tử Ge. Phép đo phổ quang huỳnh quang của hệ chấm lượng tử Ge/Si được thực hiện tại nhiệt độ Heli lỏng. ánh sáng kích thích là laser Ar^+ bước sóng 488 nm , mật độ năng lượng $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Tín hiệu quang huỳnh quang thu bằng photodetector Ge được làm lạnh bằng Nitơ lỏng.

1.2 Nghiên cứu cấu trúc và các tính chất của Si, Ge/Si có cấu trúc nanô

a. Nghiên cứu các liên kết hoá học bề mặt vật liệu nanô silic và tính chất có liên quan

Phương pháp tán xạ micro-Raman được sử dụng nghiên cứu các liên kết Si-H, D-Si trên bề mặt tinh thể Si. Nhờ sử dụng hệ micro-Raman Dilor Labram-1B, sử dụng detector CCD được làm lạnh bằng pin Peltier và nguồn kích là laser He-Ne bước sóng $628,8 \text{ nm}$ hoặc laser Ar bước sóng $514,5 \text{ nm}$, đã phát triển một phương pháp đơn giản hơn phương pháp đo phổ hồng ngoại

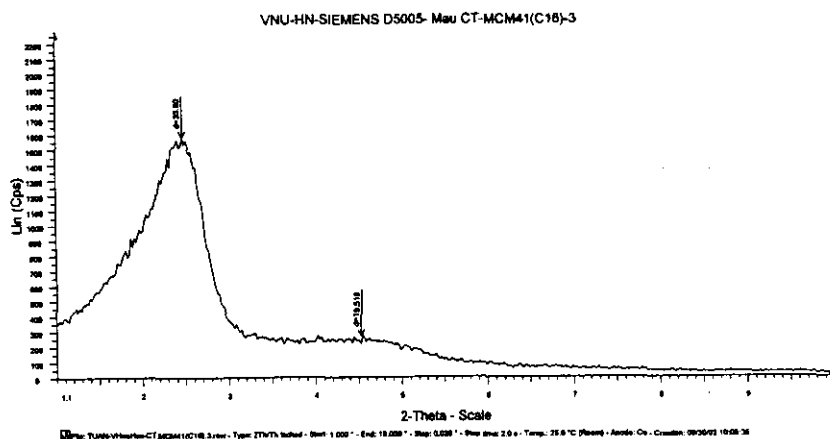
để nghiên cứu các liên kết hoá học bề mặt bán dẫn và các tính chất liên quan. Nhờ đó đã xác định tường minh lý do vì sao sử dụng phương pháp thụ động hoá bề mặt bằng Deterium (D_2) sẽ tạo ra màng nanô silic xốp có tính phát quang ổn định cao. Hiện nay đang tiếp tục nghiên cứu các phương pháp thụ động bề mặt khác nhằm tìm được phương pháp tốt nhất để nâng cao độ ổn định và hiệu suất phát quang của nanô tinh thể silic xốp.

b. Nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ của cường độ huỳnh quang nanô tinh thể silic cấy ion trong thạch anh nóng chảy.

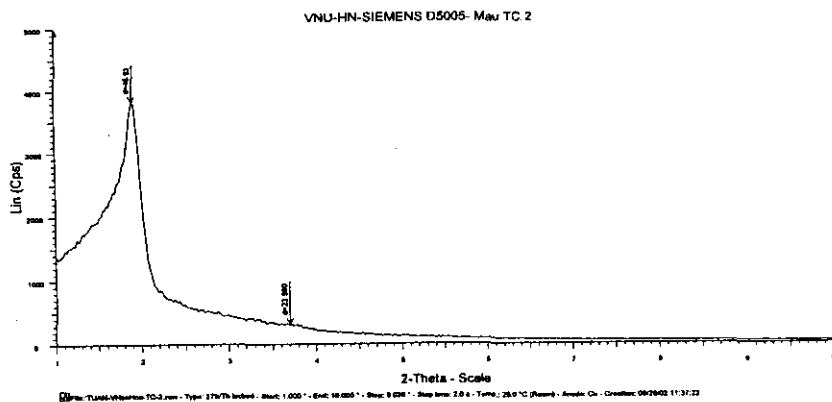
Sử dụng các phép đo huỳnh quang phân giải cao tại phòng thí nghiệm của Giáo sư Itot (Đại học Osaka), đã tiến hành nghiên cứu một cách chi tiết bản chất của các giải phát huỳnh quang vùng tử ngoại và vùng ánh sáng nhìn thấy. Xây dựng được mô hình lý thuyết khá tốt dựa vào huỳnh quang 3 mức năng lượng của nanô tinh thể silic trong thạch anh được tạo ra bằng phương pháp cấy ion để giải thích các kết quả thực nghiệm đo được.

d. Nghiên cứu đặc trưng và tính chất quang học của vật liệu nanô xốp SiO_2 (kích thước lỗ xốp từ 2-10 nm) và các chấm lượng tử bán dẫn CdS

1. Đã nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X góc hẹp ($2\theta = 1 - 5^\circ$) của một số mẫu xốp này, kết quả cho thấy: với các mẫu đầu tiên thì đã thu được cấu trúc hexagonal, nhưng sự kết tinh chưa tốt, vạch phổ bị mở khá rộng tại $2\theta = 2,5^\circ$ (hình 4). Tuy nhiên, cuối cùng chúng tôi cũng đã có thể thu được mẫu với cấu trúc trật tự của SiO_2 , tại $2\theta = 1,9^\circ$, vạch nhiễu xạ rất hẹp (hình 5).



Hình 4: Phổ nhiễu xạ tia X góc hẹp của mẫu dạng khối tinh thể SiO_2 chỉ ra cấu trúc hexagonal trật tự, tuy nhiên vạch nhiễu xạ còn bị mở rộng

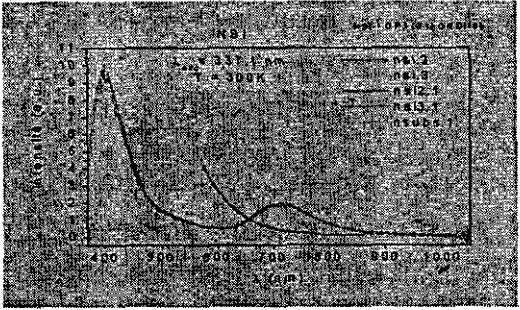


Hình 5: Phổ nhiễu xạ góc hẹp của mẫu khối tinh thể xốp SiO_2 cho thấy cấu trúc trật tự hexagonal.

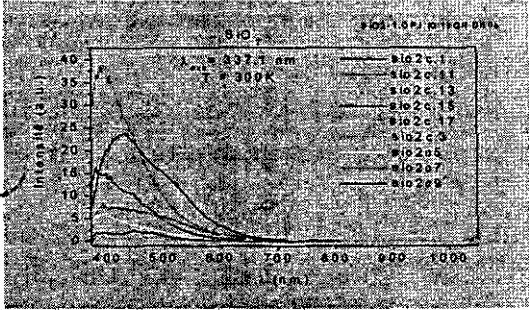
2. Đã đem mẫu đi chụp ảnh TEM tại viện Vệ sinh dịch tễ, tuy nhiên, vì sự hạn chế của khả năng thiết bị, các hình ảnh thu được không rõ ràng, theo sự hiểu biết của chúng tôi thì phải cần tới các thiết bị HRTEM hoạt động với thế 400 KV, mới có thể quan sát được các ảnh về cấu trúc xốp trật tự này.
3. Đã nghiên cứu phổ Micro-Raman của các mẫu nhận được, các kết quả thú vị đang được nghiên cứu chi tiết, có thể chỉ ra sự có mặt của các nanô tinh thể Si kích thước cực bé, trong cấu trúc tinh thể xốp của SiO_2 này. Xin được báo cáo chi tiết vào dịp khác.
4. Đã chế tạo các nanô tinh thể CdS và đã thử nghiệm đưa các nanô CdS và nanô Si vào khối và màng xốp SiO_2 này. Đối với việc đưa nanô tinh thể CdS vào màng và khối thì đã có một số kết quả nhất định. Đối với việc đưa nanô Si vào màng xốp, chúng tôi nhận thấy rằng, vì màng chế tạo trên đế thủy tinh nên bị hạn chế về nhiệt độ mà để có thể nung được, hơn nữa, khi nung ở nhiệt độ cao và lâu, để tạo ra cấu trúc trật tự và xốp của mạng nền SiO_2 thì các nanô tinh thể Si đã có thể bị oxy hoá đến kích thước rất nhỏ. Trên hình 6, đường nsi.2 và nsi.3 là phổ huỳnh quang của mẫu bột nanô tinh thể Si trong tinh thể SiO_2 , tại các vị trí khác nhau của mẫu. Có thể nói rằng khi nung ở 550°C (6h), các nanô Si trong mẫu này đã bị oxy hoá ít nhiều, phổ phát xạ nhận được là một đám rộng, bao phủ cả phổ huỳnh quang của SiO_2 xốp (cỡ 390 nm - 418 nm) tới mở rộng hơn ra phía vùng bước sóng dài. Có thể nói, mẫu này bao gồm các kích thước hạt nanô Si rất nhỏ và không có phát quang của đế thủy tinh (với đám phát quang đặc trưng tại cỡ 711 nm của đế). Đối với màng nanô Si trong SiO_2 có cấu trúc trật tự, chế tạo theo 2 lớp trên đế thủy tinh (đường nsi2-1), hoặc 3 lớp (nsi3.1) được nung ở 550°C (1h), phổ huỳnh quang là hai đám rộng (hình 4) với một đám cực đại tại ~390 nm và một đám tại cỡ 711 nm của đế. Đối với các mẫu màng chứa nanô Si khác, do quá mỏng, chúng tôi chỉ nhận được phổ giống của nền thủy tinh làm đế, cùng với một đám phát huỳnh quang tại 390 nm, trùng hoàn toàn với đường nsubs.1. Cũng có thể hy vọng lặp lại thí nghiệm này với việc chế tạo ra các mẫu nanô Si kích thước

to hơn rồi sau đó đưa vào màng, và phải làm chủ khâu oxy hoá nhiệt để tạo ra các nanô tinh thể Si bé với kích thước gần như định trước, khi nung nhiệt để tạo màng xốp trật tự.

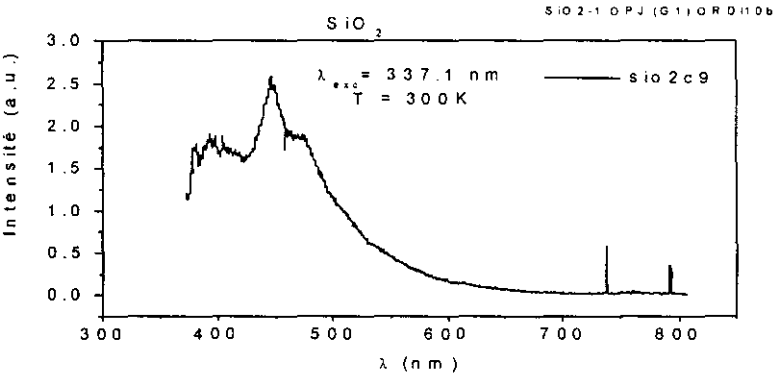
Phổ huỳnh quang của các mẫu khối của SiO_2 cấu trúc trật tự, đã được nghiên cứu, dưới kích thích của laser Nitơ tại bước sóng 337,1 nm và một số bước sóng kích thích khác. Hình 7 trình bày phổ huỳnh quang của nền xốp mesopore SiO_2 có cấu trúc, dưới các điều kiện chế tạo khác nhau.



Hình 6. Phổ huỳnh quang của các mẫu màng SiO_2 chứa các nanô tinh thể Si chế tạo bằng phương pháp nung oxy hoá nhiệt, dưới bước sóng kích thích 337,1 nm, $T = 300\text{K}$.



Hình 7. Phổ huỳnh quang của các mẫu SiO_2 xốp mesopore dưới kích thích của bước sóng 337,1 nm, $T = 300\text{K}$.



Hình 8. Phổ huỳnh quang của SiO_2 cấu trúc xốp trật tự, dưới kích thích của laser nitơ với bước sóng 337,1 nm, $T = 300\text{K}$

Có thể thấy ngay rằng, phổ huỳnh quang của mẫu SiO_2 (đường số 2c-3) có cực đại dải phát xạ tại ~ 393 nm, là mẫu SiO_2 được nung ở 550°C (6h) là hoàn toàn phù hợp với phổ huỳnh quang của mẫu màng SiO_2 cũng nhận được bằng cách nung ở nhiệt độ này (550°C, 1h) (hình 7). Cực đại của đám phát xạ thay đổi theo điều kiện chế tạo, phổ huỳnh quang bắt đầu từ cỡ 380 nm và trải dài tới cỡ 600 nm. Vì chưa đo được các thông số khác nên chưa

thể kết luận được gì hơn về độ xốp và kích thước lỗ xốp của các mẫu này. Điều này sẽ cần tiếp tục trong thời gian tới.

Phân tích chi tiết phổ huỳnh quang của các mẫu xốp cấu trúc trật tự này, có thể thấy như sau: vì là SiO_2 ở dạng có cấu trúc trật tự, tuy là có cấu trúc trật tự ở khoảng cách nào đó, vì vẫn có cấu trúc xốp hình lục lăng hoặc cubic giữa chúng, nên có thể hy vọng là các mẫu SiO_2 này có cấu trúc tinh thể. Phổ huỳnh quang dưới kích thích 337,1 nm đã phản ánh đúng điều này. Hình 8 trình bày phổ huỳnh quang của SiO_2 cấu trúc xốp trật tự, được nung ở 550°C (6h), với tỷ lệ TEOS/EtOH = 1/20. Ta thấy phổ là một đám tương đối rộng, mà nó bị tách thành 3 đỉnh với các cực đại tại 398 nm, 447 nm và 472 nm, được phân biệt rõ ràng trên phổ. Với các điều kiện chế tạo khác, chúng tôi đã nhận được các mẫu ít nhiều có tính vô định hình, quan sát được qua việc mở rộng của vạch khác nhau cùng vùng phổ.

6. Đang nghiên cứu các nanô tinh thể CdS ở chế độ giam giữ mạnh và trung bình. Việc đưa các nanô tinh thể CdS vào cấu trúc nền trật tự SiO_2 đã được tiến hành, các nghiên cứu chi tiết chưa kết thúc, xin được báo cáo vào dịp khác.

2). Vật liệu nanô gốc cacbon

2.1 Màng Kim cương chế tạo bằng phương pháp CVD

Kim cương được chế tạo bằng phương pháp CVD gọi tắt là CVD kim cương. Chất lượng của CVD kim cương được chế tạo phụ thuộc một cách quyết định vào hệ thiết bị và các thông số và quy trình công nghệ. CVD-kim cương có thể có các tính chất như kim cương tự nhiên; Kim cương có cấu trúc lập phương tâm diện với cấu hình liên kết sp^3 . Khi kim cương có lẫn graphít thì có thêm cấu hình liên kết sp^2 . Loại vật liệu này gọi là "cacbon như kim cương" (diamond - like carbon, DLC). Các phương pháp phân tích như phổ Raman, Phổ tán xạ tia X, Kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) có thể làm tường minh thành phần và cấu trúc của CVD kim cương. Kim cương là loại vật liệu có độ cứng cao nhất và độ dẫn nhiệt cao nhất. Hơn nữa, CVD kim cương có độ bền hoá học cao ngay cả ở nhiệt độ 700°C. Với độ rộng vùng cấm khoảng 5 eV, nó là vật liệu truyền qua cho mọi miền bước sóng, cả vùng khả kiến. Các tính chất điển hình của CVD kim cương được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1: Một số tính chất của CVD Kim cương

Tính chất	Giá trị	So sánh
Độ hoạt hoá	Đặc biệt thấp	-
Độ cứng (GPa)	80-100	CBN: 50; SiC:40
Độ dẫn nhiệt riêng (W/cm.K)	5-20	Ag:4,3; Cu: 4,0; BeO: 2,2
Hệ số dẫn nở nhiệt	1,2	SiO ₂ : 0,5
Độ chiết suất	2,41 tại $\lambda = 590$ nm	Thủy tinh: 1,4-1,8
Độ truyền qua	225 nm-IR xa	-
Độ rộng vùng cấm (eV)	5.4	Si: 1,12; Gã: 1,43
Điện trở suất (Ohm.cm)	10^{12} - 10^{16}	AlN: 10^{14} ; Al ₂ O ₃ : 10^{15}
Khối lượng riêng (g/cm ³)	3,51	Si: 2.32; Cu: 8,89

Trong thuật ngữ tiếng Anh, phương pháp này được gọi bằng hai cách: (i) Catalytic Chemical Vapor Deposition, viết tắt là CAT-CVD, hoặc là Hot Filament Chemical Vapor Deposition khi dùng kim loại xúc tác ở dạng dây (wire) được đốt nóng, viết tắt là HF-CVD. Phương pháp lắng đọng hoá học từ pha hơi có xúc tác, được các nhóm tác giả phát triển đầu tiên là cho mục đích chế tạo các loại màng như a-Si:F:H, a-SiGe, a-Si:H, và SiN_x. Sau đó, phương pháp này đã trở nên là một trong những phương pháp mới dùng để chế tạo các vật liệu trong công nghệ vi điện tử như ống nano cacbon, và các vật liệu kích thước nano khác. Đặc biệt, trong 10 năm gần đây, phương pháp này được sử dụng nhiều trên thế giới, ví dụ Nhật Bản, Hàn Quốc, Hoa Kỳ để chế tạo kim cương nhân tạo.

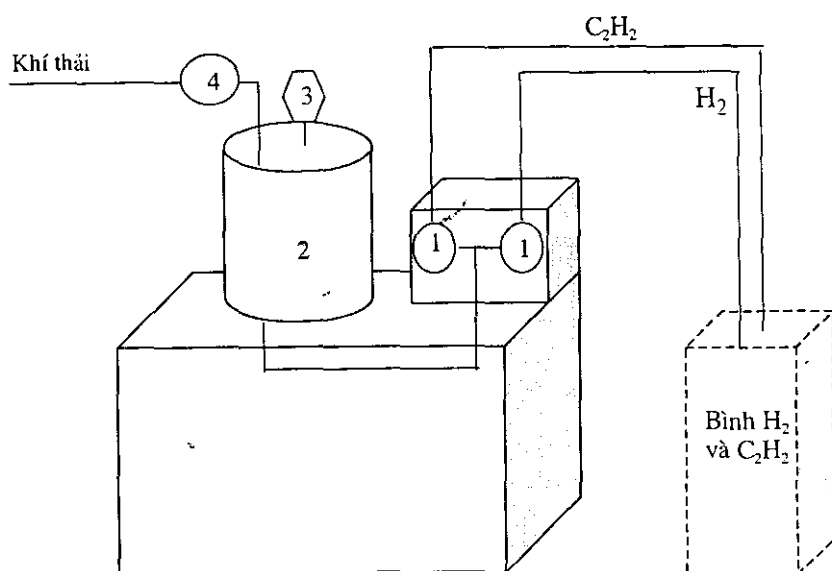
Công nghệ CAT-CVD hay HF-CVD mở ra khả năng ứng dụng to lớn của vật liệu này. Do CVD kim cương có các tính chất như kim cương tự nhiên, nó là một loại vật liệu rất hữu ích và có hàng loạt ứng dụng, đặc biệt là trong lĩnh vực điện tử và quang điện tử. Dưới đây là một vài ứng dụng của CVD kim cương:

- Phiến tản nhiệt cho các chip (Intergrated Circuit). Ngày nay khi các linh kiện ngày càng thu nhỏ thì lượng nhiệt toả ra trên một thể tích là rất lớn. Để đảm bảo cho các IC làm việc bình thường đòi hỏi nhiệt phải được tiêu tán nhanh, kim cương nhân tạo có độ dẫn nhiệt cao, cách điện tốt là vật liệu ưu việt cho yêu cầu này;
- Làm màng bảo vệ chống ăn mòn cơ học và hoá học;
- Làm Micro tip phát xạ điện tử để chế tạo kính hiển vi điện tử quét tunnel, màn hình phẳng, đặc biệt là công nghệ điện tử khắc ở kích thước nanômét.

Bên cạnh những đặc tính ưu việt đó, kim cương có một số hạn chế. Vì độ cứng của kim cương nhân tạo cao nên khó gia công, lại chế tạo trong điều kiện áp suất thấp và nhiệt độ cao nên không đơn giản khi phối hợp với quy

trình liên hoàn chế tạo các linh kiện điện tử. Đó là những điều thách thức còn phải được khắc phục trong tương lai.

Việc nghiên cứu công nghệ chế tạo CVD kim cương được bắt đầu thực hiện tại Viện khoa học Vật liệu từ năm 2001. Các kết quả thu được trong 2 năm 2001-2002: Xây dựng thiết bị và chế tạo CVD kim cương bằng phương pháp lắng đọng hoá học từ pha hơi có dây xúc tác, gọi tắt là CAT-CVD hoặc HF-CVD sử dụng hỗn hợp khí $C_2H_2 + H_2$ và nghiên cứu chế tạo màng giả kim cương trên hệ thiết bị này.



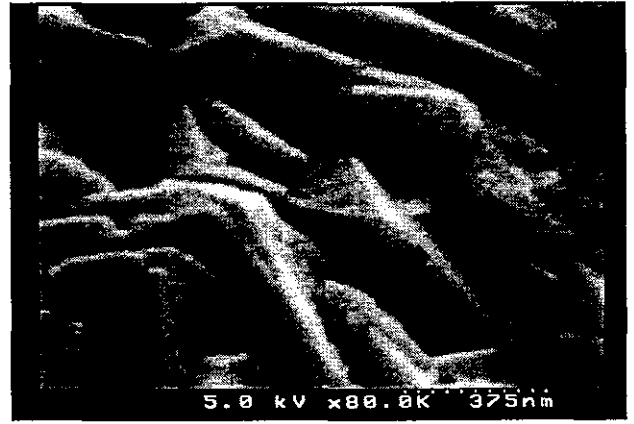
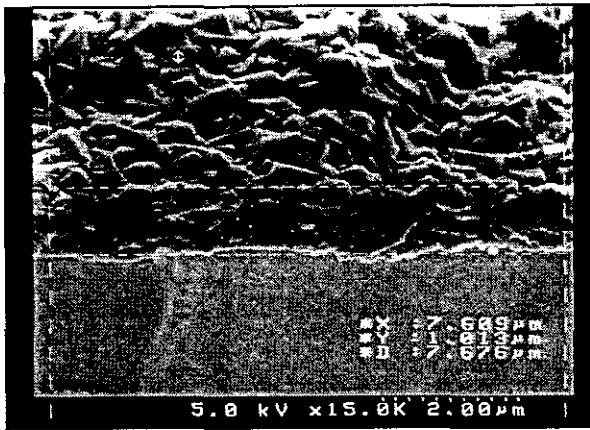
Hình 9: Sơ đồ nguyên lý thiết bị HF CVD (hay còn gọi là CATCVD) tự xây dựng để chế tạo màng giả kim cương. 1. Flowcontroler-MFC, 2. Buồng phản ứng làm bằng thép hợp kim, 3. Đồng hồ đo, 4. Van điều chỉnh khí thải (duy trì áp suất trong buồng ổn định)

Hình 9 trình bày sơ đồ cấu tạo của hệ thiết bị HFCVD БУПІ 4 đã được xây dựng. Hệ này được xây dựng dựa trên cơ sở cải tiến thiết bị chân không БУПІ 4 (của Liên cũ, đã được sử dụng 30 năm nay) tại phòng Vật lý và Công nghệ linh kiện. Hệ gồm có:

- Hệ chân không tương đối hoàn chỉnh;
 - Nguồn đốt xoay chiều công suất lớn;
 - Hệ giá mẫu cơ khí;
- Trên cơ sở đó lắp đặt và cải tiến như sau:

- Chuông bằng thép không gỉ (2) thay cho chuông thuỷ tinh làm buồng phản ứng để bảo đảm an toàn vì nhiệt thoát ra từ dây đốt khá lớn.
- Hệ thống ống dẫn khí được điều khiển khá chính xác lưu lượng khí C_2H_2 và H_2 sử dụng 2 bộ Flow Controler MFC;

Kết quả bước đầu đã chế tạo được màng giả kim cương trên phiến Si (Hình 10).



Hình 10: Màng giả kim cương chế tạo bằng phương pháp HFCVD trên phiến Si, dùng hỗn hợp khí $C_2H_2 + H_2$.

2.2). Nghiên cứu chế tạo ống nanô cacbon bằng phương pháp lắng đọng hoá học nhiệt từ pha hơi (thermal CVD): hệ thiết bị và ống nanô cacbon

Giấc mơ tạo ra những vi mạch có phân tử cơ bản là những phân tử có thể trở thành hiện thực. Thực tế còn rất khó khăn nhưng mối quan tâm này đã làm sống dậy sự phát triển mạnh mẽ phần tử ống nanô cacbon (carbon nanotube: CNT). Ống nanô cacbon do Sumio Iijima phát hiện vào năm 1991 khi theo dõi các loại hạt bụi hình thành trong bình phóng điện hồ quang để chế tạo fuleren. Đó là một dạng mới của phân tử cacbon, giống như một cái ống đường kính cỡ nanômet và dài cỡ micromet, chỉ gồm có các nguyên tử cacbon liên kết với nhau bằng các liên kết cộng hoá trị rất bền.

Từ khi được phát hiện, ống nanô cacbon đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu cơ bản cũng như nhà công nghệ vì những tính chất rất đặc biệt của nó: độ bền cơ học cao, lúc là vật liệu cách điện, lúc là dẫn điện, có khi là bán dẫn... Do vậy người ta gọi nó là vật liệu của thế kỷ thứ 21.

Tuỳ thuộc vào cấu trúc, ống nanô cacbon có thể là cách điện (điện môi), dẫn điện (kim loại) hoặc bán dẫn (nửa cách điện nửa dẫn điện). Nói cách khác cấu trúc các dải năng lượng của ống nanô cacbon rất nhạy với những biến đổi nhỏ trong cách sắp xếp các nguyên tử. Những chỗ có sai hỏng, có tác dụng ứng suất, có điện trường tác dụng... đều có thể làm thay đổi rất nhiều tính dẫn điện của ống nanô cacbon. Mặt khác ống nanô cacbon là vật có kích cỡ nanô, nhiều tính chất lượng tử thể hiện rất rõ rệt. Để thấy được những ưu điểm mà ống nanô cacbon đem lại, sau đây chúng tôi đưa ra bảng 2 để so sánh:

Bảng 2: Các thông số cơ bản của ống nano cacbon

Đặc điểm	Ống nano	Để so sánh
Kích thước	Đường kính 1 đến 30 nanomet	Khắc hình bằng tia điện tử có thể đạt đường dẫn rộng 50 nm, dày vài nanomet
Khối lượng riêng	1,33 đến 1,40 g/cm ³	Nhôm có khối lượng riêng 2,7 g/cm ³
Độ bền	45 tỉ pascal	Thép cực tốt có độ bền 2 tỉ pascal
Độ đàn hồi	Uốn rất cong thả ra thẳng lại	Kim loại và sợi cacbon đứt gãy ở giới hạn hạt khi uốn mạnh
Tải được dòng điện	Vào cỡ 1 tỉ A/cm ²	Dây đồng bị nóng chảy khi dòng điện 1 triệu A/cm ²
Phát xạ do trường	Có thể kích hoạt phát pho khi điện thế cung cấp là 1-3 vôn, khoảng cách hai cực là 1 micromet. Mũi rất bền.	Để photpho phát sáng, mũi nhọn molybden phải có điện thế cung cấp là 50 đến 100 V khoảng cách giữa hai cực là 1 micromet. Mũi chống hỏng
Truyền nhiệt	6000 W/m.K	Kim cương truyền nhiệt 3320 W/m.K
Ổn định nhiệt	Ổn định đến 2800°C trong chân không, 750°C trong không khí	Dây kim loại ở các chip điện tử nóng chảy ở 600 đến 1000°C
Giá tiền	2 đôla/gam	Vàng: 10 đôla/gam

Tất cả những những tính chất ưu việt trên đã làm cho ống nano cacbon có những ứng dụng đặc biệt. Sau đây là một vài ứng dụng cụ thể của ống nano cacbon:

+ Tranzito trường ống nano cacbon

Trong công nghệ điện tử bán dẫn, tranzito trường có một vai trò quan trọng, đặc biệt để khuếch đại các tín hiệu yếu, đóng mở các mạch logic...Tranzito trường thường được chế tạo trên cơ sở silic. Thay cho tranzito trường điển hình đó, người ta đã chế tạo tranzito trường ống nano cacbon. Chúng tôi không tập trung mô tả chi tiết mà chỉ nêu lên những ưu điểm mà loại tranzito này đem lại: Độ dẫn điện có thể thay đổi hơn một triệu lần so với tranzito trường trên cơ sở silic. Tuy nhiên vì kích thước nhỏ, tranzito trường trên cơ sở ống nano cacbon làm việc tin cậy hơn, tiêu thụ ít năng lượng hơn. Nó có thể đóng mở với tốc độ terahertz, nhanh gấp nghìn lần so với các bộ xử lý hiện đại.

+ Đèn hình ống nano cacbon.

Đèn hình phổ biến hiện nay là đèn ống tia điện tử, nói chung đèn hình phổ biến này khá công kềnh, phải có chân không, điện thế cao, tiêu thụ nhiều điện, không phải là bền. Các loại màn hình tinh thể lỏng, gọn hơn, tiêu thụ ít điện hơn, nhưng độ sáng không cao, hoạt động chậm, giá đắt. Ống nano cacbon có những tính chất đặc biệt, có thể khai thác để làm đèn hình. Các đèn hình này sáng gấp đôi đèn thông thường, tuổi thọ lớn hơn nhiều lần, đặc biệt là tiêu thụ năng lượng ít hơn 10 lần so với đèn thông thường.

+ Linh kiện Spin.

Các linh kiện điện tử hiện nay đều hoạt động dựa trên những tính chất chuyển động của điện tích điện tử. Với ống nanô cacbon, có thể làm các linh kiện hoạt động trên cơ sở những tính chất chuyển động của spin điện tử. Vì kích thước ống rất nhỏ, cỡ nanômet, nhiều hiệu ứng lượng tử thể hiện rất rõ rệt. Ở các ống nanô cacbon không có sai hỏng, điện tử chuyển động theo kiểu xung kích, không bị tán xạ, đây là một điều cơ bản để có thể quan sát thấy những hiệu ứng giao thoa của sóng điện tử. Không bị tán xạ, tức là bảo toàn được Spin, tính chất này có thể được áp dụng để làm các linh kiện đóng/mở theo spin của điện tử chứ không phải theo điện tích của điện tử. Hơn nữa, ống nanô cacbon chỉ cho phép đưa vào ống lần lượt từng điện tử, không cho phép đưa vào đồng thời hai điện tử. Hiện tượng này cho phép chế tạo tranzito trường đơn điện tử, một loại linh kiện điện tử học lượng tử cực nhạy.

+ Dùng ống nanô cacbon để chứa hydro và làm pin nhiên liệu.

Đây là chủ đề rất sôi nổi vì liên quan đến chất đốt sạch cho động cơ ô tô và làm pin nhiên liệu. Vấn đề cơ bản là làm sao chế tạo được ống nanô cacbon có chất lượng cao.

+ Một số ứng dụng khác: Làm các vật liệu composite, siêu tụ điện, pin nhiên liệu...

Hiện nay người ta không nghi ngờ gì về những ứng dụng rộng rãi của ống nanô cacbon mà chỉ đặt câu hỏi: làm thế nào và khi nào thì ứng dụng đại trà được. Song song với việc ứng dụng để làm ra linh kiện, việc chế tạo hàng loạt ống nanô cacbon có kích thước, chiều hướng điều khiển được, hoặc việc hạ giá thành ... đang được tích cực nghiên cứu.

Công nghệ tạo ống nanô cacbon

Hiện nay người ta nghiên cứu nhiều về tính chất của ống nanô cacbon như cơ chế nuôi, sự xếp hàng, tính chất phát xạ điện tử, linh kiện nanô, tiên đoán về lý thuyết và khả năng ứng dụng của nó. Sự xếp hàng là yếu tố quan trọng trong nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng. Đã có những thành công qua việc nghiên cứu sự xếp hàng của ống nanô cacbon trên đế Si giả xấp chứa phân tử nanô Ni (Fe). Song công nghệ nuôi vẫn còn là một vấn đề cần được quan tâm nhiều hơn nữa.

Có nhiều công nghệ tạo ống nanô cacbon nhưng ở đây chúng tôi sử dụng phương pháp lắng đọng hoá học nhiệt từ pha hơi với hỗn hợp khí sử dụng là C_2H_2 , H_2 , Ar để tạo CNT với các phân tử kim loại (Ni, Fe) làm xúc tác cho phản ứng tạo được CNT có hiệu suất cao hơn các phản ứng không có kim loại làm xúc tác. CNT có thể tạo được ở nhiệt độ khoảng $500^{\circ}C - 900^{\circ}C$, việc sắp xếp định hướng và chiều dài của CNT có thể điều khiển được bằng cách thay đổi các tham số: tốc độ và tỷ lệ giữa các khí trong hỗn hợp, thời gian lắng đọng hoá học, kích thước và chiều dày màng kim loại làm xúc tác, điện trường hoặc từ trường... Hơn nữa, việc sắp xếp thẳng của CNT là một yêu cầu quan trọng cho việc ứng dụng trong các linh kiện điện tử. Tuy nhiên, những

tham số điều khiển cho việc tạo CNT đến nay vẫn chưa được giải thích một cách tường minh, bởi vì động học quá trình phản ứng, quy trình công nghệ cho việc tạo CNT không được hiểu và giải thích tường minh. Trong báo cáo này chúng tôi chỉ đề cập đến các vấn đề có liên quan đến công nghệ chế tạo ống nano cacbon như: Hệ thiết bị mà chúng tôi đã xây dựng được từ những thiết bị có sẵn và mua thêm một số phụ kiện của nước ngoài. Trên cơ sở thiết bị này, dù chưa được hoàn chỉnh nhưng chúng tôi đã có những kết quả đầu tiên về ống nano cacbon.

Để chế tạo, vật liệu xuất phát đó là tấm Si. Dùng phương pháp ăn mòn hoá học người ta làm cho lớp bề mặt trở thành xốp; trước tiên chúng tôi dùng metanol (99%) để rửa bề mặt Si nếu có các vết bẩn còn vương trên bề mặt, sau đó chúng tôi dùng axit HF loãng (2%) để ăn mòn bề mặt trong thời gian 2 phút. Có nghĩa là tạo các liên kết Si-H trên bề mặt, và cuối cùng rửa bằng nước khử ion. Bước tiếp theo chúng tôi dùng phương pháp phun xạ DC và RF để phun xạ một lớp màng mỏng (khoảng 8 nm) kim loại (Ni, Fe) trên bề mặt của đế Si sau xử lý hoá học với các thông số như trên bảng 3:

Bảng 3: Các thông số công nghệ chế tạo màng xúc tác Ni và Fe

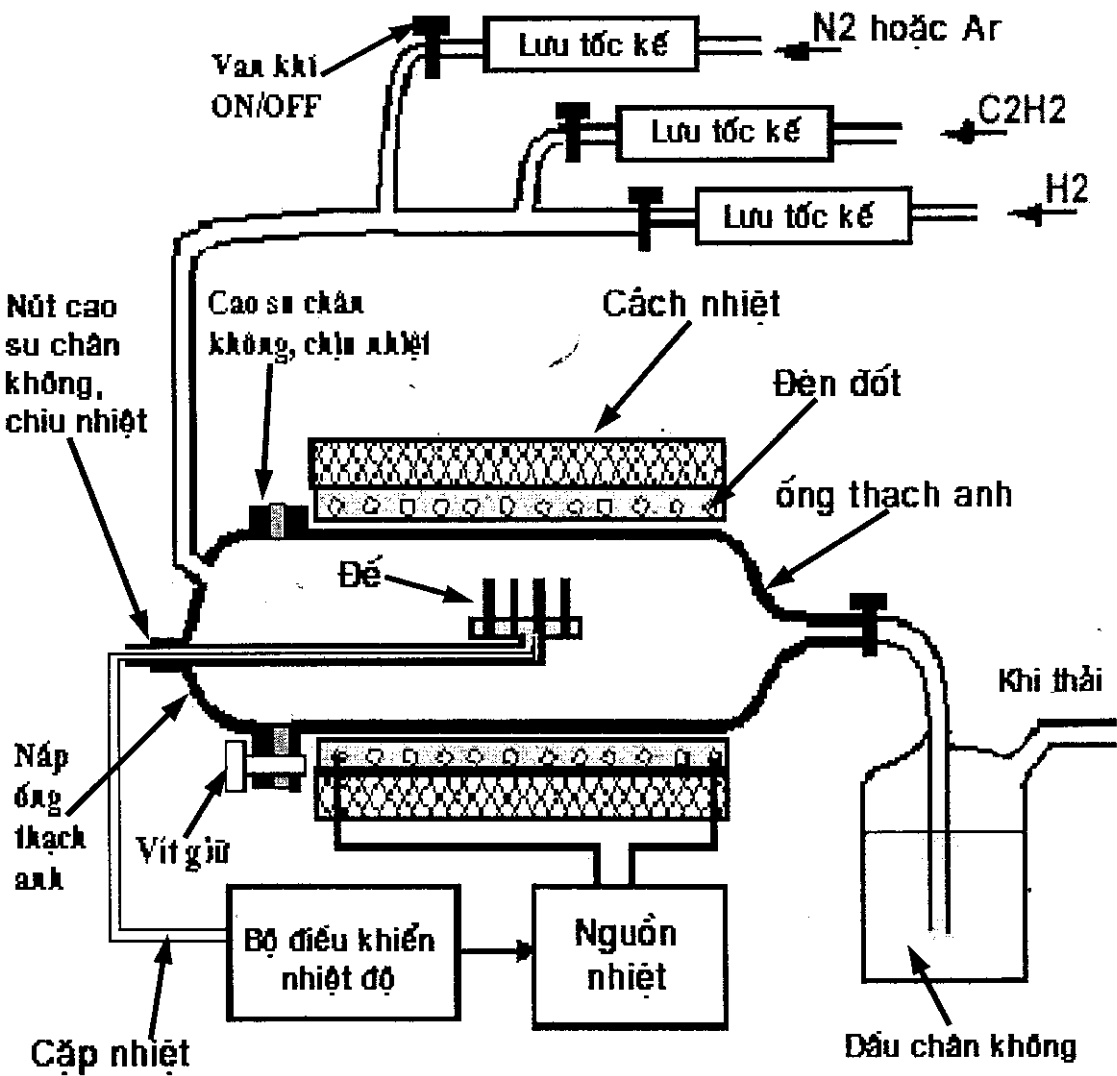
Màng Ni	Màng Fe
$P_{Ar} = (5 - 6).10^{-3}$ mBar	$P_{Ar} = (5 - 6).10^{-3}$ mBar
$P_{base} = 2.10^{-5}$ Bar	$P_{base} = 2.10^{-5}$ Bar
$P(DC) = 150W$	$P(RF) = 75W$
$t = 3$ phút	$t = 15$ phút
$d_{bia-đế} = 25$ cm	$d_{bia-đế} = 25$ cm

Các đế Si này được định vị trong thuyền Al_2O_3 và đẩy vào trong ống phản ứng (reactor) bằng thạch anh. Nắp ống thạch anh được đậy kín và dùng bơm chân không để hút không khí còn lại trong ống. Dùng điện thế để đốt lò dây điện trở, sau thời gian hút chân không khoảng 3 giờ thì nhiệt độ của lò đạt khoảng $800^{\circ}C$, ta đóng van chân không và mở van xả khí để Ar và H_2 đi qua ống thạch anh. Tốc độ khí thổi qua lò khoảng 200 sccm, sau thời gian thổi khí 1 giờ thì nhiệt độ của lò ổn định đạt $850^{\circ}C$, lúc này bắt đầu thời gian lắng đọng trong thời gian 20 phút bằng cách mở van khí C_2H_2 thổi qua ống thạch anh với tỷ lệ C_2H_2 thay đổi từ 2,4% đến 20% lưu lượng tổng (Ar+ H_2). Kết thúc lắng đọng bằng cách tắt nguồn thế đốt lò, và nguồn khí cung cấp lắng đọng nhưng vẫn cho khí Ar thổi qua, mục đích là đuổi hết khí H_2 còn lại trong ống thạch anh để gây cháy nổ khi mở nắp ống thạch anh để lấy mẫu ra ngoài.

Hệ thiết bị tạo ống nano cacbon (CNT)

Hệ thiết bị tạo CNT dựa trên phương pháp lắng đọng hoá học nhiệt từ pha hơi, có thể được tham khảo theo mô hình tại hình vẽ 11, và hình 12 là hệ

thiết bị mà chúng tôi đã xây dựng được từ những thiết bị sẵn có tại phòng thí nghiệm (PTN) và các phụ kiện được đặt mua từ Nhật Bản:



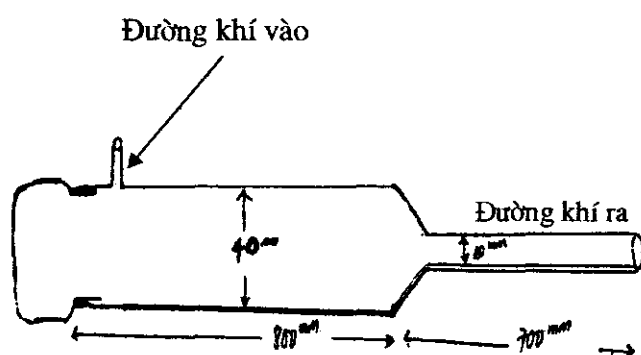
Hình 11: Mô hình hệ thiết bị tạo ống nano cacbon



Hình 12: Hệ CVD xây dựng tại PTN để chế tạo thử nghiệm ống nanô cacbon

1. Buồng phản ứng

Để phù hợp với điều kiện hiện có tại PTN, chúng tôi đã dùng lò đốt bằng dây điện trở (hình 13). Nhiệt độ cao nhất cho phép của lò có thể đạt đến 1300°C , điều này hoàn toàn phù hợp với công nghệ chế tạo ống nanô cacbon. Lò đốt có kích thước 45 mm và dài 700 mm, vùng giữa lò kích thước 80 mm tập trung nhiệt độ cao nhất, mẫu lắng đọng được đặt tại vị trí này, và khí được thổi song song với mẫu. Phần ống reactor thạch anh có kích thước $\phi = 40$ mm; $l = 1500$ mm, hai đầu của ống thạch anh được nối với đầu vào và đầu ra của khí, ống thạch anh được làm dài mục đích cách xa đường khí vào/ra để gây cháy, nổ.



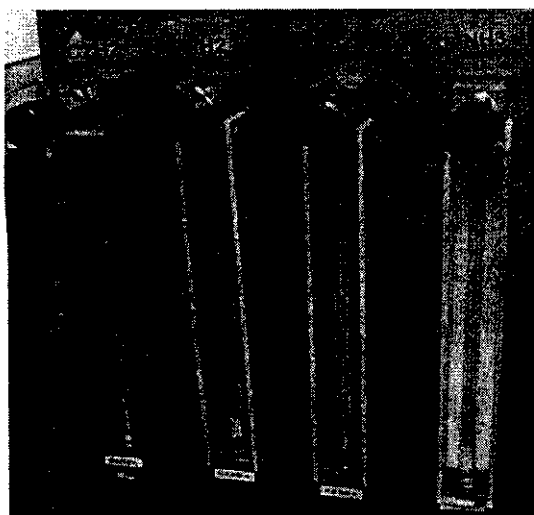
Hình 13: (a) ống reactor thạch anh



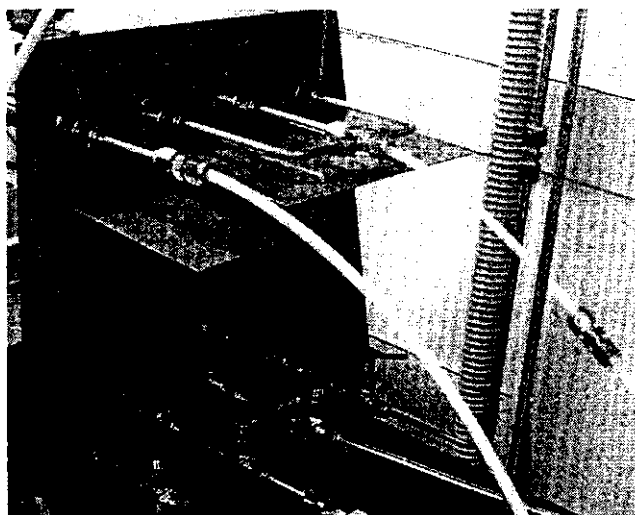
(b) Lò đốt bằng dây điện trở

2. Phân hệ khí

Phân hệ khí bao gồm: đường dẫn khí và các lưu tốc kế như hình vẽ 14. Trong hệ thiết bị này chúng tôi sử dụng các loại khí: C_2H_2 , H_2 , và Ar nhưng tiến tới chúng tôi sẽ làm thêm với khí NH_3 . Các khí được đưa vào và có thể điều chỉnh tốc độ thông qua các lưu tốc kế. Đường dẫn khí, để có chân không cao thì cách tốt nhất là dùng ống thép không gỉ, nhưng hiện nay chúng tôi dùng đường dẫn khí bằng ống cao su chất lượng cao, nhưng đã đáp ứng được tiêu chuẩn chân không do chúng tôi đề ra là đảm bảo an toàn khi làm thí nghiệm với khí hydro.



Hình 14: (a) Các lưu tốc kế

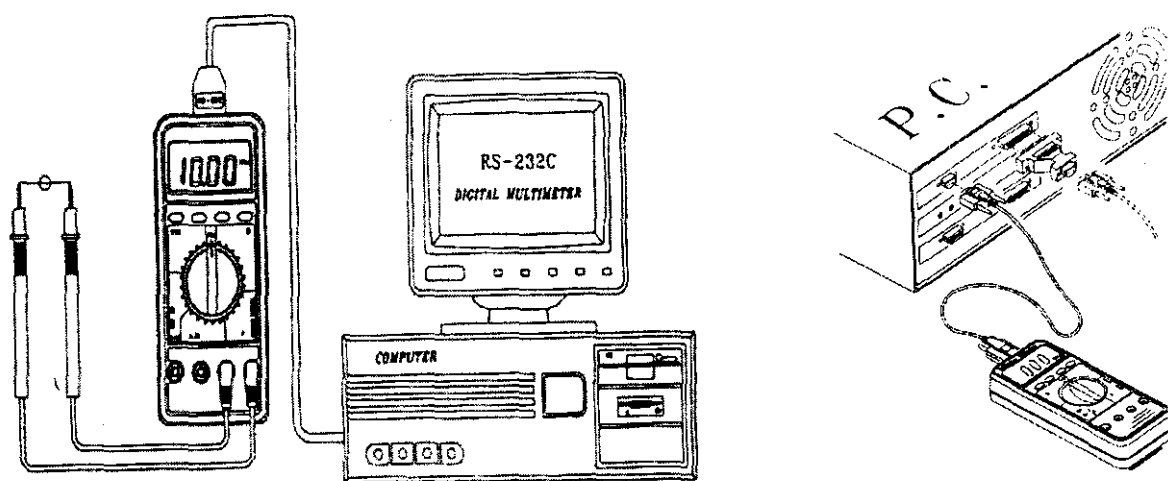


(b) Đường trộn khí vào

Lối vào/ra của khí được thổi qua dầu chân không trước khi vào/ra ống reactor thạch anh, mục đích để dập khi xảy ra sự cố và tránh cho khí từ ngoài thổi ngược từ không khí vào trong ống reactor để sinh cháy, nổ..., đảm bảo an toàn khi có sự cố xảy ra.

3. Các phần liên quan khác

Phần liên quan trực tiếp với lò đốt là phân hệ thống điện cung cấp, điện thế cung cấp cho lò phụ thuộc vào nhiệt độ lắng đọng. Điện thế này được cung cấp bởi một nguồn điện áp có thể thay đổi tùy theo ý muốn. Mặt khác nhiệt độ lò đốt tỷ lệ thuận với điện thế cung cấp. Do vậy, ứng với một nhiệt độ thì ta có một hiệu điện thế xác định, khi đó việc điều khiển nhiệt độ lắng đọng có thể thông qua việc điều chỉnh hiệu điện thế cung cấp cho lò đốt. Mặt khác chúng tôi cũng đang nghiên cứu và lắp đặt các bộ điều khiển: nhiệt độ, tốc độ khí, thời gian phản ứng...có thể ghép nối và điều khiển bằng máy tính như theo mô hình dưới đây (hình 15):

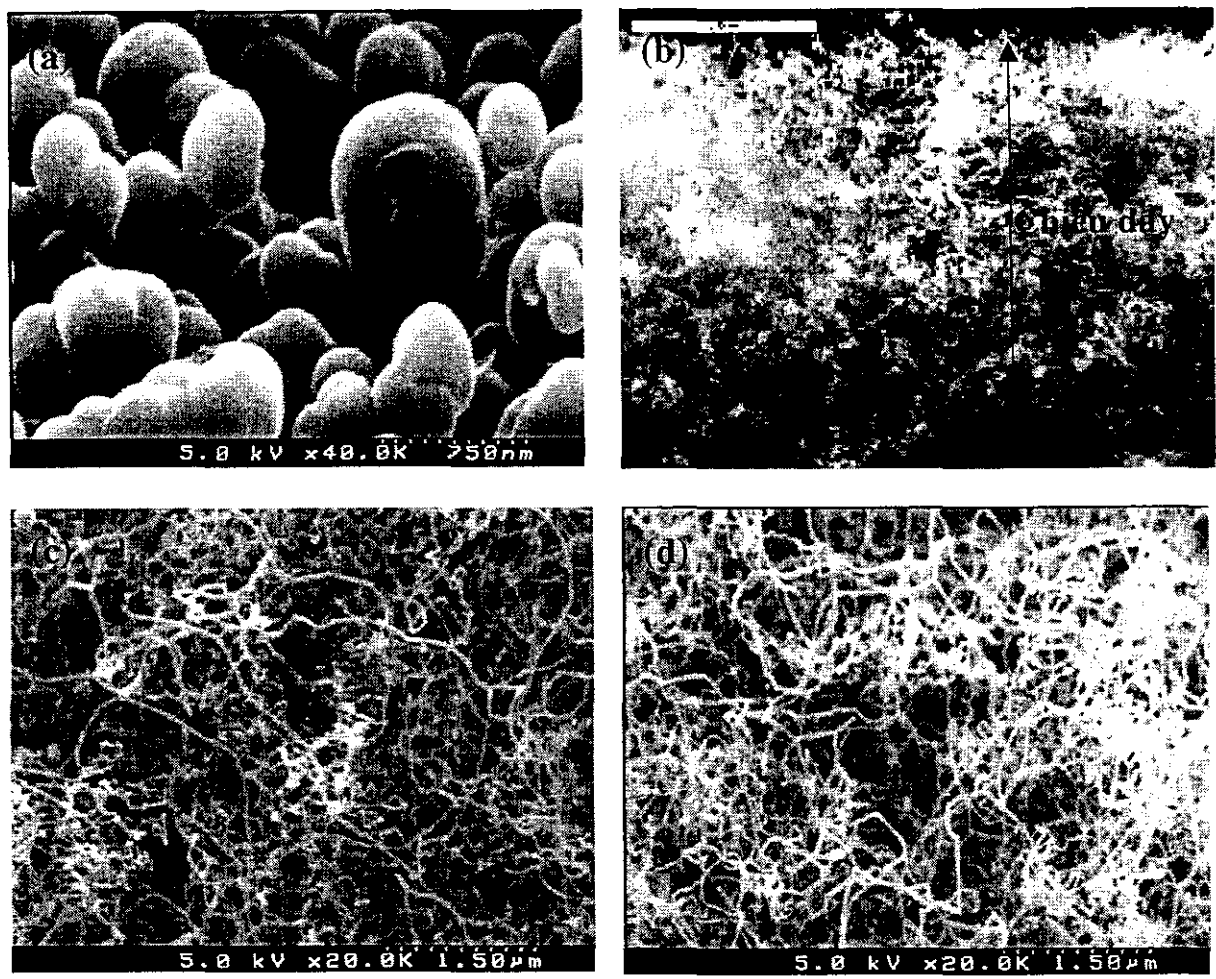


Hình 15: Mô hình các bộ điều khiển ghép nối với máy tính

Hình 16 dưới là các ảnh SEM của mẫu khi sử dụng hỗn hợp khí Ar và H_2 (tổng lưu lượng là 200sccm). Tỷ lệ khí C_2H_2 được sử dụng là 20% và nhiệt độ lắng đọng là $850^\circ C$. Khi không có khí H_2 trong môi trường hỗn hợp khí đó, thì ảnh SEM của mẫu đó (Hình 16a), chúng ta không thấy CNT mặc dù có màng cacbon được lắng đọng trên đế. Trong cùng điều kiện như thế này, nếu không có màng xúc tác kim loại (Ni, Fe) thì kết quả cũng tương tự. Điều này cho thấy rằng, phần tử kim loại đóng vai trò xúc tác cho việc tạo CNT. Quan sát các giai đoạn lắng đọng thì phần tử kim loại xúc tác Ni(Fe) có dạng hạt và luôn ở trên đỉnh của ống nano cacbon. Hình 16b cho ta thấy chiều dày của màng khoảng 30 micromet, chúng tôi cho rằng để tăng chiều dày của màng có thể phải kéo dài thời gian lắng đọng đồng thời phải thay đổi lưu lượng khí... Hình (16c, 16d) là ảnh SEM khi mẫu được lắng đọng trong môi trường Ar và H_2 với cùng một tỷ lệ, và cùng một điều kiện nhưng trên hai đế có xúc tác là Ni và Fe, qua ảnh này chúng ta thấy không có sự khác biệt nhau. Qua đó, chúng tôi đưa ra một nhận xét là Ni và Fe có ảnh hưởng như nhau đến việc tạo ống nano cacbon. Qua các ảnh SEM (16b, 16c, 16d) ta thấy các ống nano cacbon sắp xếp tự nhiên chưa có được sự sắp xếp thẳng một cách trật tự, điều này dễ hiểu, để có được việc sắp xếp định hướng ta cần một điện trường đủ mạnh khoảng vài chục KV hoặc từ trường đặt dọc theo lò trong khi lắng đọng.

Vai trò của xử lý hoá: Khi xử lý hoá đế Si bằng dung dịch HF loãng (2%), bề mặt Si bị ăn mòn và tạo nên các đảo Si, các liên kết giữa Si-H (Si-H, Si- H_2 , Si- H_3) được thiết lập. Khi bốc bay một màng kim loại (Ni, Fe) trên bề mặt đế Si sau xử lý hoá, một số nguyên tử H trong các liên kết Si-H sẽ được thay thế bằng các nguyên tử Ni (Fe). Khi đó các nguyên tử kim loại này sẽ đóng vai trò là xúc tác cho phản ứng phân huỷ C_2H_2 thành các nguyên tử C và định hướng cho việc sắp xếp định hướng của các ống cacbon. Trong quá trình CVD, các nguyên tử C từ phản ứng phân huỷ sẽ liên kết với nhau bằng liên kết

cộng hoá trị tại các đỉnh Si, tùy theo liên kết mà sẽ quyết định tính chất của vật liệu.



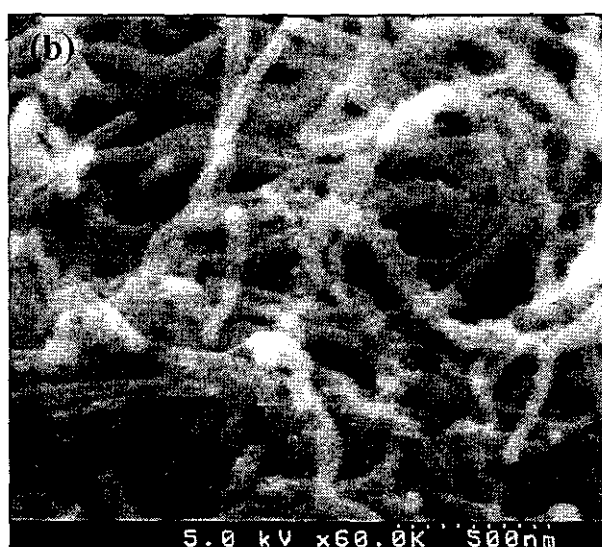
Hình 16: Ảnh cấu trúc SEM của màng cacbon lắng đọng trong thời gian 20 phút với tỷ lệ 20% C_2H_2 tại nhiệt độ $850^{\circ}C$ sau 1 giờ tiền xử lý trong môi trường hỗn hợp khí ($Ar + H_2$): (a) $H_2/(Ar + H_2)=0$; (b) Chiều dày của màng CNT, $H_2/(Ar + H_2) = 0,5$; (c) và (d) là ảnh bề mặt CNT trên đế Si với xúc tác Ni và Fe; $H_2/(Ar + H_2) = 0,5$

Trong môi trường Ar thuần nhất thì kết quả là ta không quan sát thấy CNT, mặc dù có màng cacbon được lắng đọng trên đế. Điều này chứng tỏ rằng Ar là khí trơ, đóng vai trò khí mang. Một trong những vai trò của H_2 trong sự mọc CNT, nó có thể thay đổi động học sự phân ly C_2H_2 . Chúng ta biết rằng tại nhiệt độ cao với xúc tác Ni (Fe) thì: $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$. Khi tỷ lệ H_2 cao, nó sẽ cản trở việc phân ly của C_2H_2 . Hơn nữa, các nguyên tử H sẽ đóng vai trò là các nguyên tử liên kết tạm thời trong mạch hydrocacbon, chúng dần bị thay thế bởi các nguyên tử C tạo lên liên kết toàn C.

Chúng ta bàn luận thêm một chút về vai trò của xúc tác kim loại, cụ thể ở đây, chúng tôi sử dụng Ni và Fe. Ngoài chức năng đóng vai trò xúc tác trong phản ứng phân huỷ C_2H_2 , chúng còn đóng vai trò làm liên kết tạm thời trong mạng Si-H-Ni (Fe). Một vai trò cũng hết sức quan trọng là việc định hướng

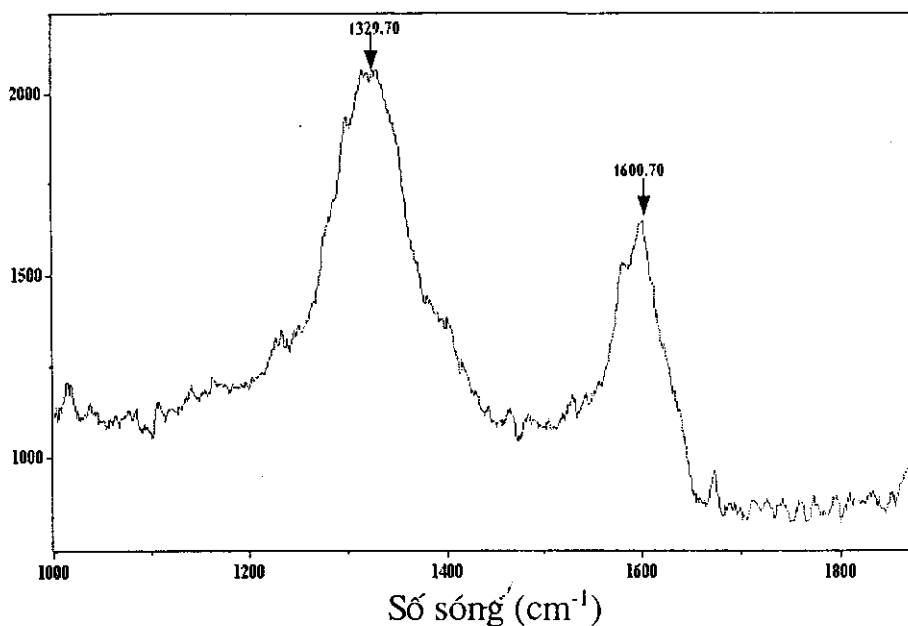
mọc các ống cacbon. Chúng tôi đưa ra mô hình là các nguyên tử kim loại xúc tác được dính ở đỉnh của nguyên tử C sau cùng trong một thời điểm, các nguyên tử kim loại này có hiệu ứng với điện trường hoặc từ trường, nên nó sẽ quyết định việc định hướng.

Hình 17a, 17b là cấu trúc bề mặt của CNT ứng với hai điều kiện như hình (16c, 16d) với độ phóng đại cao hơn, qua ảnh này ta thấy được đường kính của ống nano cacbon khoảng 30-40 nm. Theo ghi nhận của chúng tôi, các mẫu này có cả graphite và CNT. Điều này hoàn toàn có thể hiểu được bằng phổ Raman như hình 18. Có thể hạn chế tối đa graphite có trong mẫu, bằng cách thay đổi nhiệt độ lắng đọng, chiều dày màng kim loại xúc tác, tốc độ và tỷ lệ giữa các khí...



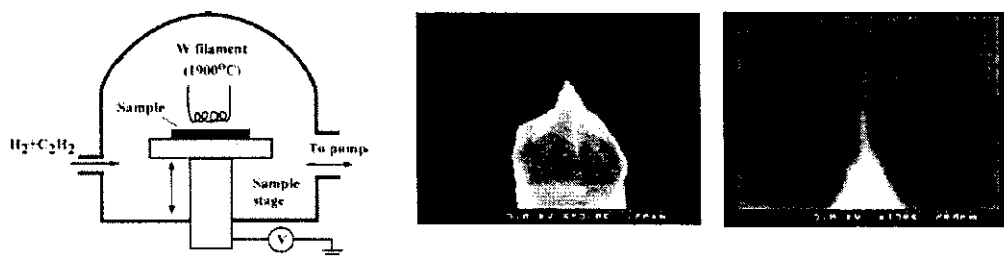
Hình 17: Cấu trúc bề mặt của màng CNT

Phương pháp phổ tán xạ micro-Raman là một trong những phương pháp hữu hiệu trong việc nghiên cứu các vật liệu có cấu trúc nanômét nói chung và vật liệu ống nano cacbon nói riêng. Hình 18 là quang phổ Raman của CNT với tần số laser (He-Ne) kích thích 628.8nm.



Hình 18: Phổ micro - Raman của CNT

Song song với việc tổ chức nghiên cứu chế tạo ống nano cacbon ở trong nước, một số cán bộ của Viện (PGS Lê thị Trọng Tuyên, TS Phan Ngọc Minh) đã cùng các nhà khoa học Nhật tại phòng thí nghiệm phát triển công nghiệp trường đại học Tohoku, Sendai, Nhật bản, do giáo sư Esashi phụ trách đã tiến hành đề tài nghiên cứu "chế tạo ống nano cacbon để làm cực phát xạ trường (Field Emitter) kích thước nano". Cực phát xạ trường là một ống nano cacbon đứng trên một đầu nhọn silic kích thước vài nano mét (tip) được chế tạo theo phương pháp lắng đọng hoá học có dây nóng HF-CVD), hoặc còn gọi là phương pháp lắng đọng hoá học có xúc tác (CAT-CVD), sẽ được trình bày kỹ hơn trong phần III. Trên hình 19 là ảnh hiển vi điện tử quét của một cực bức xạ trường chế tạo được tại Sendai. Chúng tôi hy vọng là với thiết bị HF-CVD đã có cộng với sự hợp tác nghiên cứu đã được thiết lập với phòng thí nghiệm của giáo sư Esashi, chúng tôi sẽ đạt được các kết quả mới trong lĩnh vực nghiên cứu này.



Hình 19: Cực phát trường ống nano cacbon chế tạo bằng phương pháp HF-CVD

Đây chỉ mới là thành công bước đầu, mở ra một khả năng nghiên cứu phát triển nhằm tiến đến chế tạo hai loại vật liệu quý giá này.

Trong khuôn khổ của đề tài cấp Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia và Chương trình hợp tác Pháp-Việt với hai đề án trọng điểm (PICS): " Vật lý - Hoá học các Vật liệu nanômét" (Chủ trì phía Pháp: GS J. P. Maneval; phía Việt nam: GS Phan Hồng Khôi), "Công nghệ vật liệu có cấu trúc nanô" (chủ trì phía Pháp: TS D. Bouchier; Phía Việt nam: GS Phan Hồng Khôi), đề tài nghiên cứu về vật lý các chất bán dẫn có kích thước nanômét năm 2001-2002 đã đạt được một số kết quả chính sau đây:

1. Đã chủ động chế tạo được các mẫu tinh thể silic có cấu hình khác nhau (dưới dạng: dây, hạt nằm trong nền SiO_x , silic xếp và màng Si) kích thước vài nanômét bằng hai phương pháp đơn giản: ăn mòn điện hoá và phún xạ catốt.
2. Đã nghiên cứu một cách hệ thống cấu trúc, thành phần, pha tinh thể, pha vô định hình, kích thước hạt, sợi, dây, màng bằng nhiều phương phân tích cấu trúc hiện đại: nhiễu xạ tia X, kính hiển vi lực nguyên tử, kính hiển vi điện tử quét, bức xạ quang tia X, tán xạ Raman, phân tích nhiệt vi sai. Đã xác định tường minh silic xếp có cấu trúc nhiều lớp, sợi gốc silic gồm hai pha: pha nanô tinh thể và pha SiO_x ($x < 2$) vô định hình. Nghiên cứu quá trình chuyển pha vô định hình sang pha nanô tinh thể dưới tác dụng ủ nhiệt và ủ lade. Phát triển một số phương pháp để nghiên cứu nhiệt độ định xứ, kích thước hạt, thành phần pha của các vật liệu trên.
3. Đề xuất sử dụng phương pháp tán xạ Raman để nghiên cứu một cách chi tiết các liên kết Si- H_x ($x=1,2,3$), Si-D trên bề mặt các nanô tinh thể silic và ảnh hưởng của chúng đến tính chất phát quang bền vững của vật liệu.
4. Đã nghiên cứu một số tính chất phát quang của các vật liệu kể trên và nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo khác nhau, ủ nhiệt, ủ lade, xử lý hoá học...đến tính chất phát quang của chúng.
5. Bước đầu đã tự chế tạo các thiết bị CVD và CAT-CVD (HF-CVD) nghiên cứu chế tạo thành công ống nanô cacbon và màng giả kim cương bằng phương pháp lắng đọng hoá học CVD và HF-CVD, mở ra một khả năng mới trong việc chủ động chế tạo, và nghiên cứu ứng dụng hai loại vật liệu tiên tiến này trong nhiều lĩnh vực khác nhau thời gian tới.
6. Đào tạo đội ngũ cán bộ khoa học và công nghệ có trình độ cao (2 nghiên cứu sinh đã bảo vệ, hai đang chuẩn bị bảo vệ) và chuẩn bị cán bộ trẻ nắm bắt được những vấn đề nghiên cứu mới, là cơ sở cho việc xây dựng một hướng nghiên cứu mới: Khoa học và công nghệ nanô.

B. VẬT LIỆU TỪ CÓ CẤU TRÚC NANÔ

1. Nghiên cứu công nghệ đúc hợp kim trong lò hồ quang

- a. Chịu trách nhiệm: GS. TSKH Nguyễn Xuân Phúc
- Các kết quả chính đã đạt được (Chi tiết xin xem các phụ lục).

1.1 Ý nghĩa mục đích

Có rất nhiều phương pháp chế tạo vật liệu có kích thước hạt nanô (vật liệu nanô). Với hợp kim người ta có thể chế tạo vật liệu có cấu trúc nanô bằng phương pháp đúc như sau:

+ Đầu tiên tiến hành đúc hợp kim trong điều kiện nguội nhanh để tạo vật đúc vô định hình (VDH), sau đó tiến hành nung ủ vật đúc ở những điều kiện nhiệt độ, môi trường, thời gian... nhất định trong khối vô định hình đó sẽ xuất hiện các tinh thể có kích thước nanô.

+ Tìm tốc độ làm nguội thích hợp để trong hợp kim tạo thành các đám (cluster) hoặc các hạt tinh thể có kích thước nanô mà không cần phải qua giai đoạn nung ủ.

Vì thế việc nghiên cứu công nghệ đúc hợp kim nguội nhanh để nhận được hợp kim ở dạng vô định hình khối hay có cấu trúc nanô là rất cần thiết và có ý nghĩa thực tế.

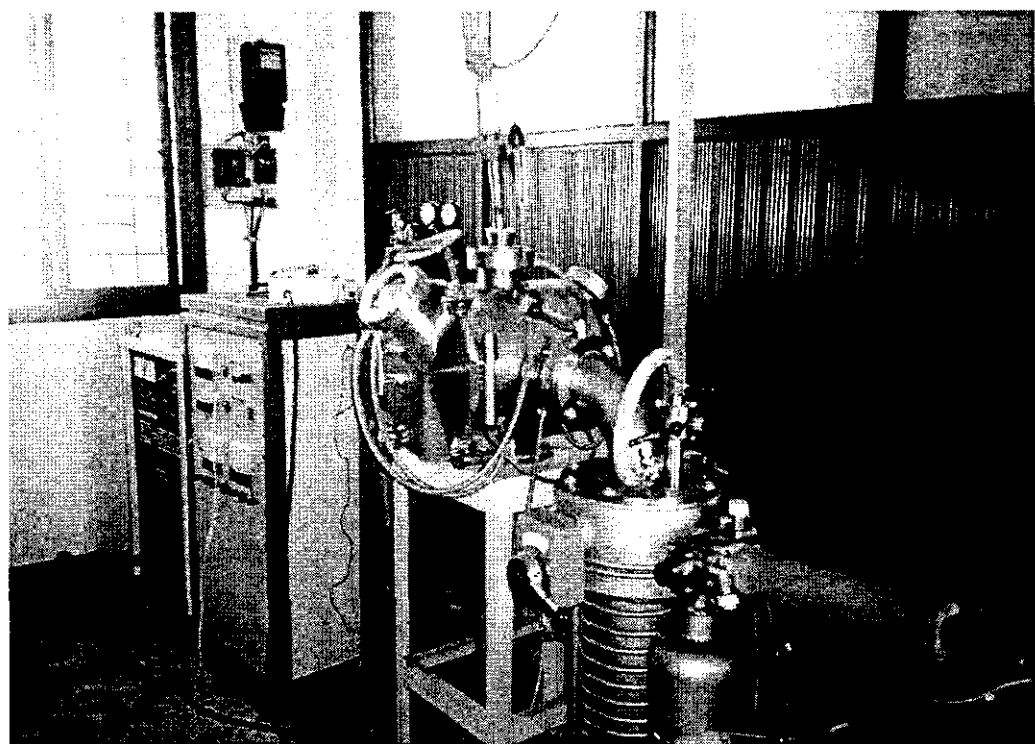
Chúng tôi chọn các hợp kim nền NdFeAl để làm đối tượng cho nghiên cứu công nghệ đúc vì hợp kim này đang được quan tâm nghiên cứu như một loại vật liệu từ tiên tiến – vật liệu từ cứng ở trạng thái VDH hình khối.

1.2 Những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đúc hợp kim

Đối với mỗi loại hợp kim nhất định tùy thuộc vào thành phần hợp kim sẽ có nhiệt độ nóng chảy khác nhau. Còn độ nhớt và sức căng mặt ngoài của hợp kim lại phụ thuộc vào nhiệt độ. Các tính chất này có ảnh hưởng rất lớn đến công nghệ đúc (nhiệt độ bắt đầu đúc, khả năng điền đầy khuôn)... Thực tế qua những mẫu đúc trong thời gian trước cho thấy các mẫu hợp kim thường không được hoàn hảo như mong muốn chẳng hạn như bị rỗng một phần hoặc không điền đầy hết khuôn đúc... Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đúc chân không như sau:

- Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nóng chảy hợp kim lúc bắt đầu đúc.

Trong quá trình đúc việc xác định nhiệt độ đúc ($t^{\circ}_{\text{đúc}}$) là rất cần thiết. Tuy vậy, như chúng ta đã biết lò hồ quang chân không WKDHL hiện có (hình 20) không có hệ đo nhiệt độ hợp kim nóng chảy. Do vậy chúng ta không thể xác định được nhiệt độ bắt đầu đúc của hợp kim. Đây cũng là một trong những hạn chế của lò hồ quang này.

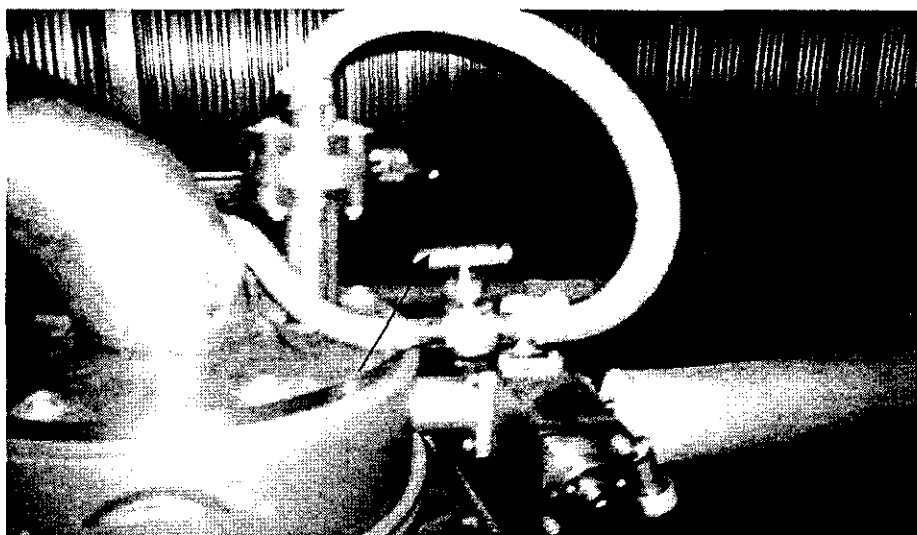


Hình 20: Lò hồ quang chân không WKBHL

Việc xác định nhiệt độ tại thời điểm bắt đầu đúc là rất cần thiết và có ảnh hưởng rất lớn trong quá trình đúc hợp kim nguội nhanh. Do không trực tiếp đo được $t^{\circ}_{\text{đúc}}$ nên việc xác định thời điểm đúc phải thông qua việc xác định cường độ dòng hồ quang, khoảng cách của cực hồ quang và hợp kim, cũng như thời gian nâng và giữ dòng hồ quang cho đến khi bắt đầu đúc. Bằng cách khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố này chúng ta sẽ xác định được điều kiện tối ưu tại thời điểm bắt đầu đúc.

- Ảnh hưởng của kết cấu khuôn và áp suất chênh lệch.

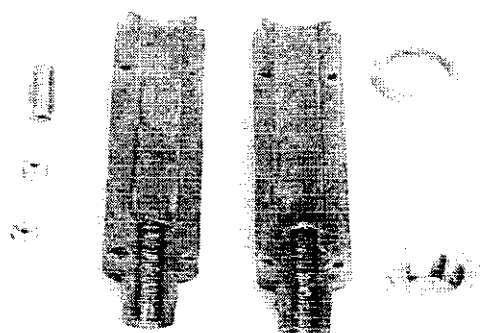
Cấu tạo của khuôn nguội nhanh và hệ van hút chân không cũng ảnh hưởng rất lớn đến công nghệ đúc hợp kim. Trước đây cho van đúc hút chân không là van gạt nên tác động của chân không đến khuôn đúc là rất nhanh và mạnh. Trong quá trình đúc do lực hút chân không rất mạnh làm bay các hạt kim loại nóng lỏng đến bít mất lỗ ở chi tiết chặn khuôn nên quá trình đúc bị ngừng lại, làm cho hợp kim chưa kịp điền đầy toàn bộ khuôn. Để khắc phục nhược điểm này chúng tôi đưa vào trong hệ hút chân không 1 van kim để điều chỉnh lực hút chân không. Van kim này được mắc nối tiếp giữa van gạt và khuôn đúc (hình 21).



Hình 21: Vị trí của van kim lắp thêm trong hệ đúc chân không

Khó đúc nhất trong số khuôn nguội nhanh là khuôn có kích thước 1 x 10 x 70 mm (hình 12).

Vật đúc của khuôn này có tỷ lệ chiều dài và độ dày là 70:1. Vì thế chúng tôi tập trung nghiên cứu công nghệ đúc hợp kim nguội nhanh cho khuôn này. Nếu đúc được vật liệu trong khuôn này thì chúng ta có thể dễ dàng đúc các chi tiết khác có chiều dày lớn hơn.



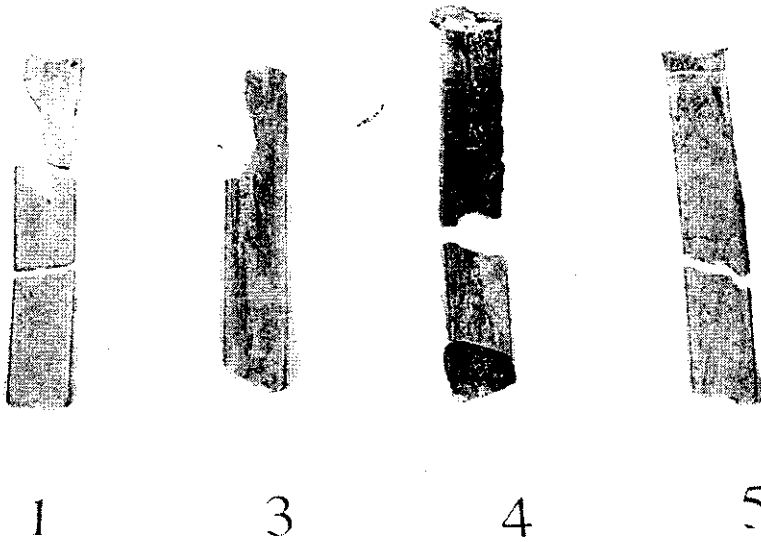
Hình 22: Khuôn đúc chân không và các chi tiết chặn khuôn khác nhau

Trước đây chi tiết chặn khuôn được xẻ rãnh hai bên. Do rãnh xẻ không đều nhau dẫn đến vật đúc bị lệch. Chúng tôi đã chế tạo chi tiết chặn khuôn có lỗ xuyên tâm. Các lỗ này có đường kính 2mm, 1,5mm, 1mm và có các chiều dài khác nhau (các chi tiết chặn khuôn mới chế tạo ở bên trái của hình 22).

Sau khi đã xác định được các yếu tố ảnh hưởng chính nên công nghệ đúc chân không nguội nhanh của hợp kim chúng tôi đã tiến hành hàng loạt thí nghiệm để xác định các thông số của quá trình này.

1.3 Nghiên cứu công nghệ đúc hợp kim NdFeAl trong lò hồ quang WKDKH.

Để nghiên cứu công nghệ đúc chân không nguội nhanh hợp kim nền NdFeAl chúng tôi chọn hệ hợp kim nghiên cứu ban đầu là $\text{Nd}_{50}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$. Giữ nguyên các điều kiện ban đầu về kết cấu khuôn, van gạt chân không chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng điện, thời gian gia nhiệt, khoảng cách từ điện cực hồ quang đến hợp kim cần đúc. Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi vừa khảo sát vừa đúc thử một số mẫu để xác định nguyên nhân gây hỏng vật đúc (hình 23).



Hình 23: Một số dạng hỏng của mẫu đúc hợp kim nền NdFeAl

Qua kết quả đúc một số mẫu hỏng (1, 3, 4, 5) chúng tôi đã tìm ra được một số nguyên nhân gây hỏng mẫu như sau:

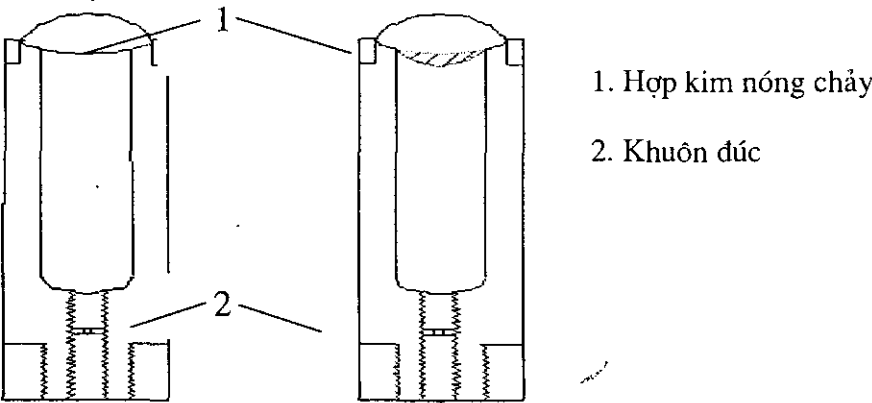
- Mẫu không điền đầy khuôn.

Nguyên nhân gây hỏng là do lực tác động của chân không quá mạnh và nhanh làm cho một phần kim loại nóng lỏng bay nhanh đến bịt lỗ của chi tiết chặn khuôn làm quá trình đúc bị dừng lại.

- Mẫu bị rỗng do nhiệt độ đúc quá cao.

Khi nhiệt độ đúc quá cao mẫu bị rỗng. Mẫu đúc có hiện tượng này là do khi sử dụng dòng hồ quang quá cao làm toàn bộ khối hợp kim cần đúc có nhiệt độ rất cao. Điều đó dẫn đến độ nhớt của hợp kim giảm, sức căng mặt ngoài giảm. Sức căng của mặt ngoài của hợp kim cần đúc giảm nên có một phần hợp kim nóng lỏng chui vào trong khuôn trước khi đúc. Phần hợp kim này tiếp xúc với khuôn nguội nhanh dẫn đến nhiệt độ của nó thấp hơn nhiệt độ của toàn khối hợp kim nóng chảy bên trên. Khi gạt van chân không để đúc, phần hợp kim chui vào trước này có nhiệt độ thấp hơn nên bị đông đặc trước làm cho toàn bộ khối hợp kim không điền đầy hết khuôn. Trong trường hợp

năng dòng hồ quang rất cao và giữ ở thời gian lâu phần hợp kim lọt vào khuôn trước khi đúc nhiều có thể bị đông đặc ngay trước khi đúc. Khi ấy không thể tiến hành đúc được.



Hình 24. Vị trí của vật đúc trên khuôn nguội nhanh phụ thuộc vào dòng hồ quang

a. Hợp kim đúc chân không ở điều kiện đúc tốt (nhiệt độ hợp kim vừa phải).

b. Hợp kim đúc chân không bị chui vào khuôn trước khi đúc (nhiệt độ hợp kim quá cao)

Khảo sát ảnh hưởng của dòng hồ quang và thời gian gia nhiệt chúng tôi đã chọn được điều kiện gia nhiệt cho mẫu là:

Giai đoạn 1: $I = 75\text{ A}$ trong 10 giây.

Giai đoạn 2: $I = 150\text{ A}$ trong 5 giây.

Khoảng cách cực hồ quang: $l = 1 - 1,5\text{ cm}$.

Sau khi khảo sát kỹ điều kiện gia nhiệt chúng tôi đã tiến hành khảo sát chế độ mở của van kim, chọn đường kính lỗ, kích thước chi tiết chặn khuôn và khoảng cách giữa chi tiết chặn khuôn và đáy khuôn. Sau đó chúng tôi đã tiến hành đúc một loạt mẫu (9, 12, 13) theo công nghệ đã chọn được như sau:

- Thành phần hợp kim đúc : $\text{Nd}_{50}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$.
- Kích thước khuôn : $1 \times 10 \times 70\text{ mm}$
- Khối lượng mẫu : 8 gam
- Khoảng cách cực và mẫu : $1 - 1,5\text{ cm}$
- Chế độ dòng và thời gian :

Giai đoạn 1 $I = 75\text{ A}$ trong 10 giây.

Giai đoạn 2 $I = 150\text{ A}$ trong 5 giây.

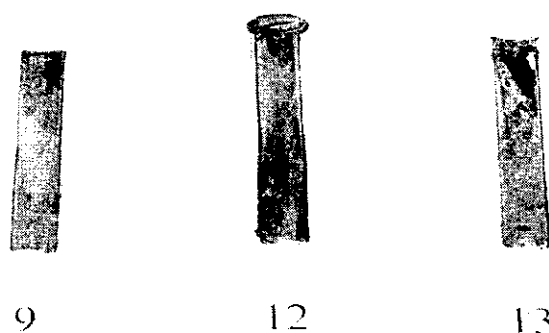
- Kích thước chi tiết chặn khuôn và khoảng cách với đáy khuôn:

Đường kính lỗ $= 1,5\text{ mm}$

Chiều dài $= 10\text{ mm}$

Khoảng cách $= 5\text{ mm}$

- Độ mở van chân không là: $1/2$ vòng.

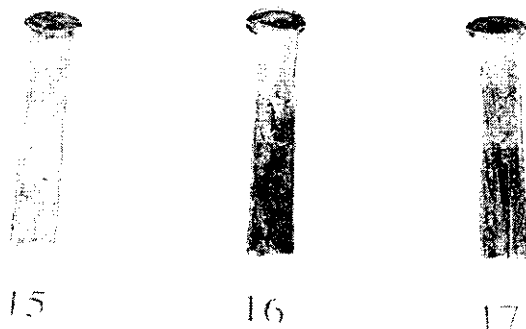


Hình 25: Mẫu đúc hợp kim ngội nhanh $Nd_{50}Co_{10}Fe_{30}Al_{10}$

Kết quả thu được vật đúc hợp kim ngội nhanh $Nd_{50}Co_{10}Fe_{30}Al_{10}$ hoàn hảo (hình 25) các mẫu đúc số 9, 12, 13.

Trên cơ sở các kết quả thu được chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu công nghệ đúc cho các hợp kim với thành phần khác nhau. Trình tự nghiên cứu công nghệ đúc của các hợp kim nền $NdFeAl$ cũng tương tự như trên. Chẳng hạn kết quả chúng tôi đã chọn được công nghệ đúc cho hợp kim $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ như sau:

- Thành phần hợp kim đúc : $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$.
- Kích thước khuôn : 1 x 10 x 70 mm
- Khối lượng mẫu : 8 gam
- Khoảng cách cực và mẫu : 1 - 1,5 cm
- Chế độ dòng và thời gian :
 - Giai đoạn 1 I = 50 A trong 10 giây.
 - Giai đoạn 2 I = 100 A trong 5 giây.
- Kích thước chi tiết chận khuôn và khoảng cách với đáy khuôn:
 - Đường kính lỗ = 1 mm
 - Chiều dài = 5 mm
 - Khoảng cách = 5 mm
- Độ mở van chân không là: 1/4 vòng.



Hình 26: Mẫu đúc hợp kim ngội nhanh $Nd_{60}Fe_{10}Al_3$

Mẫu đúc 15, 16, 17 hợp kim nguội nhanh $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Al}_{30}$ được trình bày trên hình 26.

1.4. Kết luận:

Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi đã xác định được công nghệ đúc chân không nguội nhanh hợp kim trong lò hồ quang như sau:

a) Xác định nhiệt độ và thời điểm bắt đầu đúc.

Xác định nhiệt độ bắt đầu đúc thông qua chọn cường độ dòng hồ quang, thời gian đốt hồ quang và khoảng cách giữa cực hồ quang và hợp kim cần đúc thích hợp. Nhiệt độ hợp kim nóng chảy cần phải đủ cao nhưng phải bảo đảm thời gian sao cho khi bắt đầu đúc không có phần hợp kim lọt trước vào khuôn.

b) Chọn các điều kiện áp suất

- Chọn chiều dài, đường kính lỗ của chi tiết chận khuôn và khoảng cách giữa chi tiết chận khuôn và đáy khuôn

- Chọn độ mở của van kim để điều tiết chân không khi đúc.

Qua khảo sát công nghệ đúc hợp kim nguội nhanh vô định hình cho khuôn khá mỏng chiều dày 1mm (1 x 10 x 70 mm), chúng tôi đã làm chủ được công nghệ đúc chân không của hợp kim nền NdFeAl cho loại khuôn đúc này. Đây là loại khuôn khó đúc nhất vì thế đúc được vật liệu trong loại khuôn này cho phép chúng ta có thể đúc được vật liệu nền NdFeAl trong các loại khuôn khác dễ hơn. Các phương pháp thử nghiệm này còn có thể được áp dụng để nghiên cứu công nghệ đúc các loại hợp kim khác nhau với các kích thước khuôn khác nhau trong quá trình nghiên cứu các hợp kim khác sau này.

2. Chế tạo Băng hợp kim nguội nhanh

2.1 Thiết bị phun băng trong môi trường bảo vệ

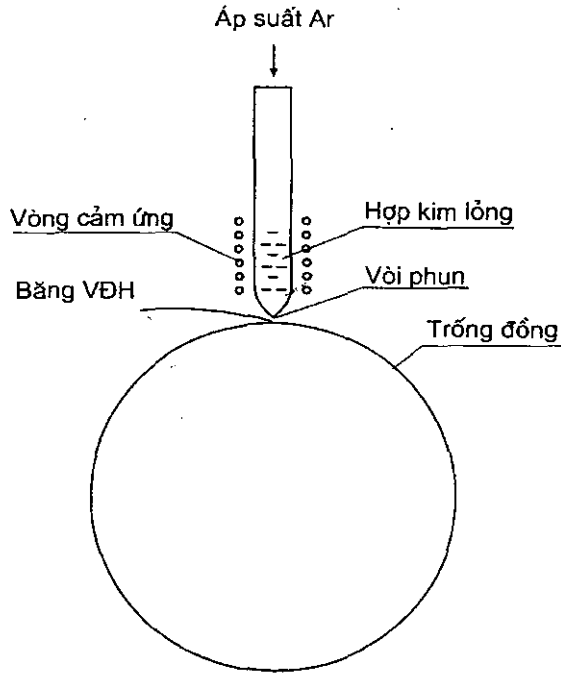
Các thí nghiệm tạo hợp kim nguội nhanh được thực hiện trong lò tần số chân không ZGK- 1 được nhập của Trung Quốc (hình 27, 28).

Thiết bị này bao gồm: 1 buồng chân không có các cửa sổ ghép nối với các hệ thống tạo chân không, trống đồng làm nguội nhanh, máy phát trung tần và hệ thống điều khiển với các thông số cơ bản sau:

1-	Khối lượng nấu:	100g Max
2-	Máy phát trung tần :	25 KW
3-	Tần số phát :	~25 KHz
4-	Điện áp vào :	380V (3 pha)
5-	Chân không tối đa :	$6,6 \times 10^{-3}$ Pa
6-	Chân không làm việc :	$6,6 \times 10^{-2}$ Pa
7-	Đường kính trống đồng :	300mm
8-	Tốc độ trống đồng :	300 – 2850 v/phút
9-	Tốc độ dài lớn nhất :	45 m/s
10-	Lưu lượng nước làm nguội :	3 m ³ /h

11- áp suất nước làm nguội : 0,2 - 0,3 Mpa

Đây là phương pháp chế tạo hợp kim vô định hình năng suất cao có ý nghĩa ứng dụng trong thực tế.

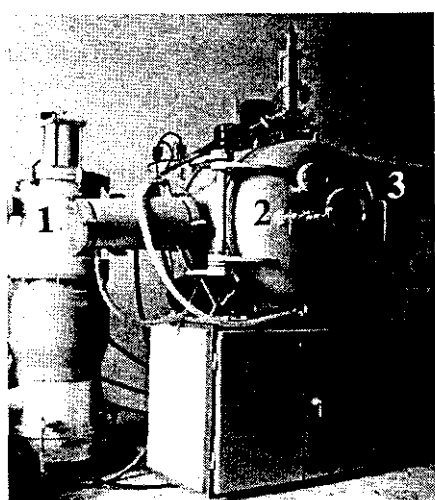


Hình 27: Sơ đồ công nghệ thiết bị phun băng nguội nhanh

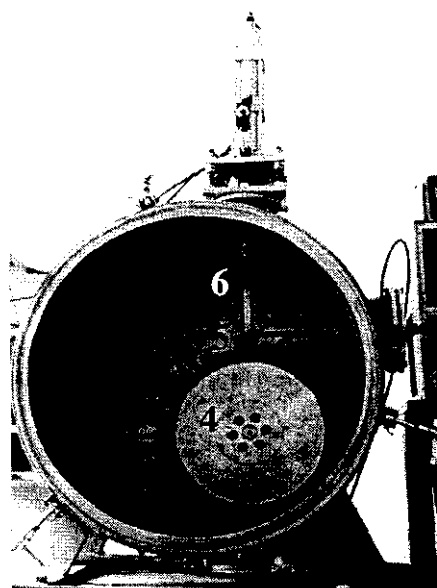
Sơ đồ công nghệ được mô tả trên hình 27. Hợp kim được nung chảy trong nồi nung bằng dòng điện cảm ứng trung tần. Sau đó áp suất khí Ar sẽ đẩy phần hợp kim đã nóng chảy qua vòi phun (gắn liền với nồi nung) lên 1 môi trường làm lạnh. Môi trường làm lạnh là một trống đồng - Crôm quay nhanh. Khi tia hợp kim ra khỏi vòi phun gặp bề mặt trống đồng sẽ dàn mỏng, mất nhiệt nhanh chóng, đông tức thời trong thời gian 1/1000s và văng ra liên tục dưới dạng băng mỏng vài chục μm . Quá trình đông cứng này xảy ra trước khi quá trình kết tinh được thực hiện và vậy các băng mỏng này chính là hợp kim vô định hình

Trống quay với tốc độ dài 20 - 40 m/s vì vậy thời gian giọt kim loại lỏng có khả năng đọng lại trên bề mặt trống chỉ khoảng 10^{-3}s , trong thời gian đó nhiệt độ của kim loại giảm 10^3 tức 1000°C xuống nhiệt độ phòng từ đó ta suy ra tốc độ làm nguội cỡ:

$$V = \frac{T}{t} = \frac{10^3 \text{ K}}{10^{-3} \text{ s}} = 10^6 \text{ K/s}$$



a



b

Hình 28: Thiết bị phun băng nguội nhanh

Các thông số công nghệ:

1- Kích thước vòi phun :	$\Phi = 1\text{mm}$
2- Tốc độ trống quay :	22 - 30 m/s
3- Nhiệt độ hợp kim lỏng được xác định bằng dòng :	800A
4- áp suất khí Ar nén :	0,3 atm
5- Khoảng cách giữa vòi phun và trống :	3mm

2. 2. Một số kết quả tạo mẫu trên hệ phun băng nguội nhanh này

Chúng tôi đã tiến hành chế tạo băng hợp kim vô định hình nanô tinh thể nền Nd-Fe-Al có tính từ cứng ở nhiệt độ phòng dựa trên hệ phun băng này. Qua một vài họ mẫu chúng tôi đã thu được một số kết quả như sau:

- Đã tạo được hợp kim dưới dạng băng mỏng nguội nhanh đáp ứng điều kiện đặt ra: Băng không bị oxy hoá, bề mặt ngoài tương đối sáng và ánh kim, điều đó chứng tỏ môi trường bảo vệ là tốt (vì các kim loại đặc biệt là kim loại đất hiếm Nd rất dễ bị oxy hoá ở nhiệt độ cao); hiệu suất làm lạnh cao đủ để làm nguội nhanh mẫu.
- Đã chế tạo được các mẫu với tốc độ dài của mặt trống đồng khác nhau trong dải $v = 5 \div 30 \text{ m/s}$. Thực tế, vẫn chưa thể tính chính xác được tốc độ làm nguội hợp kim vì còn phụ thuộc vào nhiều thông số khác. Nhưng nếu ta giữ nguyên không thay đổi các thông số: áp suất khí nén Ar, khoảng cách giữa vòi phun và trống quay, đường kính vòi phun, áp suất và lưu lượng nước làm lạnh và dòng cảm ứng trung tần, chỉ thay đổi vận tốc dài của trống đồng thì một cách định tính ta có thể đánh giá tốc độ làm nguội tỉ lệ thuận với vận tốc v . Tốc độ quay càng lớn thì khả năng làm nguội càng

tốt. Chiều dày của băng cũng tỉ lệ với vận tốc v. Với khoảng tốc độ trên chúng tôi thu được băng có chiều dày từ 20÷100 μm .

- Phép phân tích nhiễu xạ tia X đã chỉ ra rằng các mẫu đều có tỉ phân pha vô định hình lớn chứng tỏ hợp kim đã được nguội nhanh. Các phép đo từ cũng cho thấy mẫu có tính từ cứng ở nhiệt độ phòng với lực kháng từ H_C tương đối cao. So sánh với các kết quả khác, các mẫu chế tạo trên hệ thiết bị này đã đạt chất lượng tốt.

Phân dưới đây, chúng tôi đưa ra kết quả một hệ mẫu đại diện đã được chế tạo dựa trên thiết bị phun băng nguội nhanh này: Hệ mẫu có thành phần $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}\text{B}_5$. Khối lượng mỗi mẻ $m = 20\text{ g}$. Các thông số độ dày, thông số từ được đưa ra trong bảng 4.

Bảng 4. Một số thông số của hệ mẫu băng chế tạo bằng thiết bị ZGK-1

Vận tốc v (m/s)	Chiều dày d (μm)	Lực kháng từ H_C (kOe)	Từ độ bão hoà M_S (emu/g)
10	~ 80	2.2000	60
15	~ 70	2.1000	60
20	~ 60	1.0000	60
25	~ 40	0.10000	60
30	~ 30	0.10000	60

3. Phương pháp phún xạ:

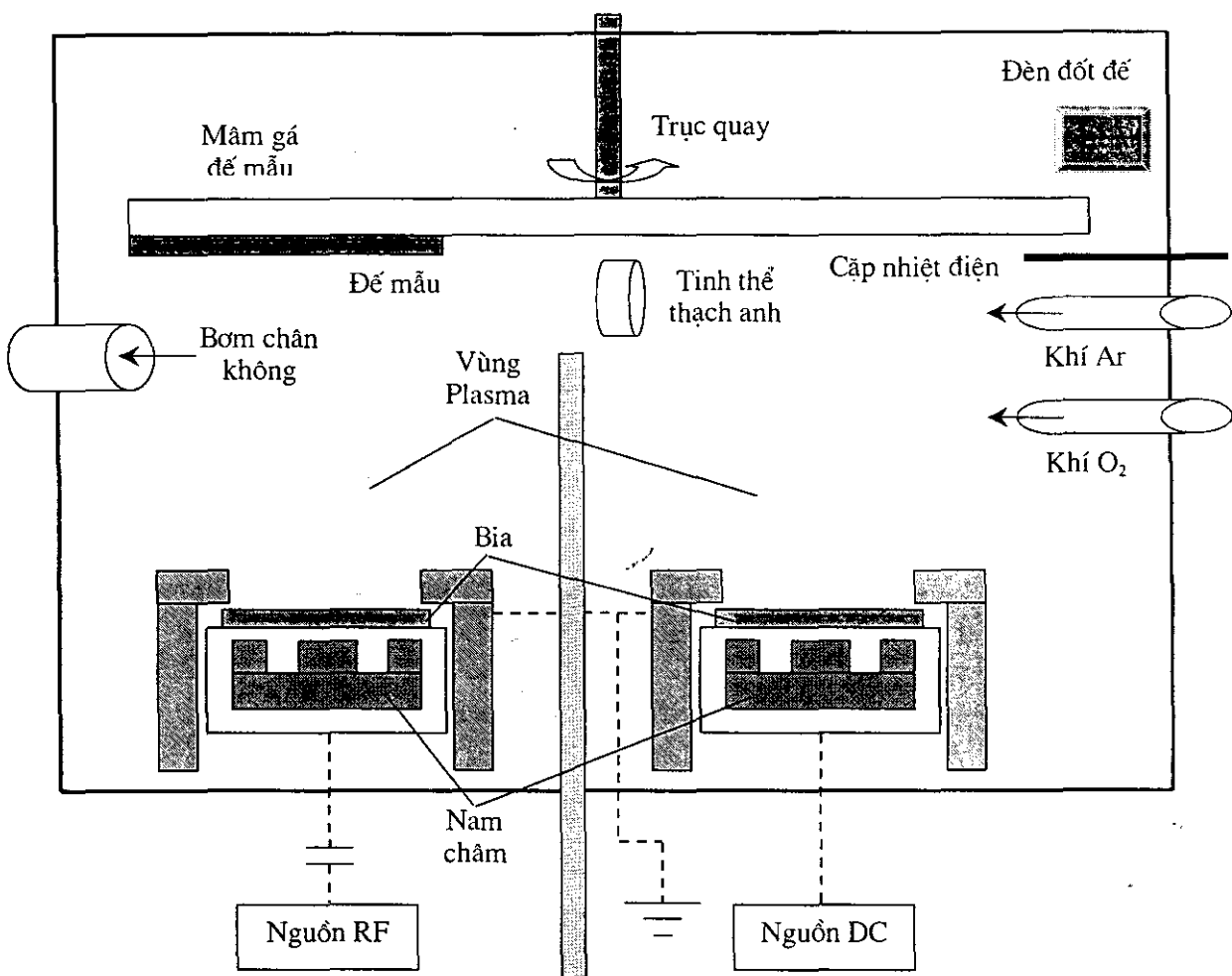
3.1 Chế tạo các màng ôxit kim loại

Các màng mỏng nói chung được chế tạo bằng các phương pháp vật lý, hoá học hoặc kết hợp cả hai phương pháp này. Trong số đó, phương pháp lắng đọng từ pha hơi theo nguyên tắc vật lý như phún xạ là phương pháp thông dụng nhất. Đây là phương pháp chế tạo màng mỏng có chất lượng cao cho các nghiên cứu cơ bản và ứng dụng tiên tiến. Phương pháp phún xạ tạo màng mỏng dựa trên hiện tượng bốc vật liệu bia và lắng đọng chúng lên đế nhờ sự va chạm các ion khí được gia tốc trong một điện trường lên mặt bia. Để quá trình phún xạ diễn ra có hiệu quả và tạo ra sự phún xạ từng nguyên tử riêng biệt, các hạt bắn phá phải có kích thước cỡ nguyên tử và có năng lượng đủ lớn (100÷1000 eV trong khi các nguyên tử trên bề mặt chất rắn có năng lượng liên kết từ 2÷10 eV). Các ion của khí trơ thích hợp nhất với vai trò của các hạt bắn phá (phổ biến là khí Ar). Hiệu suất phún xạ phụ thuộc cấu trúc bề mặt vật liệu, khối lượng và năng lượng hạt bắn phá. Hệ phún xạ Edwards Auto 306 Magnetron Sputtering System đặt tại phòng 110-A2, Viện KHVLT - Trung tâm KHTN & CNQG đã được lắp đặt và đưa vào sử dụng tháng 10 năm 2000. Hình 29 là sơ đồ cấu tạo buồng chân không. Đây là hệ phún xạ Catốt với 2

nguồn DC và RF (tần số 13,65 MHz) và 3 bia (1 bia cho DC và 2 bia cho RF). Công suất lớn nhất của mỗi nguồn là 500 W. Các bia tiêu chuẩn có đường kính là 7,5 cm với độ dày từ $0,5 \div 5$ mm được đặt trên các nguồn. Quá trình phún xạ tạo màng được diễn ra như sau: buồng mẫu được hút chân không cao bằng bơm Turbo đến áp suất $10^{-5} \div 10^{-6}$ mBar. Khí Ar công nghiệp được đưa vào với áp suất $10^{-2} \div 10^{-3}$ mBar được điều chỉnh tự động trong suốt quá trình phún xạ. Điện trường sinh ra giữa 2 cực Anốt và Catốt sẽ ion hoá khí Ar tạo thành một vùng plasma, trong đó có các ion Ar^+ và các điện tử tự do. Ion Ar^+ được gia tốc nhờ một điện thế âm rất cao trên bia (Catốt). Chúng hướng tới bia và bắn phá bề mặt bia với năng lượng lớn làm các nguyên tử kim loại trên bia bật ra thành các nguyên tử riêng lẻ bay lên lắng đọng lên đế. Từ trường do nam châm hình vòng xuyên đặt dưới bia có tác dụng làm cho các điện tử chuyển động xoáy trong “đường hầm đường sức”, làm tăng quá trình ion hoá khí Ar. Do đó làm tăng hiệu suất phún xạ. Khoảng cách giữa đế và bia có thể thay đổi từ $3 \div 25$ cm, mâm gá đế mẫu có thể quay với tốc độ 60 vòng/phút để sự lắng đọng diễn ra đồng đều. Các thông số liên quan đến quá trình phún xạ như áp suất Ar, tốc độ mọc màng, độ dày màng, nhiệt độ đế đều được chỉ thị bằng đồng hồ đo. Độ dày và tốc độ mọc màng được xác định dựa trên nguyên tắc dao động tinh thể thạch anh. Nhiệt độ đế được xác định bằng cặp nhiệt điện Đồng-Constantan và có thể được điều khiển từ nhiệt độ phòng tới 250°C bằng đèn Halogel.

Ngoài các chức năng trên, hệ phún xạ Auto 306 còn có ưu điểm nổi bật là với 2 đường cấp khí tạo plasma, máy có thể thực hiện phương pháp phún xạ phản ứng trong môi trường Ar có O_2 để tạo ra các oxit của các kim loại làm bia ngay trong quá trình phún xạ. Hơn nữa, với 2 nguồn phún xạ DC và RF, máy không chỉ phún xạ từng bia riêng biệt mà có khả năng thực hiện phương pháp đồng phún xạ. Tức là phún xạ 2 bia cùng một lúc ($\text{DC}+\text{RF}_1$ hoặc $\text{DC}+\text{RF}_2$) để tạo ra màng hợp kim 2 thành phần.

Trước đây, việc phún xạ để tạo các màng oxit kim loại phải tiến hành tạo màng kim loại rồi để nó ôxi hoá tự nhiên trong môi trường có O_2 . Điều này chỉ thuận lợi với những màng oxit có chiều dày rất mỏng. Khi cần thiết có độ dày lớn, màng kim loại phải được ủ nhiệt độ cao trong thời gian dài. Tuy nhiên, chất lượng màng oxit chế tạo bằng phương pháp này là không cao do sự ôxy hoá không hoàn toàn, do sự biến dạng về cấu trúc tinh thể gây nên ứng suất trong màng. Hơn nữa, việc chế tạo 1 cấu trúc màng đa lớp có chứa 1 lớp oxit theo phương pháp này khó thực hiện được.



Hình 29: Sơ đồ cấu tạo buồng chân không của máy phun xạ Edwards Auto 306

Để khắc phục những nhược điểm trên, người ta phải tiến hành phun xạ trên các bia ôxit có sẵn. Thực hiện theo phương pháp này sẽ chế tạo được các màng ôxit có chất lượng rất tốt. Tuy nhiên, việc tạo ra các bia ôxit kim loại là rất khó khăn và giá thành lại cao.

Phương pháp phun xạ phản ứng được chúng tôi sử dụng trên hệ phun xạ Auto 306 để tạo ra các màng ôxit kim loại nói chung khá thuận tiện và dễ dàng. Phương pháp này chỉ sử dụng các bia kim loại thuần túy nhưng quá trình phun xạ diễn ra trong môi trường hỗn hợp khí Ar và O₂. Các nguyên tử sau khi bứt ra khỏi bia sẽ phản ứng với khí O₂ tạo thành ôxit và lắng đọng lên đế.

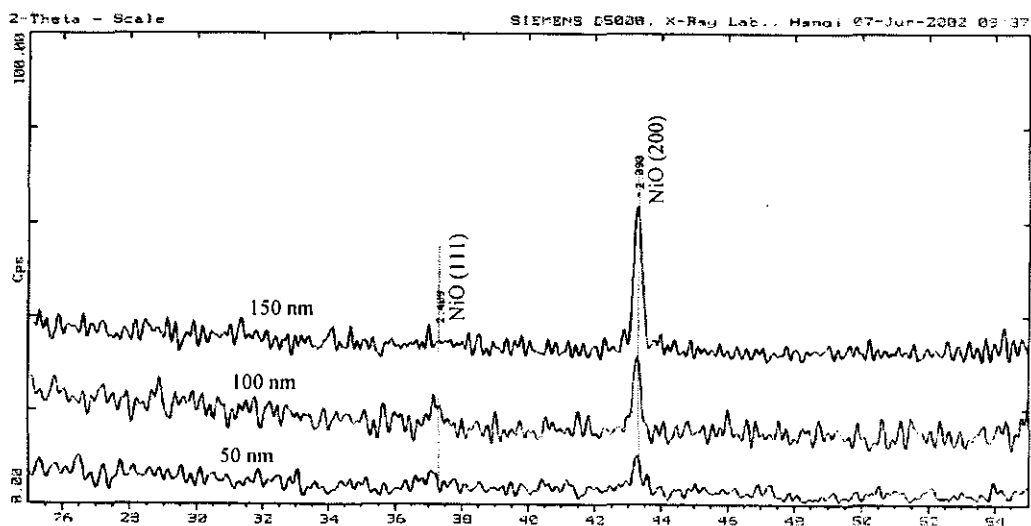
Tùy thuộc bản chất mỗi loại vật liệu mà tỷ phần trong hỗn hợp khí Ar và O₂ là khác nhau. Áp suất riêng phần của O₂ được điều chỉnh trong khoảng thích hợp sao cho có đủ lượng O₂ để tạo thành màng hoàn toàn là ôxit mà vẫn không gây ôxy hoá các thiết bị khác trong buồng chân không. Với những kim loại khó tạo thành ôxit, để được đốt nóng để phản ứng ôxy hoá xảy ra dễ dàng hơn. Ngoài ra, đối với những ôxit có cấu trúc phân tử phức tạp, kích thước

phân tử lớn thì khoảng cách giữa đế và bia được giảm xuống nhằm nâng cao hiệu suất lắng đọng tạo màng.

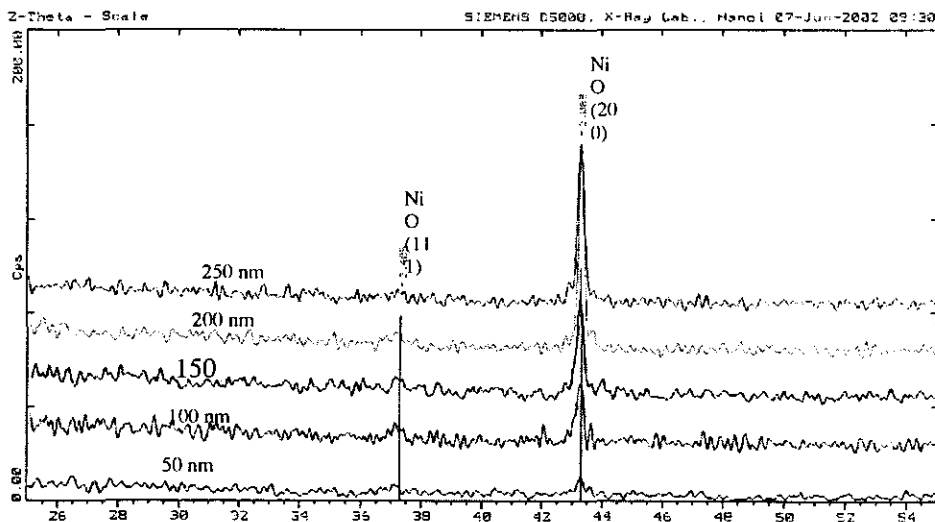
Dưới đây là một ví dụ chế tạo màng mỏng vật liệu phản sắt từ NiO theo phương pháp phún xạ phản ứng trên hệ phún xạ Auto 306. Các tham số công nghệ khi chế tạo như sau: Bia kim loại Ni được đặt trên nguồn DC. Chân không cơ sở là 3.10^{-5} mBar. Quá trình phún xạ diễn ra trong môi trường khí Ar và O₂ ở nhiệt độ phòng. Áp suất khí Ar trong suốt quá trình tạo màng là $1,2.10^{-2}$ mBar, tổng áp suất của khí Ar và O₂ là $1,5.10^{-2}$ mBar. Công suất của nguồn DC là 400W. Với các thông số như trên, tốc độ phún xạ dao động từ $7,7 \div 8,0$ nm/min. Đế được dùng trong quá trình tạo mẫu là Si tiêu chuẩn với 2 loại định hướng là Si (100) và Si (111). Đế được làm sạch bằng hoá chất rồi ăn mòn lớp SiO₂ tự nhiên theo qui trình công nghệ bán dẫn. Các mẫu được chế tạo có độ dày: 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm.

Phổ nhiễu xạ tia X của các màng NiO được chỉ ra trên hình 30a và 30b. Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu đã chế tạo, chúng ta thấy rằng chỉ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha NiO. Tất cả các màng đã chế tạo đều có đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 37.280^{\circ}$, 43.297° và 62.916° tương ứng với các vạch (111), (200), và (110) theo thẻ PDF số 22-1189 của tác giả Toussaint (Italia) công bố năm 1996. Điều đó khẳng định màng NiO đã được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng. Tất cả các mẫu màng đều là đơn pha NiO và không tồn tại pha kim loại Ni dư trong màng, và các màng NiO đều có kết tinh định hướng.

Ngoài việc chế tạo và nghiên cứu thành công màng NiO (kết quả đã được báo cáo tại các hội nghị IWONN'02), chúng tôi đã và đang tiếp tục nghiên cứu chế tạo các màng ôxit kim loại khác như TiO₂, ZnO, Al₂O₃, CoO...



Hình 30a: Phổ nhiễu xạ tia X của màng NiO có độ dày khác nhau trên đế Si (100)



Hình 30b: Phổ nhiễu xạ tia X của màng NiO có độ dày khác nhau trên đế Si (111)

3.2. Phương pháp đồng phún xạ chế tạo màng hợp kim

Trước đây, việc chế tạo màng hợp kim 2 thành phần phải thực hiện phún xạ trên bia hợp kim với thành phần định trước. Do đó, không thể thay đổi thành phần hợp kim trong màng với loại bia này. Một phương pháp khác là tạo bia dạng tổ hợp bằng cách ghép các miếng kim loại khác nhau. Việc khống chế thành phần hợp kim trong màng được thực hiện bằng cách thay đổi tỷ phần diện tích từng kim loại trên bia tổ hợp. Như vậy, mỗi lần muốn thay đổi thành phần màng thì lại phải làm lại bia. Việc làm này mang tính thủ công và khó điều chỉnh chính xác thành phần hợp kim như mong muốn.

Phương pháp đồng phún xạ mà chúng tôi sử dụng để tạo hợp kim tỏ ra rất thuận tiện cho việc thay đổi theo ý muốn thành phần hợp kim. Phương pháp này thực hiện phún xạ RF và DC đồng thời hai bia đơn kim loại. Việc khống chế thành phần trong màng thông qua việc thay đổi khống chế công suất phún xạ trên 2 bia. Mô hình lý thuyết và quy trình thực hiện công nghệ chế tạo màng hợp kim 2 thành phần bằng phương pháp đồng phún xạ có thể trình bày như sau:

Giả sử màng hợp kim có dạng A_xB_{1-x} . Trong đó A, B là các nguyên tố hoá học tương ứng với các bia kim loại A, B đặt trên các nguồn DC, RF và được phún xạ đồng thời; x là % khối lượng. Với 1 công suất nhất định của từng nguồn DC và RF, tốc độ mọc màng của từng kim loại là v_A và v_B (nm/min). Khối lượng từng kim loại lắng đọng lên đế là:

$$m_A = v_A \cdot D_A \cdot S_A \cdot t_A$$

$$m_B = v_B \cdot D_B \cdot S_B \cdot t_B$$

Trong đó: D là khối lượng riêng (g/cm^3).

S là diện tích đế (cm^2).

t là thời gian phún xạ (min).

Do sự phún xạ diễn ra đồng thời trong cùng 1 thời gian lên cùng 1 diện tích đế nên $t_A = t_B = t$ và $S_A = S_B = S$.

Từ đó rút ra:

$$\begin{aligned}\frac{m_A}{m_B} &= \frac{x}{1-x} = \frac{v_A \cdot D_A \cdot S \cdot t}{v_B \cdot D_B \cdot S \cdot t} = \frac{v_A \cdot D_A}{v_B \cdot D_B} \\ \Rightarrow \frac{x}{1-x} &= \frac{v_A \cdot D_A}{v_B \cdot D_B} \Rightarrow x = \frac{v_A \cdot D_A}{v_A \cdot D_A + v_B \cdot D_B} \\ \Rightarrow x &= \frac{1}{1 + \frac{v_B \cdot D_B}{v_A \cdot D_A}}\end{aligned}$$

Có thể thấy rằng, thành phần hợp kim trong màng chỉ phụ thuộc vào tốc độ lắng đọng từng kim loại. Như vậy, bằng việc khảo sát riêng rẽ sự phụ thuộc tốc độ mọc màng của mỗi kim loại vào công suất phún xạ, ta sẽ lựa chọn được công suất thích hợp cho mỗi nguồn để thu được màng có thành phần mong muốn.

Việc thay đổi thành phần hợp kim trong màng mỏng được thực hiện thông qua việc thay đổi công suất phún xạ trên mỗi nguồn theo tính toán từ trước. Công việc này hoàn toàn đơn giản và dễ dàng thực hiện nếu ta khảo sát chính xác đường phụ thuộc tốc độ mọc màng vào công suất phún xạ trong một điều kiện phún xạ cố định.

Dựa trên cơ sở lý thuyết đã nêu, chúng tôi đã tiến hành chế tạo một số màng hợp kim, ví dụ như màng hợp kim permalloy NiFe với thành phần khối lượng Ni là 81% và Fe là 19%). Cụ thể theo các bước như sau:

a. Khảo sát sự phụ thuộc của tốc độ mọc màng vào công suất phún xạ

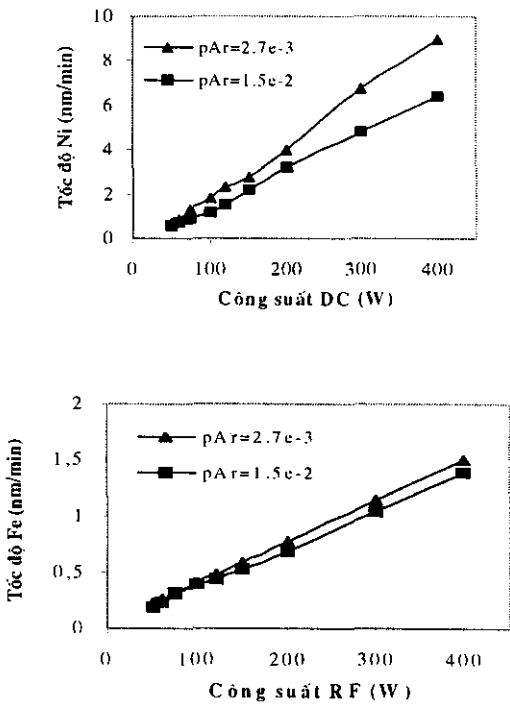
Như đã trình bày ở trên, theo phương pháp này, việc khống chế thành phần hợp kim trong màng mỏng được tiến hành thông qua việc điều chỉnh hợp lý tốc độ lắng đọng của từng kim loại lên đế bằng sự thay đổi công suất phún xạ mỗi nguồn. Như vậy, khảo sát sự phụ thuộc của tốc độ phún xạ từng kim loại riêng lẻ vào công suất phún xạ là công việc rất quan trọng và cần thiết, nó sẽ quyết định tính chính xác của phương pháp này.

Các bìa Ni (đặt trên nguồn DC) và Fe (đặt trên nguồn RF) đã được khảo sát ở cùng một điều kiện áp suất Ar là $1,5 \cdot 10^{-2}$ mBar và $2,7 \cdot 10^{-3}$ mBar. Số liệu đã khảo sát đối với 2 bìa Ni và Fe được trình bày trong bảng 5

Bảng 5: Kết quả khảo sát tốc độ phun xạ phụ thuộc vào công suất phun xạ

Công suất (W)	Tốc độ của Ni (nm/min)		Tốc độ của Fe (nm/min)	
	$P_{Ar}=2,7.10^{-3}$	$P_{Ar}=1,5.10^{-2}$	$P_{Ar}=2,7.10^{-3}$	$P_{Ar}=1,5.10^{-2}$
50	0,7	0,6	0,24	0,19
60	0,9	0,7	0,26	0,23
75	1,3	0,9	0,31	0,32
100	1,8	1,2	0,41	0,40
120	2,3	1,5	0,48	0,44
150	2,8	2,2	0,59	0,52
200	4,0	3,2	0,77	0,69
300	6,8	4,8	1,14	1,04
400	9,0	6,4	1,50	1,38

Sự thay đổi tốc độ mọc màng của Ni và Fe theo công suất phun xạ được thể hiện trên hình 31.



Hình 31: Sự phụ thuộc tốc độ mọc màng Ni (phun xạ bằng DC) và Fe (phun xạ bằng RF) theo công suất

Quan sát đồ thị có thể thấy rằng tốc độ mọc màng là một hàm phụ thuộc tuyến tính vào công suất phún xạ. Tốc độ của Ni lớn hơn rất nhiều so với tốc độ của Fe. Điều này có thể do bản chất của các bia khác nhau. Ngoài ra, tốc độ mọc màng cũng phụ thuộc vào áp suất Ar. Khi áp suất Ar tăng lên thì tốc độ phún xạ giảm xuống. Tốc độ của Ni thay đổi khá mạnh ở vùng công suất phún xạ lớn, trong khi tốc độ của Fe chỉ thay đổi rất nhỏ khi thay đổi áp suất khí Ar. Như vậy, khi tiến hành phún xạ ở vùng công suất thấp (< 200 W) thì sẽ giảm được sai số của tốc độ do sự thay đổi áp suất khí Ar.

b. Tính toán thành phần Ni và Fe

Sau khi có bảng số liệu về tốc độ phún xạ, thành phần từng kim loại được tính toán theo mô hình lý thuyết. Thành phần khối lượng Ni trong màng NiFe phụ thuộc vào tốc độ phún xạ theo công thức:

$$\%Ni = \frac{100}{1 + \frac{v_{Fe} \cdot D_{Fe}}{v_{Ni} \cdot D_{Ni}}} (\%)$$

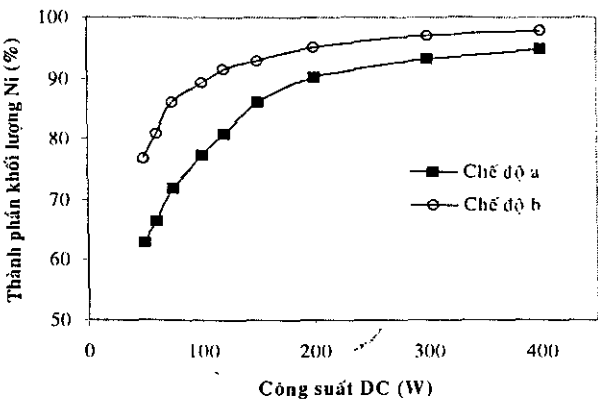
Chúng tôi chọn 2 chế độ phún xạ:

- a. Áp suất Ar là $1,5 \cdot 10^{-2}$ mBar, công suất nguồn RF (cho bia Fe) là 100 W (v_{Fe} = 0,4 nm/min).
- b. Áp suất Ar là $2,7 \cdot 10^{-3}$ mBar, công suất nguồn RF (cho bia Fe) là 50 W (v_{Fe} = 0,24 nm/min).

Bảng 6: Giá trị tính toán lý thuyết thành phần màng hợp kim tại các công suất phún xạ

Công suất DC _{Ni} (W)	%Ni theo chế độ a	%Ni theo chế độ b
50	63,0	76,8
60	66,5	81,0
75	71,8	86,0
100	77,3	89,5
120	81,0	91,6
150	86,2	93,0
200	90,1	95,0
300	93,2	97,0
400	94,8	97,7

Thay các giá trị $D_{Fe} = 7,86 \text{ g/cm}^3$, $D_{Ni} = 8,91 \text{ g/cm}^3$ và bộ giá trị tốc độ phún xạ của bìa Ni (bằng nguồn DC) ở áp suất Ar tương ứng và ở các công suất khác nhau, ta thu được bảng giá trị phụ thuộc thành phần khối lượng Ni vào công suất phún xạ DC khi công suất RF giữ không đổi.



Hình 32: Sự phụ thuộc theo lý thuyết của thành phần khối lượng Ni theo công suất nguồn DC

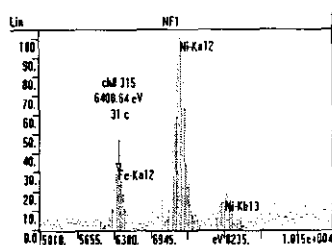
Hình 32 thể hiện sự thay đổi của thành phần khối lượng Ni theo công suất phún xạ. Như vậy, dựa vào đồ thị này và bảng số liệu trên, ta có thể lựa chọn được công suất phún xạ phù hợp để thu được màng hợp kim có thành phần khối lượng Ni chính xác trong khoảng 63% ÷ 100%. Ví dụ với màng hợp kim pecmaloy $Ni_{81}Fe_{19}$, theo mô hình lý thuyết thì phải phún xạ với công suất $DC_{Ni} = 120 \text{ W}$ theo chế độ a hoặc $DC_{Ni} = 60 \text{ W}$ theo chế độ b.

c. Chế tạo và xác định thành phần màng hợp kim NiFe

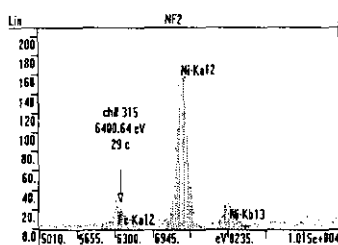
Quá trình phún xạ đã được thực hiện với mục đích chế tạo ra các màng $Ni_{81}Fe_{19}$ và $Ni_{90}Fe_{10}$. Các tham số công nghệ được lựa chọn từ mô hình lý thuyết, cụ thể trình bày trong bảng 7.

Bảng 7: Các mẫu NiFe đã chế tạo theo các chế độ công nghệ

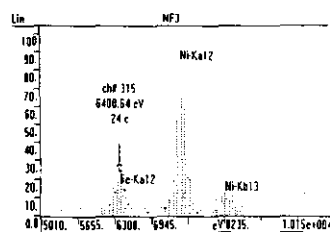
Tên mẫu	Áp suất Ar (mBar)	Công suất RF _{Fe} (W)	Công suất DC _{Ni} (W)
NF1 ($Ni_{81}Fe_{19}$)	$1,5.10^{-2}$	100	120
NF2 ($Ni_{90}Fe_{10}$)	$1,5.10^{-2}$	100	200
NF3 ($Ni_{81}Fe_{19}$)	$2,7.10^{-3}$	50	60



Hình 33a: Phổ HQTX của mẫu NF1



Hình 33b: Phổ HQTX của mẫu NF2



Hình 33c: Phổ HQTX của mẫu NF3

Các mẫu được chế tạo trên các đế thuỷ tinh hình tròn cùng kích thước với đường kính là 2 cm gắn trên mâm gá để mẫu quay và ở nhiệt độ phòng. Phổ huỳnh quang tia X của các mẫu này được trình bày trên các hình 33a, 33b và 33c.

Các mẫu được chế tạo trên các đế thuỷ tinh hình tròn cùng kích thước với đường kính là 2 cm gắn trên mâm gá để mẫu quay và ở nhiệt độ phòng. Phổ huỳnh quang tia X của các mẫu này được trình bày trên các hình 33a, 33b và 33c.

Bảng 8: Hàm lượng Ni và Fe trong các mẫu và đế thuỷ tinh

Tên mẫu	Hàm lượng Ni (ppm)	Hàm lượng Fe (ppm)
NF1	4467,2	1507,6
NF2	7142,5	1175,4
NF3	3882,6	1507,7
Đế thuỷ tinh	0	413,0

Hàm lượng các nguyên tố có trong các mẫu và trong đế thuỷ tinh được trình bày trong bảng 8.

Do trong đế thuỷ tinh có chứa Fe nên hàm lượng thực tế của Fe trong màng bằng hàm lượng đo được trừ đi hàm lượng có trong đế. Bằng cách đối trừ, thành phần Ni và Fe theo % nguyên tử và % khối lượng đã được tính toán và trình bày trong bảng 9.

Bảng 9: Thành phần hoá học của Ni và Fe trong các mẫu

Tên mẫu	%Nguyên tử Ni	%Nguyên tử Fe	%Khối lượng Ni	%Khối lượng Fe	%Khối lượng Ni mong muốn
NF1	80,3	19,7	81,1	18,9	81
NF2	90,4	9,6	90,8	9,2	90
NF3	81,1	18,9	81,8	18,2	81

Như vậy hợp kim đã chế tạo có thành phần rất gần so với thành phần mong muốn khi tính toán từ trước. Sai số của thành phần khối lượng Ni so với lý thuyết rất nhỏ (<1%). Điều đó khẳng định tính đúng đắn của mô hình phương pháp đồng phún xạ. Bằng quy trình công nghệ trên chúng tôi đã chế tạo thành công màng permalloy $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, màng phản sắt từ NiO_x làm lớp ghim từ cho hệ màng hai lớp. Đã quan sát thấy hiệu ứng trường hiệu dịch của cấu trúc valve-spin NiO/NiFe. Thông qua những nghiên cứu trên một luận án tốt nghiệp đại học, và một luận án thạc sĩ chuyên ngành vật lý và vật liệu đã được hoàn thành. Đã trình bày hai báo cáo tại hai hội nghị Quốc tế về vật liệu nano, các báo cáo đã được hoàn thiện và đăng trong các kỷ yếu hội nghị xuất bản bằng tiếng anh *. Những kết quả bước đầu thu được khẳng định khả năng thực hiện chế tạo màng đa lớp đa thành phần bằng kỹ thuật phún xạ trong chân không.

C. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Sau hai năm thực hiện, tập thể thực hiện đề tài đã hoàn thành các nhiệm vụ đã đăng ký.

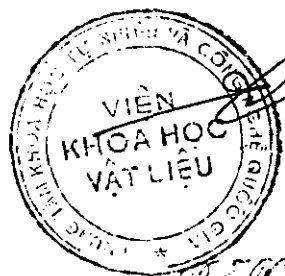
1. Đã phát triển một số kỹ thuật chế tạo vật liệu bán dẫn và từ nano dưới dạng ống, màng và hạt. Hầu hết các kỹ thuật này đều thực hiện ở trong nước: kỹ thuật phún xạ catốt, kỹ thuật ăn mòn điện hoá, kỹ thuật sol-gel. Kỹ thuật phun băng... Hai kỹ thuật hiện đại: MBE và cấy ion, do thiết bị quá đắt, phải thực hiện ở nước ngoài trong khuôn khổ chương trình về công nghệ nano hợp tác nước ngoài (Pháp và Nhật).
2. Sáu hệ thiết bị đã được lắp đặt và đưa vào vận hành tốt: CAT-CVD, CVD, Sol-gel, Phún xạ catốt, Phun băng nguội nhanh trong khí bảo vệ, Đúc hợp kim trong lò hồ quang. 10 loại mẫu vật liệu nano đã được chế tạo ở phòng thí nghiệm để nghiên cứu cấu trúc và các tính chất quang học, từ tính: Si líc xếp bảo vệ bề mặt bằng D_2 ; Màng silic cấu trúc nano; Nano tinh thể silic trong thạch anh chế tạo bằng phương pháp cấy ion; Nano silica xếp; Chấm lượng tử Ge/Si; Ống nano cacbon; Màng kim cương có cấu trúc nano; Màng hợp kim từ tính nguội nhanh có cấu trúc nano Nd-Fe-Al, $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}\text{B}_5$; Hợp kim từ tính $\text{Nd}_{50}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$; Các màng từ tính oxit kim loại TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CoO ...; Màng hợp kim từ tính NiFe.
3. Bên cạnh kinh phí của đề tài do Trung tâm cấp trong hai năm 2001-2002, đề tài còn được sự hỗ trợ kinh phí của chương trình nghiên cứu cơ bản, hai chương trình hợp tác quốc tế trọng điểm về công nghệ nano (với Pháp) và các quỹ nghiên cứu khoa học đào tạo của Nhật (Đại học Osaka, Đại học Tohoku), tập thể thực hiện đề tài đã tiến hành nhiều nghiên cứu thực nghiệm về cấu trúc, tính chất của các vật liệu trên và đã thu được nhiều kết quả khoa học có giá trị, được đăng trong các tạp chí khoa học quốc tế (Physical Review B, Physica B, Thin Solid Films, Physica Status Solidi), Japanese Journal Appl. Physics (Letters), ..., được báo cáo ở nhiều hội nghị khoa học quốc tế (Pháp, Nhật, Hàn Quốc, Mỹ, Đức) và trong nước.

4. Cùng với các kết quả công bố trên, công tác đào tạo cán bộ về công nghệ nano, một công nghệ rất mới và rất có triển vọng hiện nay, được tăng cường, đặc biệt là các cán bộ khoa học trẻ. 7 luận án tiến sĩ đã và đang hoàn thành, trong đó 4 đã bảo vệ thành công.
5. Kiến nghị: Trên cơ sở các kết quả đã đạt được, chúng tôi mong được các chương trình cấp Nhà nước và Trung tâm KHTN&CNQG tiếp tục ủng hộ hướng nghiên cứu mới mẻ này và có nhiều triển vọng này về cả hai phương diện: nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng. Những đầu tư ban đầu trong những năm qua là vô cùng quý giá và thực sự cần thiết, tạo điều kiện thuận lợi cho một tập thể đông đảo cán bộ khoa học của Viện tham gia đặt nền móng cho một lĩnh vực nghiên cứu khoa học và công nghệ mới: Khoa học và Công nghệ nano. Tuy nhiên trong thời gian tới để có thể đạt được những kết quả nghiên cứu tốt và có hiệu quả cao, chúng tôi đề nghị:
 - a. Cần xây dựng chương trình cấp nhà nước với nguồn kinh phí lớn cho việc phát triển nghiên cứu và đào tạo về Khoa học và Công nghệ nano ở Việt nam, trong đó Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ quốc gia phải là một trong những đơn vị đi tiên phong trong lĩnh vực nghiên cứu này;
 - b. Trong khi chờ đợi quyết định của nhà nước về việc thiết lập chương trình này, trước mắt Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia cần xem xét chọn lựa một hai đề tài nghiên cứu có nội dung hẹp hơn, có triển vọng sớm đạt kết quả tốt nhất để tiếp tục đầu tư. Cá nhân tôi, với tư cách là chủ nhiệm đề tài này xin đề nghị một hai nội dung cần tập trung đầu tư để thể thực hiện trong những năm tới như sau:
 - *Nghiên cứu công nghệ chế tạo màng mỏng giả kim cương và ống nano cacbon bằng phương pháp lắng đọng hoá học (CVD) và phương pháp lắng đọng hoá học kết hợp sóng micromét (MWCVD).*
 - *Nghiên cứu công nghệ chế tạo màng mỏng từ da lớp có cấu trúc nano bằng phương pháp phun xạ và bốc bay bằng lade.*
 - *Các nội dung nghiên cứu khác đã thực hiện trong thời gian qua để nghị tiếp tục thực hiện trong khuôn khổ các đề tài nghiên cứu cơ bản.*

Lời cảm ơn:

Những kết quả nghiên cứu trình bày ở trên là của một tập thể nghiên cứu đồng đạo các cán bộ nghiên cứu của Viện Khoa học Vật liệu. Đề tài nghiên cứu đã được sự hỗ trợ kinh phí của Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia Việt nam, của Trung tâm nghiên cứu Khoa học Pháp, Chương trình SIDA về Vật liệu đất hiếm của Thụy Điển. Không có sự hỗ trợ quý giá này chúng tôi không thể có được những kết quả nghiên cứu trên. Trong quá trình thực hiện, tập thể thực hiện đề tài đã được sự quản lý và hỗ trợ tích cực của Viện Khoa học Vật liệu. Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

XÁC NHẬN CỦA LÃNH ĐẠO VIỆN KHV
PHÓ VIỆN TRƯỞNG



Đỗ Quốc Thành

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

Phan Hồng Khôi

GS. TS PHAN HỒNG KHÔI

XÁC NHẬN CỦA TRUNG TÂM KHTN & CNQG

GIẢI TRÌNH SỬ DỤNG KINH PHÍ 2001-2002

1. KINH PHÍ PHÂN CHO CÁC NHIỆM VỤ ĐƯỢC GIAO: Năm 2001

Số TT	Người sử dụng	Nhiệm vụ được giao	Tổng kinh phí được cấp (Tr. đ)	Cấp TT (Tr. đ.)
1	Lê văn Hồng	Triển khai công nghệ chế tạo màng mỏng từ bằng phương pháp phún xạ catôt	40	20
2	Nguyễn X. Phúc	Vật liệu từ nanô	30	30
3	Lê T. T. Tuyên	Xây dựng CN CAT-CVD	40	20
4	Phan Hồng Khôi	Vật liệu bán dẫn nanô	30	30
	Tổng cộng		140	100

Năm 2002

Số TT	Người sử dụng	Nhiệm vụ	Tổng kinh phí được cấp (Tr. đ)	Cấp TT (Tr. đ.)
1	Nguyễn X. Phúc Lê Văn Hồng	Vật liệu từ nanô	70	70
2	Phan Hồng Khôi	Vật liệu bán dẫn nanô	60	60
3	Phạm T. Nga	Silica xốp nanô	20	20
	Tổng cộng			150

2. GIẢI TRÌNH PHẦN KINH PHÍ THUỘC CẤP TRUNG TÂM ĐÃ SỬ DỤNG:

KINH PHÍ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI TRONG NĂM 2001

Chủ nhiệm đề tài: Lê Thị Trọng Tuyên

Kinh phí được duyệt: 20.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	110	658.000
2	114	8.116.000
3	117	9.228.100
4	119	998.000
5	134	998.000
Tổng cộng:		≅ 20.000.000

Chủ nhiệm đề tài: Nguyễn Xuân Phúc

Kinh phí được duyệt: 30.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	110	1.013.000
2	114	9.336.000
3	117	10.903.324
4	134	9.500.000
Tổng cộng:		≅ 29.752.324

Chủ nhiệm đề tài: Lê Văn Hồng

Kinh phí được duyệt: 20.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	110	180.000
2	114	3.000.000
3	117	4.000.000
4	134	3.820.000
5	145	9.060.000
Tổng cộng:		≅ 20.000.000

Chủ nhiệm đề tài: Phan Hồng Khôi

Kinh phí được duyệt: 30.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	110	546.000
2	114	2.319.427
3	117	13.452.074
4	134	14.300.000
Tổng cộng:		≅ 30.000.000

KINH PHÍ ĐỂ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI TRONG NĂM 2002

Chủ nhiệm đề tài: Phạm Thu Nga

Kinh phí được duyệt: 20.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	110	3.000.000
2	114	7.000.000
4	119	5.000.000
5	134	5.000.000
Tổng cộng:		20.000.000

Chủ nhiệm đề tài: Nguyễn Xuân Phúc + Lê Văn Hồng

Kinh phí được duyệt: 70.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	114	28.000.000
2	134	13.043.482
3	119	26.813.928
Tổng cộng:		67.853.826

Chủ nhiệm đề tài: Phan Hồng Khôi

Kinh phí được duyệt: 60.000.000

Số thứ tự	Mục chi	Kinh phí đã quyết toán
1	114	16.000.000
2	117	2.000.000
3	119	4.999.996
4	134	10.000.000
5	145	27.000.000
Tổng cộng:		≅ 60.000.000

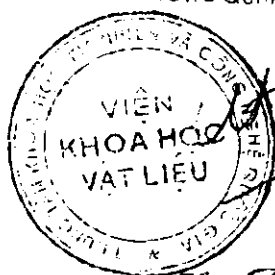
Xác nhận của kế toán Viện KHV L

Chủ nhiệm đề tài


Nguyễn Thị Dài


GS TS Phan Hồng Khôi

XÁC NHẬN CỦA LÃNH ĐẠO VIỆN KHV L
TRƯỞNG PHÒNG QUẢN LÝ TỔNG HỢP




Lê Thị Thanh

PHỤ LỤC

PHẦN 1: KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ NANÔ: NHỮNG CON ĐƯỜNG PHÁT TRIỂN

Phan Hồng Khôi, Viện Khoa học Vật liệu, TTKHTN&CNQG

Giữa hai Thế kỷ, nhiều nhà hoạch định chính sách trên thế giới, kể cả Tổng thống của một số cường quốc công nghiệp đã quan tâm và thúc đẩy việc phát triển Công nghệ Nanô (CNNN). Nhiều chính phủ, nhiều tập đoàn kinh tế quốc gia và xuyên quốc gia đã đầu tư cho CNNN. Nhiều sản phẩm của CNNN đã xuất hiện và đang được sử dụng. Nhiều công trình khoa học, nhiều bằng phát minh và sáng chế về CNNN đã được công bố. Ở Việt nam, nhiều nhà khoa học đã tiếp cận với CNNN trên cả hai bình diện: lý thuyết và thực nghiệm. Đây là áp lực để chúng ta thử tìm hiểu xem CNNN là gì và công nghệ đó, hôm nay hoặc ngày mai cho chúng ta cái gì? Công nghệ đó là hiện thực hay ước mơ? và một điều quan trọng nữa là, tại các trường Đại học, các Viện nghiên cứu khoa học, chúng ta cần làm gì để tiếp cận với CNNN?

Trước hết chúng ta tìm hiểu khái niệm về KH&CNNN và tiến tới một định nghĩa về khoa học và công nghệ này.

1. Khái niệm về khoa học và công nghệ nanô

Khoa học và Công nghệ Nanô (KH&CNNN) là một lĩnh vực KH&CN mới, hiện đại và liên ngành, có thể hiểu dưới các góc độ chuyên môn khác nhau. Các nhà chuyên môn đã cố gắng đưa ra nhiều cách diễn đạt ngắn và xúc tích, gần với một định nghĩa: *KH&CNNN, hiểu một cách tổng quát là khoa học và công nghệ nhằm tạo ra các vật liệu, linh kiện và hệ thống có các tính chất mới, nổi trội nhờ vào kích thước nanômét, đồng thời điều khiển được các tính chất và chức năng của chúng ở kích thước nanô*. Nhiều định nghĩa khác về KH&CNNN cũng thể hiện nội dung đó.

Như vậy KH&CNNN là KH&CN của những kích thước nhỏ, bao gồm vật liệu, linh kiện, thiết bị hoặc hệ thống, KH&CNNN bao gồm nhiều vấn đề của Vật lý, Hoá học, Toán học, Y-Sinh học và các ngành khoa học công nghệ khác. Dưới đây bản chất và thực trạng của KH&CNNN sẽ được trình bày một cách tóm tắt.

Nhân tố trung tâm của KH&CNNN là kích thước:

Khi kích thước giảm tới mức nanô mét (10^{-9} m), các hiệu ứng lượng tử xuất hiện, nhờ vậy có thể thay đổi các đặc trưng của vật liệu như màu sắc, nhiệt độ nóng chảy, các tính chất nhiệt, từ, điện, quang mà không cần thay đổi thành phần hoá học. Điều đó dẫn tới xuất hiện các tính chất mới, các sản phẩm mới không hề có trước kia. Khi kích thước giảm, tỷ số giữa bề mặt và thể tích tăng mạnh, hiệu ứng bề mặt chiếm ưu thế là điều kiện lý tưởng cho các vật liệu tổ hợp nanô (nanocomposite), các tương tác hoá học, xúc tác, các vật liệu dự trữ năng lượng, tăng khả năng hoạt hoá của các thuốc chữa bệnh

Khi hiệu suất làm việc của các vật liệu cao thì lượng vật liệu sử dụng nhỏ, lượng chất thải ít đi.

Các linh kiện và hệ thống cơ - quang - điện tử nano rất nhỏ, *mật độ linh kiện cao, quãng đường hoạt động của điện tử nhỏ, tốc độ nhanh hơn và năng lượng tiêu hao ít hơn*. Vì vậy KH&CNNN cũng là KH&CN thân thiện với môi trường.

Cấu trúc kích thước nano là đặc điểm của cấu trúc sinh học, hơn thế nữa các cơ thể sống xây dựng cấu trúc này bằng phương pháp tự lắp ghép. Các thông tin, tín hiệu cho quá trình lắp ghép nằm trên bề mặt các cấu tử nano. Các sản phẩm của CNNN với mật độ cao, gần với cấu trúc sinh học, vì vậy sự kết hợp giữa Công nghệ Sinh học và Công nghệ Nano tạo ra các nội dung mới cho khoa học công nghệ, đây là *Sinh học Nano*.

Tóm lại, vật liệu nano với kích thước dưới nano tới vài chục nano mét có các tính chất *khác hẳn với từng nguyên tử riêng biệt* và đồng thời cũng khác so với *vật liệu khối*. Như vậy có thể đưa ra thêm một "*chiều*" nữa cho bảng tuần hoàn các nguyên tố: đó là số lượng nguyên tử N trong cấu trúc vật chất. Rất nhiều các tính chất như cơ học, điện, từ học, quang học, hoá học thay đổi đột biến khi số lượng nguyên tử N hạn chế trong phạm vi vài trăm, thậm chí vài nghìn nguyên tử. Như vậy, ngoài nguyên tử A và số điện tử hoá trị n , *số N trở thành một đại lượng qui định tính chất của vật chất*.

KH&CNNN hình thành trong quá trình tích lũy các thành tựu khoa học công nghệ: Kỹ thuật đầu dò quét nano mà điển hình là hiển vi lực nguyên tử (AFM), hiển vi tunen (STM), hiển vi quang học trường gần (NOM), các kỹ thuật khắc điện tử, các vật liệu nano xuất hiện vào cuối những năm 80...là *những tiền đề quan trọng* để hôm nay, giữa hai Thế kỷ, người ta có thể mạnh dạn nói về một ngành khoa học và công nghệ mới, hiện đại với *những tính chất và chức năng chưa từng có, đa và liên ngành và thống nhất bằng kích thước nano mét*. Chính tính hiện đại với các tính chất mới và tính đa ngành làm cho công nghệ nano được coi là một bước ngoặt trong sự phát triển khoa học công nghệ hàng đầu của Thế kỷ 21 này.

2. Nội dung của Khoa học và Công nghệ Nano:

Thực trạng có được hiện nay cho thấy Khoa học và Công nghệ Nano bao gồm các lĩnh vực sau:

a. *Lý thuyết và mô phỏng*: Đây là hai công cụ nhằm dự đoán, chỉ ra các tính chất và thiết kế các loại vật liệu và linh kiện nano.

b. *Vật liệu nano - các tính chất và công nghệ chế tạo*: Đây là một tập hợp hết sức đa dạng các loại vật liệu kích thước nano và có các tính chất mới do hiệu ứng kích thước quy định. Đây là các vật liệu vô cơ hoặc hữu cơ, tinh thể hoặc polyme, kim loại hoặc ôxit, đơn pha hoặc đa pha. Chúng có các tính chất và khả năng ứng dụng hết sức đa dạng, khó liệt kê hết được mà chỉ có thể đưa ra vài ví dụ như cacbon 60, ống nano cacbon (CNT) vừa có tính chất cơ học siêu bền, vừa có các tính chất dẫn điện, dẫn quang; các chấm lượng tử (QDs) là một bộ phận cấu thành của transito đơn điện tử; các đầu dò nano (nanôtip);

Các sợi lượng tử dùng để dẫn các nguyên tử; thuốc viên nano có khả năng hấp thụ vào cơ thể cao hơn nhiều so với thuốc viên hiện nay... Các vật liệu này được chế tạo bằng các phương pháp vật lý, hoá học và sinh học, được phân chia thành hai nhóm công nghệ chính là Trên- Xuống (Top-Down) và Dưới-Lên (Bottom-Up).

c. Linh kiện và thiết bị micro-nano: Vật liệu nano có thể dùng trực tiếp như chất xúc tác, chất hấp thụ và cũng có thể là một phần cấu thành trong các linh kiện điện tử, quang tử như transito đơn điện tử (SET) chế tạo trên cơ sở chấm lượng tử (QDs), lưu trữ thông tin trên cơ sở hiệu ứng từ trở khổng lồ (GMR).

d. Các phương tiện để chế tạo và quan sát cấu trúc nano: Việc chế tạo ra các linh kiện nano đòi hỏi nhiều công cụ tinh vi. Một ví dụ điển hình của công cụ nano (Nano manipulation) là hiển vi quang học trường gần (NOM) có độ phân giải nano do loại trừ được hiệu ứng giao thoa và có khả năng phân cực các nguyên tử và đã trở thành một công cụ dùng để quan sát cấu trúc nano, đồng thời dùng để dẫn các nguyên tử trong quá trình cấy ghép nguyên tử cũng như dùng để thực hiện khắc với độ phân giải nano. Kỹ thuật khắc nano không dùng ánh sáng (nano Lithography) cũng là một công cụ không thể thiếu để chế tạo các linh kiện điện tử - quang tử nano, các hệ điện tử - quang - cơ nano (NEMS). Các công cụ quét đầu dò nano (SPM) dựa trên các hiệu ứng lực, từ, điện, nhiệt, quang, hoá là những công cụ cho phép quan sát và hiểu biết ở qui mô dưới nano không chỉ hình thái vật chất mà còn thành phần, nhiệt độ, các quá trình vật lý - hoá học - hoá sinh xảy ra trong các tế bào hoặc trong các chấm lượng tử.

Thành tựu của các lĩnh vực trên dẫn đến việc hình thành *các công nghệ* cụ thể mà hiện tại đang được tập trung nghiên cứu và ứng dụng nhằm thu nhỏ hơn nữa kích thước và tạo ra các chức năng mới, đột biến cho các loại vật liệu và các thiết bị, hệ thiết bị điện tử - quang - cơ như: Điện tử nano, Sensor nano, Kỹ thuật vi cơ (Nano-Electronics, Nano-Sensor, MEMS, NEMS); Quang tử nano và kỹ thuật truyền thông (Nano-Photonics); CNNN còn tìm được nhiều ứng dụng rất có hiệu quả trong công nghệ hoá học, công nghệ năng lượng, công nghệ sinh học (Nano-Biotechnology), công nghệ xử lý môi trường.

3. Thực trạng và các chính sách đầu tư cho KH&CNNN hiện nay ở trên thế giới

KH&CNNN đã và đang được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như trong Công nghiệp Điện tử - Quang điện tử (Transito đơn điện tử, lade chấm lượng tử, các bộ vi xử lý tốc độ siêu nhanh, các bộ hiển thị và các sensor có cấu trúc nano,...); trong Công nghiệp hoá học (xúc tác, chất màu, kỹ thuật in, ...); trong Công nghệ năng lượng (Vật liệu tích trữ năng lượng, pin Hydro, Pin Li, pin mặt trời Gratzel,...); Trong Y- Sinh học (thuốc chữa bệnh nano, mô nhân tạo, các phương tiện chẩn đoán, điều trị và quan sát các quá trình sinh hoá qui mô tế bào,...); Trong Hàng không - Vũ trụ - Quân sự (vật liệu siêu bền, siêu nhẹ, chịu nhiệt, chịu bức xạ, sensor nhạy khí, sensor sinh học, pin năng lượng,...); trong Công nghệ xử lý môi trường (vật liệu khử độc, vật liệu nano xấp dùng để lọc nước, lọc bụi, giảm chất thải công nghiệp và giảm tiêu hao năng lượng). Một số ví dụ về thị trường thế giới về vật liệu xem trên bảng 1.

Bảng 1: Thị trường thế giới về vật liệu nano: (triệu USD)

Năm	1996	2001
Gồm	5.912	8.811
Chất bọc phủ	2.103	8.811
Chất màu, chất nhuộm	568	1.137
Năng lượng mặt trời	454	795
Mỹ phẩm dùng cho da chống rám nắng	227	284
Polyme và composit	-	1.023
Tổng cộng	9.266	20.864

Nhiều sản phẩm của CNNN dưới dạng vật liệu, linh kiện có các chức năng mới đã và đang được ứng dụng và mang lại hiệu quả kinh tế cao. Chỉ riêng bộ nhớ từ trở khổng lồ (GMR) đã được dùng thay thế các đĩa cứng truyền thống đã mang lợi nhuận nhiều chục tỉ đôla Mỹ trong vài năm gần đây. Chất xúc tác Zeolite ZSM-5 được dùng rộng rãi trong công nghệ hoá dầu, vật liệu xốp nano MCM-41 dùng trong công nghệ xử lý môi trường cũng đã mang lại lợi ích kinh tế lớn không kém.

Riêng trong lĩnh vực quốc phòng, KH&CNNN cũng đã và sẽ tìm thấy những ứng dụng hết sức đa dạng. Từ những quân trang gần như không thể xuyên thủng đến các màn hình phẳng cho tới các loại băng chống vi trùng. Các vật liệu nano đã thâm nhập khắp nơi. *“Hãy thử hình dung tác động tâm lý lên tinh thần đối phương sẽ kinh khủng tới mức nào nếu như một đơn vị tác chiến có thể chống được đạn bằng những chiến bào nhẹ như lông và có thể nhảy qua một bức tường cao tới 6m nhờ năng lượng đã được tích trữ ở đáy giấy”* - đó là lời của Thomas L. Magnanti, giáo sư thuộc Viện Công nghệ Massachusetts (MIT – Hoa Kỳ) mô tả những tính năng kỳ diệu của các vật liệu nano.

Thực tế quân đội Mỹ vừa mới rót thêm 50 triệu USD cho MIT – một trong những trường đại học hàng đầu của Mỹ để thành lập một viện nghiên cứu mới chuyên nghiên cứu các công nghệ nano dùng cho người lính. Nhiệm vụ: trong vòng 5 năm tới, phải tạo ra được trang bị cho người lính có tính chất cách mạng. Những mục tiêu cụ thể: nguy trang, chống đạn, phát hiện kịp thời và bảo vệ chống lại những cuộc tấn công bằng vũ khí hoá học, sinh học. Tất cả chỉ với một trang bị nặng 2 kg thay vì 6 kg hiện nay.

Bí quyết nào làm nên sự kỳ diệu đó? Đó là nhờ các vật liệu nano. Những vật liệu này có đủ các loại, kim loại, hữu cơ, hay composit, nhưng chúng đều có một điểm chung là các nhà nghiên cứu tạo ra những cấu trúc có kích thước một phần triệu milimét, cực kỳ tinh khiết, trong đó mỗi nguyên tử được sắp xếp vào đúng vị trí đã được tính toán trước để tạo cho cấu trúc có những tính chất vật lý và hoá học mà ta mong muốn. Ví dụ, các ống nano bằng cacbon có thể là chất cách điện, bán dẫn hoặc dẫn điện như kim loại, tùy theo sự định hướng thích hợp của cấu trúc lục giác các nguyên tử cacbon đối với trục của ống nano.

Các nhà nghiên cứu của MIT đã đưa ra những ý tưởng ứng dụng các vật liệu nano mà ít ai dám mơ tưởng tới. Chẳng hạn, để chống lại sự tấn công bằng vũ khí sinh học (như vi trùng gây bệnh đậu mùa hoặc bệnh than...), họ đã đưa ra ý tưởng phủ quần áo chiến đấu của binh lính một lớp mỏng bán thấm, có những lỗ nhỏ kích thước cỡ phân tử, chỉ cho phép không khí và nước đi qua, còn các tác nhân hoá học hay sinh học gây độc thì bị giữ lại. Tốt hơn nữa, còn có một dụng cụ báo động với ngưỡng rất thấp. Nguyên lý hoạt động như sau: các hạt có kích thước nano bằng vàng trong dung dịch được liên hệ với nhau bằng những chuỗi ADN được mã hoá đặc biệt để nhận dạng ra các ADN của các tác nhân sinh học độc hại khác. Nếu có sự tiếp xúc với một lượng cực nhỏ các tác nhân sinh học lạ, ADN lập tức sẽ thay đổi cấu trúc và các tính chất quang học của các hạt nano vàng cũng thay đổi theo, làm cho màu của dụng cụ bị thay đổi.

Thậm chí cũng có những ý tưởng về việc sử dụng các vật liệu nano để làm nguy trang: các hạt nano được đưa vào trong vải phản ứng với ánh sáng và tái tạo ra những màu sắc của môi trường xung quanh cho phép những người lính hoà lẫn vào quang cảnh của địa hình; rồi cả những ý tưởng bảo vệ mắt trước các tia laser cực mạnh: các con quay có kích thước phân tử quay liên tục theo ba chiều có thể chặn được các tia laser cường độ cao. Khi được lắp trên kính bảo vệ, những con quay này có thể cứu những người lính khỏi bị mù dưới tác dụng của súng laser. Mạnh hơn nữa là những bộ quần áo y tế. Ngoài chuyện có thể cung cấp thuốc men theo yêu cầu, những thiết bị cực nhỏ lắp trong các quần phục, khi tiếp xúc với máu, có khả năng làm cho các ống nano thay đổi cả về hình dạng lẫn kích thước. Những ống này sẽ co lại tạo ra áp lực lên vết thương. Còn nếu có xương bị gãy, thì bộ quần áo nhẹ và không nhìn thấy trong lớp lót của áo hoặc quần sẽ hoá rắn theo giống như là bó bột vậy.

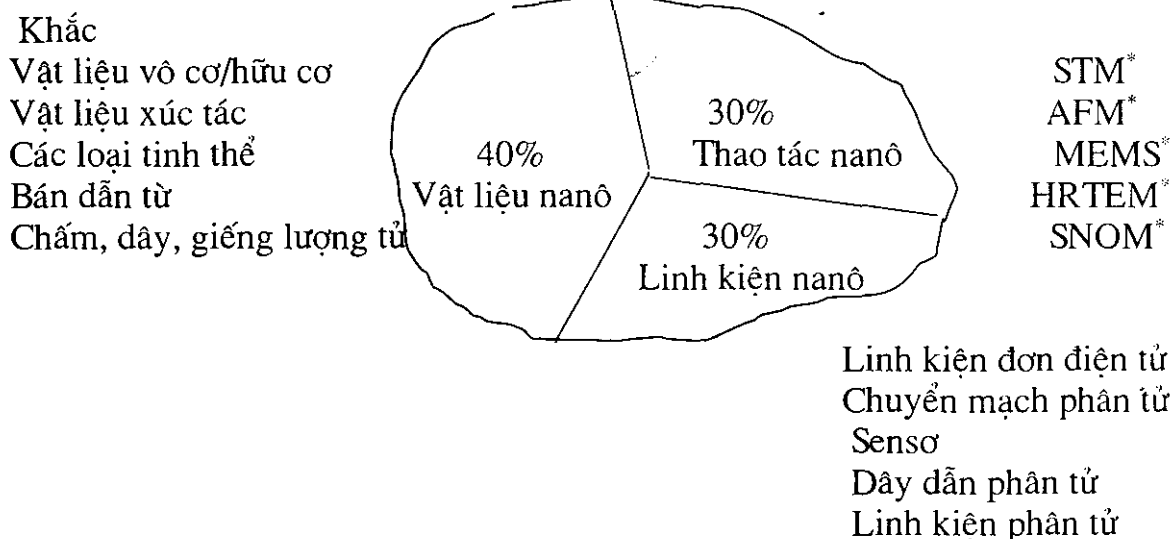
Không phải chỉ có những người lính mới được hưởng những kỳ tích của công nghệ nano. Trên thực tế, các sản phẩm trên có thể sử dụng cho mọi đối tượng. Băng chống vi trùng, kính đeo mắt hoặc kính chống gió chống bức xạ, màn hình phẳng và ắc quy của điện thoại di động hoạt động liên tục trên 100 ngày,... đều sẽ được sử dụng rộng rãi trong đời sống thường ngày, nghĩa là công nghệ nano đã ở ngưỡng cửa ngôi nhà chúng ta. Có thể liệt kê ra đây một vài sản phẩm của công nghệ trong cuộc sống hằng ngày của chúng ta:

1. Các tủ kính chứa các hạt ôxit titan có kích thước nano có khả năng tự động lau chùi.
2. Màn hình phẳng: Một công nghệ mới về màn hình phẳng làm từ một màng ống nano cacbon đang được thực hiện.
3. Ống ngấm và kính râm cũng như các kính chắn gió trên các máy bay đều được phủ một màng vật liệu nano có khả năng chống bức xạ.
4. Nguồn tích trữ năng lượng: Nhiều phòng thí nghiệm đang nghiên cứu chế tạo bộ nguồn cho điện thoại di động (hoạt động 100 giờ lên tục giữa hai lần nạp), nguồn năng lượng cho ô tô sạch môi trường (chạy được 5000-8000 mil) nhờ dùng các ống nano, các sợi graphit nano để tích trữ hydro (30l hydro/1g vật liệu nano).

5. Quần áo và vải bọc đồ gỗ chứa các sợi nano để bảo vệ cho các phân tử bông không hấp thụ nước, không bị các vết bẩn và không bị biến dạng, không bị nhàu.
6. Băng được phủ một màng vật liệu nano bằng bạc có khả năng giết chết vi trùng làm giảm sự viêm nhiễm....

Không còn nghi ngờ gì nữa, những vật liệu nano và sản phẩm của chúng đã, đang và tiếp tục sẽ bước ra khỏi phòng thí nghiệm, tạo ra một cuộc cách mạng thực sự trong công nghiệp và tỷ phần các lĩnh vực ứng dụng của công nghệ nano hiện nay như sau:

Công nghệ nano: các lĩnh vực ứng dụng và tỉ phần



STM: Hiển vi điện tử quét, AFM: Hiển vi lực nguyên tử, MEMS: Các hệ vi cơ điện tử, HRTEM: Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao, SNOM: Hiển vi quét quang học trường gần.

Một số dự đoán về hiệu quả kinh tế mang lại của một số lĩnh vực công nghệ nano mang lại trong vòng 10-15 năm tới

- + *Ngành Điện tử: CNNN sẽ đem lại lợi nhuận hàng năm khoảng 300 tỉ US\$ và có thể cao hơn ngành công nghiệp bán dẫn.*
- + *Ngành dược phẩm: khoảng một nửa các sản phẩm dược sẽ được sản xuất trên cơ sở công nghệ nano đem lại lợi nhuận hàng năm khoảng 180 tỉ US\$*
- + *Ngành Hoá học: Xúc tác có cấu trúc nano được ứng dụng trong công nghiệp dầu khí và hoá học sẽ đem lại lợi nhuận hàng năm khoảng 100 tỉ US\$*
- + *Môi trường: dự đoán nếu áp dụng CNNN ở tất cả các lĩnh vực sẽ giảm tiêu hao năng lượng hơn 10% tức tiết kiệm khoảng 100 tỉ US\$ hàng năm, đồng thời sẽ giảm tương đương 200 triệu tấn phát xạ khí cacbon*

Việc đầu tư cho công nghệ nano ở các nước công nghiệp cũng như các nước đang phát triển ngày càng tăng (Xem bảng 2, 3).

Bảng 2: Kinh phí hỗ trợ của chính phủ các nước công nghiệp cho nghiên cứu và phát triển công nghệ nano (triệu USD)

Tây Âu	126	151	179	200	~ 225	285
Nhật Bản	120	135	157	245	410+140	753
Hoa Kỳ	116	190	255	270	422	604
Các nước khác	70	83	96	110	~380	?
Tổng cộng	432	559	687	825	1.577	

Bảng 3: Kinh phí đầu tư cho công nghệ nano ở một số nước châu Á (Triệu USD)

	2001	2002
Trung Quốc	35.6	35.6
Hàn Quốc	54	142
Singapore	7.5	9
Đài Loan	10	22
Australia	15	40

Nhiều nước đã tổ chức các phòng thí nghiệm Quốc gia về KH&CNNN, các Trung tâm nghiên cứu của nhiều hãng cũng được tổ chức và được đầu tư với một lượng kinh phí khổng lồ. Nhiều tổ chức liên quốc gia về CNNN cũng tham gia vào quá trình toàn cầu hoá này. Các thành tựu về KH&CNNN còn được phản ánh trong 4319 bài báo về các lĩnh vực thuộc KH&CNNN đã được công bố chỉ riêng trong thời gian 1999 - 2000, 229 bằng phát minh được đăng ký tại US PTO trong năm 2000 - 2001.

4. Chính sách phát triển Khoa học và Công Nghệ Nano ở một số nước APEC

Rõ ràng KH&CNNN là ngành khoa học và công nghệ tiên tiến nhất hiện nay. Để xây dựng và phát triển một nền khoa học và công nghệ như vậy đòi hỏi phải có tiềm lực khoa học mạnh (con người, hạ tầng cơ sở và trang thiết bị nghiên cứu, thiết bị công nghệ) và rất nhiều tiền. Tuy nhiên, không vì thế mà các nước đang phát triển không chú ý đến việc xây dựng cho mình một chiến lược phát triển KH&CNNN. Điều quan trọng là các nước còn nghèo phải chọn cho mình một cách đi thích hợp. Trước hết, qua nhiều cuộc hội thảo quốc tế, cũng như qua một số chính sách đầu tư phát triển khoa học và công nghệ của nhiều nước như đã trình bày ở trên, có thể nhận thấy rằng, không phải chỉ có các nước công nghiệp phát triển mà cả các nước đang trong thời kỳ phát triển đều coi KH&CNNN là một lĩnh vực cần được ưu tiên xem xét phát triển. Tùy theo điều kiện cụ thể, mỗi nước chọn cho mình một cách đi thích hợp.

Tại cuộc gặp gỡ ở Ottawa (Canada), các chuyên gia về CNNN đã vạch ra kế hoạch ngắn hạn (3 năm) và dài hạn (10 năm) cho việc phát triển công nghệ nano ở các nước thuộc khu vực Châu Á Thái Bình Dương như sau:

Kế hoạch ngắn hạn, 3 năm:

Loại (Category) 1:

- + Các sensor nano sinh học chọn lọc
- + Các loại dược phẩm nano

Loại (Category) 2:

- + Điện tử nano trên cơ sở các linh kiện bán dẫn silic
- + Các linh kiện mới trên cơ sở điện tử spin từ

Loại (Category) 3:

- + Các vật liệu có cấu trúc nano dùng làm vật liệu xúc tác trong công nghiệp
- + Bề mặt tự làm sạch trên cơ sở các vật liệu nano

Kế hoạch dài hạn 10 năm:

Loại (category) 1:

- + Chẩn đoán y học tiên tiến trên cơ sở vật liệu và linh kiện nano
- + Các tế bào con người dùng để sửa chữa các bộ phận của cơ thể

Loại (Category) 2:

- + Linh kiện đơn điện tử
- + Máy tính quang học

Loại (Category) 3:

- + Các pin nhiên liệu siêu nhỏ và acquy tiên tiến
- + Quang hợp nhân tạo

Dưới đây là ví dụ về chính sách phát triển CNNN ở một vài nước trong khu vực, qua đó có thể tìm ra một số bài học cho việc đầu tư xây dựng và phát triển KH&CNNN ở Việt nam. Trước hết chúng ta xem xét tương đối chi tiết chính sách đầu tư và các chương trình nghiên cứu phát triển về khoa học và công nghệ nano của Đài loan, một hòn đảo có diện tích không lớn, dân số không đông, cỡ như nước Việt nam ta, không giàu về tài nguyên khoáng sản, nhưng đã phát triển kinh tế, khoa học và công nghệ một cách đáng nể.

1. Đài loan

Chương trình phát triển CNNN 5 năm của Đài loan (Theo báo cáo của ITRI, Đài Loan) nhằm đạt được các mục đích cụ thể như sau:

- + Các chip nano vi mạch điện tử với mật độ và tốc độ lớn hơn hai bậc, năng lượng tiêu hao giảm đi hai bậc so với các chip hiện nay.
- + Thông tin di động: Các pin nhiên liệu kích thước micro cấp cho các điện thoại di động có thể hoạt động liên tục trong 100 ngày giữa hai lần nạp.
- + Màn hình: phẳng, rộng, chất lượng cao, giá giảm hai lần trên cơ sở ống nano cacbon.
- + Thông tin quang: Các linh kiện trên cơ sở tinh thể photonic và các hệ DWDM sử dụng siêu lăng kính để giảm kích thước và giá thành xuống ba bậc.
- + Đĩa lưu trữ: Ghi và lưu trữ tiên tiến với dung lượng lớn hơn hai bậc.

- + Công nghệ hoá học: Xúc tác nano để tăng hoạt tính và hiệu suất của các phản ứng hoá học lên vài bậc.
- + Công nghệ nano: Tìm điều kiện tối ưu của công nghệ chế tạo để giảm giá thành ống nano cacbon xuống 4 bậc.

Để đạt được các mục tiêu trên, Đài loan đã tổ chức các nội dung nghiên cứu phát triển (R&D) như sau:

- + Sản xuất và xác định các tính chất của các vật liệu bán dẫn nano và nghiên cứu ứng dụng chúng trong vi điện tử và quang điện tử.
- + Tính chất vật lý, hoá học các vật liệu từ tính nano và ứng dụng.
- + Tính chất vật lý, hoá học của các vật liệu kim loại nano dùng để làm vật liệu xúc tác và quang học.
- + Công nghệ chế tạo cấu trúc nano và ứng dụng để chế tạo các linh kiện quang điện tử.
- + Phát triển và ứng dụng kỹ thuật các đầu dò quét.
- + Phát triển hoá học siêu phân tử và kỹ thuật tổng hợp vật liệu tự sắp xếp.
- + Phát triển các nghiên cứu về vật lý và công nghệ các hệ meso.

Kinh tế Đài loan khá phát triển và nền công nghiệp khá mạnh, vì vậy những mục tiêu đề ra ở trên về công nghệ nano là hoàn toàn có cơ sở và có khả năng thực hiện được. Nam Triều Tiên cũng đã trở thành một nước có nền công nghiệp đang phát triển. Vì vậy chính sách phát triển và đầu tư cho CNNN trong vòng 10 năm tới có nhiều điểm gần giống với Đài Loan.

2. Australia

Australia đã sớm nhận thấy vai trò của CNNN và đã giành ưu tiên cho việc đầu tư khá mạnh cho các Viện nghiên cứu, các trường đại học để nghiên cứu và phát triển KH&CNNN. Riêng trong năm 2001, kinh phí đầu tư cho R&D về CNNN là 15 triệu USD và năm 2002 đã tăng lên gần gấp 3 lần: 40 triệu USD, chủ yếu vào các lĩnh vực sau:

- + Các linh kiện sinh học nano; Chất dẻo chịu bức xạ tử ngoại; Vật liệu dệt và sơn nano; ống nano cacbon để chế tạo màn hình phẳng và chế tạo siêu tụ điện (SCIRO)
- + Máy tính lượng tử trên cơ sở bán dẫn Si; Các màng mỏng nano cho photonic lượng tử; Chấm lượng tử và các hạt nano (Các trường đại học Melbourne, Nun.)
- + Nanocomposit đất sét (clay) (Trường đại học Queensland)
- + Chấm nano, dây nano, ống nano cho máy tính lượng tử, sensor thông minh, tích trữ năng lượng; vật liệu nano xốp dùng để lọc, tách làm sạch và xúc tác tiên tiến; nano-composit cho nhiều loại ứng dụng khác nhau (NANOMAC - Trung tâm nghiên cứu về vật liệu nano)

Liên quan đến chính sách phát triển CNNN ở các nước chậm phát triển hơn, như Thái lan, Malaysia, Philipin, ..., có hai câu hỏi đặt ra: Nên phát triển CNNN như thế nào và mục tiêu? Nên chọn những những lĩnh vực nào của CNNN để phát triển? Chúng ta thử tham khảo một ví dụ cụ thể về chính sách

phát triển CNNN của Philipin, một nước có nền kinh tế và khoa học kỹ thuật còn khá thấp, nếu không nói là còn tương đối lạc hậu.

3. Philipin

Trước hết để trả lời câu hỏi "Phát triển CNNN như thế nào và mục tiêu?", Philipin đã chọn ra 4 mục tiêu chính sau đây:

- + *Mục tiêu 1*: Đào tạo và phát triển năng lực trong nghiên cứu lý thuyết về CNNN.
- + *Mục tiêu 2*: Phát triển tiềm lực cho việc phân tích lý - hoá các vật liệu nanô.
- + *Mục tiêu 3*: Nghiên cứu và phát triển (R&D) công nghệ linh kiện và kỹ thuật nanô
- + *Mục tiêu 4*: Phát triển năng lực chế tạo linh kiện nanô tiến tới phát triển năng lực sản xuất.

Còn câu hỏi "Nên phát triển những lĩnh vực nào của CNNN?", dựa vào tiềm lực sẵn có (chủ yếu là đã có các nhà khoa học làm việc ở các lĩnh vực được chọn) và dự đoán khả năng đưa vào ứng dụng thực tiễn của nước mình mà Philipin đã chọn các lĩnh vực sau đây;

- + Sensor sinh học
- + Các linh kiện quang điện tử
- + Dược phẩm
- + Công nghệ xử lý nước
- + Polyme dẫn điện và vật liệu composit.

4. Trung quốc

Chính phủ Trung quốc đã có chính sách khuyến khích phát triển công nghệ nanô khá rõ nét. Chính phủ dự kiến đầu tư 300 triệu USD trong vòng 5 năm cho công nghệ nanô và trong năm 2002 đã thành lập Trung tâm Quốc gia về công nghệ nanô. Ngoài ra hầu hết các thành phố lớn như Beijing, Shanghai, Tianjing, Qingdao, Xiamen... đều có các trung tâm nghiên cứu về công nghệ nanô. Bộ Khoa học và Công nghệ của Trung quốc (MOST) đã quản lý 863 đề án nghiên cứu với bình quân 10 triệu NDT cho một đề án. Riêng Hồng Kông đã bỏ ra 50 triệu HKD cho 30 đề án nghiên cứu về nanô trong các năm 2000-2002. Chính quyền địa phương cũng có chính sách khuyến khích cho hơn 700 xí nghiệp đã đăng ký hoạt động đầu tư cho công nghiệp sản xuất, hơn 170 cơ sở nghiên cứu phát triển, 17 xí nghiệp đã nằm trong danh mục thị trường chứng khoán (stock-market) ở Trung quốc và Hồng Kông và hơn 50 xí nghiệp (chủ yếu là sản xuất) được nằm trong danh mục đăng ký kinh doanh (stock-exchange) các sản phẩm của công nghệ nanô.

- + Với tiềm lực to lớn, với ý thức quyết tâm xây dựng Trung quốc trở thành một đại cường quốc trong thế kỷ 21, Trung quốc có chính sách hỗ trợ mạnh mẽ cho gần như tất cả các lĩnh vực của khoa học và công nghệ cao, trong đó có công nghệ nanô, từ lĩnh vực hạt nhân, công nghệ vật liệu, công nghệ thông tin, công nghệ sinh học, cho đến điện tử học nanô, sinh học nanô. Tuy nhiên người Trung quốc cũng có tính thực

tiền rất cao, họ đã chọn cho mình các đối tượng nghiên cứu hết sức gần gũi với thực tiễn và có khả thi trong điều kiện công nghệ và tiềm lực nghiên cứu còn rất hạn chế, thua kém nhiều so với các nước công nghiệp tiên tiến. Chính vì vậy chỉ sau một thời gian ngắn, bên cạnh các cơ sở nghiên cứu về KH&CNNN, nhiều xí nghiệp về CNNN đã ra đời và nhiều sản phẩm đã được giới thiệu chào bán với giá thành rất cạnh tranh. Các xí nghiệp này chỉ tập trung sản xuất các sản phẩm nanô theo yêu cầu của thực tiễn sản xuất và đời sống, như

- + Các vật liệu bột ôxit, bột kim loại nanô TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Cu , CaCO_3 ,... dùng cho nhiều mục đích khác nhau như xúc tác, sơn, phun phủ, mỹ phẩm, composit, xử lý môi trường...
- + Ống nanô cacbon và ứng dụng trong các vật liệu tổ hợp cao cấp, tích trữ hydro, siêu tụ điện...
- + Dược phẩm
- + Thiết bị nghiên cứu và sản xuất vật liệu nanô.

Nhờ đó bắt đầu từ năm 2002, hàng năm Trung quốc đã có thể phối hợp với các tổ chức quốc tế tổ chức các hội thảo, hội nghị, triển lãm, hội chợ quốc tế lớn về công nghệ nanô.

Ở Việt nam, nhiều nghiên cứu lý thuyết, thực nghiệm và kể cả một vài nghiên cứu ứng dụng đã đạt được kết quả. Các màng đa lớp từ trở khổng lồ (GMR), các vật liệu bán dẫn và từ tính có cấu trúc nanô bước đầu đã được nghiên cứu chế tạo ở trong các phòng thí nghiệm của một số viện nghiên cứu như Viện Khoa học Vật liệu - TTKHTN&CNQG, Trung tâm đào tạo Quốc tế về KHV, các trường đại học như Đại học KHTN, ĐHQG Hà nội, Đại học Bách khoa Hà nội. Các công nghệ Sol-gel, Công nghệ cấy ghép nguyên tử (nhóm Bottom-Up) đã được triển khai bước đầu. Rất nhiều các cuộc hội thảo khoa học có sự tham gia của các chuyên gia Quốc tế về KH&CNNN đã được tổ chức. Đã có nhiều bài báo về Vật lý nanô, vật liệu nanô do các nhà khoa học Việt nam thực hiện ở trong nước hoặc có sự phối hợp với nước ngoài đã được mời báo cáo tại các hội nghị quốc tế hoặc đăng ở các tạp chí quốc tế. Đã hình thành một số tập thể tương đối mạnh nghiên cứu về vật lý và công nghệ nanô từ nghiên cứu lý thuyết đến nghiên cứu thực nghiệm và ứng dụng. Bước khởi đầu đó rất phù hợp với xu thế phát triển KHCN trên thế giới và cho phép chúng ta nghĩ đến việc xây dựng những đề án nghiên cứu phát triển KH&CNNN ở Việt nam ở tầm cỡ quốc gia nhằm mục đích từng bước xây dựng một ngành Khoa học và Công nghệ tiên tiến mới ở Việt nam - Khoa học và Công nghệ của Thế kỷ 21, đang phát triển hết sức mạnh mẽ ở nhiều nước trên thế giới kể cả ở các nước đang phát triển: "Khoa học và Công nghệ Nanô (KH&CNNN)"; Phấn đấu đưa KH&CNNN của Việt nam tiếp cận với KH&CNNN của thế giới, chuẩn bị kịp thời đội cán bộ khoa học và công nghệ để có thể chọn lựa, tiếp nhận và tổ chức thực hiện tốt nhất một số công nghệ nanô của thế giới ở Việt nam.

PHẦN 2: ỐNG NANÔ CÁC-BON VÀ MÀNG KIM CƯƠNG - CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG

Phan Hồng Khôi, Viện Khoa học Vật liệu, Trung tâm KHTN&CNQG

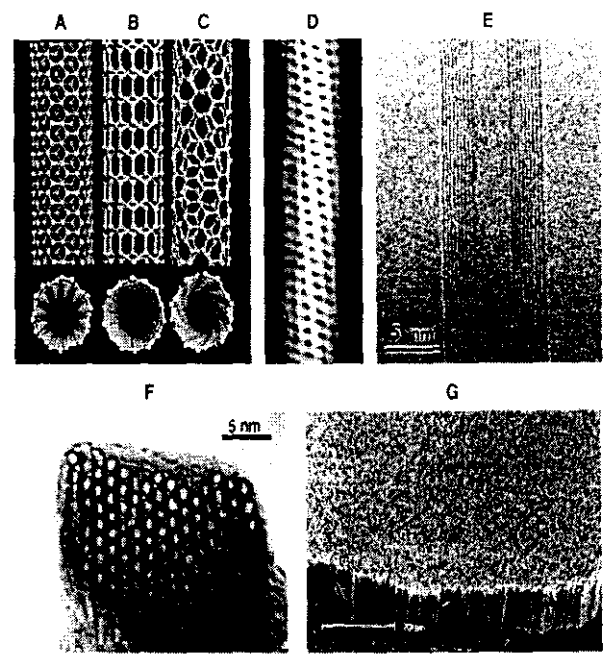
I. Mở đầu

Một trong số các vật liệu mới hết sức hấp dẫn được phát hiện, nghiên cứu và chế tạo trong thập niên cuối cùng của thế kỷ 20 có lẽ là vật liệu cacbon có cấu trúc nanô. Chúng loại vật liệu này hết sức đa dạng về cấu trúc và hình dạng, rất khác nhau về tính chất cơ, lý, hoá; nhưng lại có một điểm giống nhau đến kỳ lạ là đều được cấu tạo chỉ từ một nguyên tố duy nhất, đó là nguyên tố C nằm ở cột IV của bảng tuần hoàn Mendelêep. Trong bài tổng quan này chúng tôi chỉ tập trung giới thiệu hai loại vật liệu được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất trong chủng loại vật liệu này, đó là ống nanô cacbon và màng kim cương chế tạo bằng các phương pháp lắng đọng hoá học (CVD) khác nhau.

II. Ống Nanô Cacbon

Bằng chứng thực nghiệm đầu tiên về ống nanô cacbon được S. Iijima công bố trong tạp chí Nature năm 1991 [1]. Công bố này đã kích thích nhiều người nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc và các tính chất của ống nanô cacbon đơn tường (single-wall carbon nanotube - SWCNT) và đa tường (multi-wall carbon nanotube - MWCNTs). Thực nghiệm khám phá ra ống nanô cacbon đơn tường và các tính chất đặc biệt của nó thực hiện năm 1993 [2,3] đã làm gia tăng số lượng các nhà nghiên cứu, các nhóm nghiên cứu ở trên thế giới về loại vật liệu mới mẻ và hữu ích này. Ống nanô cacbon có nhiều cấu hình khác nhau như trên hình 1. Đặc biệt từ khi phát hiện ra các tính chất ưu việt về cơ, lý tính của nó, như bền hơn thép một trăm lần nhưng lại nhẹ bằng một phần sáu của thép..., những nghiên cứu ứng dụng đã được đẩy mạnh với một tốc độ phi thường và đã đạt được nhiều kết quả kỳ diệu. Tạp chí "Science et Avenirs" tháng 10 năm 2002, và tạp

chí "Vật lý ngày nay" số 6 năm 2002 đã đưa ra 7 kỳ quan của thế giới nano, trong đó kỳ quan số 1 là ống nano cacbon [5,6]. Các tác giả bài báo đã nêu: "Nếu thế giới nano có một ông vua thì ống nano cacbon là chiếc gậy quyền uy của ông vua đó". Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm gần đây trên cơ sở ống nano cacbon (chủ yếu là ống nano cacbon đa tường - MWNTs) đã khẳng định các ống nano cacbon là vật liệu cứng nhất có được từ trước đến nay. Hệ số modul Young của MWNTs trung bình xác định được là 1,8 TPa, trong khi đó, như trên chúng ta đã biết, của kim cương là 80-10 GPa.



Hình 1: Các dạng ống nano cacbon có cấu hình khác nhau [4].

Hiện nay cũng như trong tương lai rất gần, ống nano cacbon đã, đang và sẽ được ứng dụng trong các lĩnh vực sau đây:

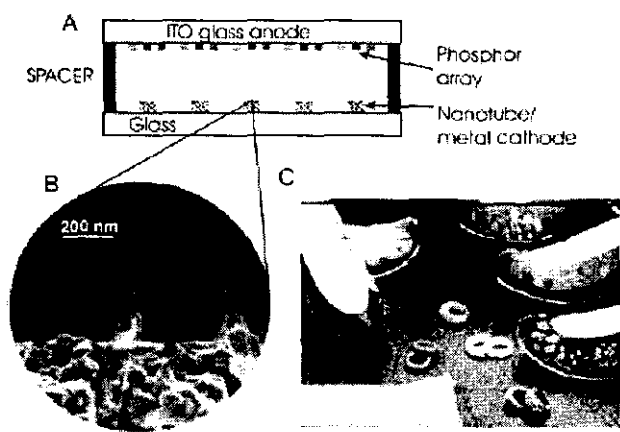
a. **Vật liệu nano composit** [7,8]

Ống nano cacbon được sử dụng để chế tạo các vật liệu tổ hợp nền polyme hoặc cao su có độ dẫn nhiệt, dẫn điện tốt, độ cứng cao, bền và chịu mài mòn. Hãng General Motors đã dùng ống nano cacbon để gia cường chất dẻo sử dụng trong ngành sản xuất ô tô. Ngay từ năm 1995, Các Hãng khoa học ứng dụng (Mỹ) kết hợp với hãng ATP đã đề xuất một đề án 4 năm với tổng kinh phí trên 5 triệu đôla Mỹ để nghiên cứu chế tạo cao su gia cường bằng ống cacbon phục vụ cho công nghiệp sản xuất ô tô. Đây là loại vật liệu siêu bền, cực nhẹ (tỉ trọng khoảng

0,8g/cm³ đối với ống nano đơn tường và khoảng 1,8g/cm³ đối với ống nano đa tường, nhẹ hơn rất nhiều so với graphit, 2,26g/cm³).

b. Màn hình hiển thị phẳng phát xạ trường (FEDs) và đèn chiếu sáng [7]

Màn hình hiển thị phẳng phát xạ trường là một trong những ứng dụng tuyệt vời nhất của ống nano cacbon đang được các hãng sản xuất đặc biệt quan tâm phát triển hiện nay. Ưu điểm nổi trội nhất của loại màn hình hiển thị này so với màn hình thị tinh thể lỏng là có độ sáng cao, góc nhìn rộng, tốc độ nhanh, có thể sử dụng trong khoảng nhiệt độ rộng và tiêu tốn năng lượng rất thấp. Hãng Samsung đã sản xuất thử các thế hệ màn hình thị ống nano cacbon khác nhau (hình 2), loại màn hình thị màu đỏ - xanh - xanh lá cây kích thước 9-inch (23 cm).



Hình 2: Màn hình hiển thị phẳng phát xạ trường (FEDs) chế tạo bằng ống nano cacbon do hãng Samsung chế tạo (A); Cấu trúc của màn hình thị trên cơ sở ống nano cacbon (B); Ảnh hiển vi điện tử quét của đầu phát điện tử bằng ống nano cacbon cho màn hình thị (C); Ảnh hiển thị trên màn hình phẳng phát xạ trường của ống nano cacbon kích thước 5-inch (13 cm) [4]

Hãng Hitachi (Nhật) đang tăng tốc phát triển loại màn hình thị này và dự định sẽ đưa ra thị trường màn hình thị ống nano cacbon 40 inch trong vòng 3-4 năm tới [14]. Bộ Kinh tế và Công nghiệp (MITI), Nhật đã lên kế hoạch thương mại hoá FEDs, coi đây là điểm ưu tiên đầu tư cho năm 2003. Theo dự báo của

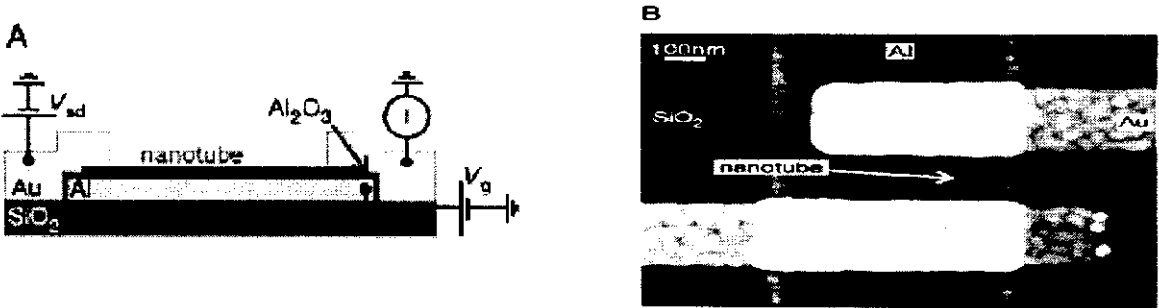
MITI, đến 2010, thị trường màn hình plasma cực lớn FEDs sử dụng ống nanô cacbon sẽ đạt doanh thu khoảng 7-22 tỉ đô la Mỹ [14].

Đèn chiếu sáng sử dụng ống nanô cacbon kết hợp với lớp phủ huỳnh quang gốc photpho cũng có lợi thế như màn hình ống nanô cacbon. Mẫu đèn chiếu sáng ống nanô cacbon hiệu suất cao, có thời gian sống trên 8000 giờ có lẽ sẽ sớm được thương mại hoá hơn cả.

Nếu thay lớp phủ huỳnh quang bằng lớp kim loại để làm cực anôt trong linh kiện phát xạ trường và tăng điện thế gia tốc điện tử, thay ánh sáng phát ra nhờ lớp huỳnh quang chúng ta sẽ có một nguồn phát tia X rất gọn nhẹ. Đây sẽ là loại nguồn phát tia X lý tưởng để ghi hình ảnh chất lượng cao dùng trong y học và nghiên cứu các mẫu sinh học.

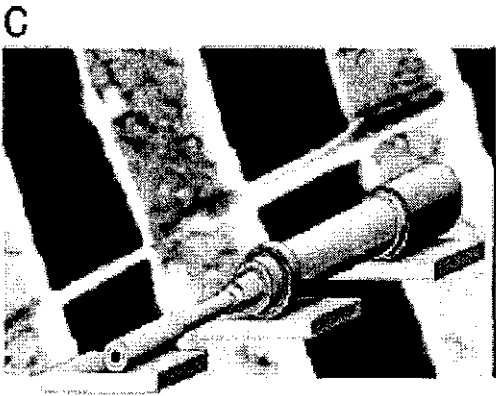
c. Các linh kiện điện tử nanô [4]

Dưới đây là một số ví dụ về một số linh kiện nanô được chế tạo trên cơ sở ống nanô cacbon. Trên hình 3 mô tả cấu trúc (A) và ảnh hiển vi điện tử tunen (B) của một transito trường ống nanô cacbon (viết tắt từ tiếng Anh là CNT- FET). Công nghệ chế tạo loại transito này rất phức tạp và hiện đang còn ở giai đoạn nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Sự phức tạp ở đây là hoạt động của CNT-FET chế tạo được phụ thuộc vào tính chất của ống nanô cacbon bán dẫn hay kim loại. Điều này thường rất khó kiểm soát trong công nghệ chế tạo.

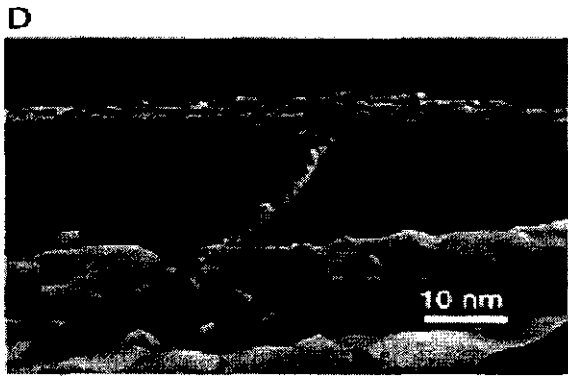


Hình 3: Cấu trúc (A) và ảnh hiển vi điện tử tunen (B) của một transito trường ống nanô cacbon (viết tắt từ tiếng Anh là CNT- FET) [4]

Để chọn được loại dẫn điện thích hợp, người ta phải bóc dần các lớp tường ngoài của MWCNT cho đến khi đạt được tính chất điện mong muốn. Thường thì việc làm này rất khó thực hiện và khó đưa vào sản xuất hàng loạt lớn (hình 4). Ngoài ra, ống nano cacbon có kích thước cực nhỏ, trong khi đó kích thước của các phần khác của linh kiện, kể cả các điện cực còn quá lớn. Vì vậy, một hướng nghiên cứu khác là mạch vi điện tử CNT-FET được chế tạo hoàn toàn bằng ống nano cacbon, kể cả dây dẫn nối các linh kiện. Một ví dụ ứng dụng khác nữa của ống nano cacbon, đó là chế diốt chế tạo bằng ống nano cacbon (Hình 5).



Hình 4: Ảnh C mô tả cách bóc từng lớp tường ngoài của ống nano cacbon đa tường bằng xung điện để chọn phần ống còn lại có độ dẫn điện mong muốn [4].



Hình 5: Ảnh D hiển vi điện tử tunen ống nano cacbon có độ xoắn khác nhau ở hai phía đối diện của một nút xoắn tạo ra một diốt: một phía của nút xoắn là kim loại, phía kia là bán dẫn [4].

d. Các bộ tích trữ hydro để làm pin nhiên liệu [4, 11]

Trong nhiều năm, ống nano cacbon được coi là một vật liệu lý tưởng để tích trữ hydro, ví dụ, làm pin nhiên liệu cho ô tô điện, máy tính xách tay. Tuy nhiên các báo cáo thực nghiệm về khả năng tích trữ hydro cao của ống nano cacbon vẫn còn rất khác nhau, nên cho đến nay, khả năng ứng dụng thực tiễn của nó vẫn đang còn có vấn đề bàn luận. Một số người cho rằng những thông báo về khả năng tích

trữ hydro cao là không đúng; trong khi đó nhiều người thông báo là ống nano carbon có thể tích trữ đến 6,5% trọng lượng hydro ở nhiệt độ phòng (khoảng 30 lít Hydro/1g ống nano carbon. Giáo sư Nelly Rodriguez và giáo sư Terry Baker, cách đây khoảng 8 năm đã thông báo họ có thể tích trữ hydro trong một két (tank) để cấp điện cho ô tô chạy 5000 dặm (1 dặm=1,609 km) không dừng, từ Boston đến Phoenix (Mỹ). Baker nói: "Đây quả là một điều hết sức lớn lao. Ở đây chúng tôi không phải nói đến tiền triệu đô la mà là tiền tỉ đô la sẽ thay thế cho công nghiệp dầu khí"[8]. Lời tuyên bố trên đã gây ra một sự kinh ngạc và lôi cuốn sự quan tâm đặc biệt của cơ quan nghiên cứu năng lượng thuộc NASA và hầu hết các hãng sản xuất ô tô. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu tiếp theo cho thấy còn rất nhiều vấn đề phức tạp về cơ chế cũng như hiệu suất tích trữ hydro của ống nano carbon vẫn còn chưa được sáng tỏ, đôi lúc còn mâu thuẫn giữa các nhóm nghiên cứu khác nhau và vì vậy cho đến nay loại sản phẩm này vẫn chưa được thương mại hoá. Trong một bài báo đăng trong tạp chí "Materials Chemistry" tập 13 năm 2003 [10], Gautam Gundiah và cộng sự ở đã thông báo họ chỉ đạt được khả năng tích trữ 3,7% trọng lượng hydro bằng ống nano MNWTs tức là thấp hơn con số thông báo của cơ quan năng lượng Mỹ (6,5%). Mặc dù vậy với khả năng tích trữ 3,7% trọng lượng Hydro của ống nano carbon, cũng đã có thể chế tạo được pin nhiên liệu cỡ 1050 mAhg⁻¹, một loại pin nhiên liệu siêu mạnh lý tưởng. Điều này giải thích tại sao hiện nay nhiều phòng thí nghiệm ở Mỹ, Nhật, Đức, Đài Loan, Hàn Quốc... đang tập trung thực hiện những đề án táo bạo chế tạo pin nhiên liệu hydro trên cơ sở ống nano carbon. Nhiều dự đoán trong vài năm tới sẽ có pin nhiên liệu hydro nhỏ xíu dùng cho điện thoại di động với năng lượng điện cho phép sử dụng 100 ngày liên tục giữa hai lần nạp [11]. Đây cũng là một trong những mục tiêu phấn đấu của các chương trình công nghệ nano của Nhật, Đài loan, Hàn quốc ...

e. Các linh kiện điện hoá, linh kiện cảm biến và ứng dụng khác [12-16]

Các ống nano cacbon có tỉ số bề mặt trên khối lượng rất lớn khoảng 250 m²/g (với ống nano đường kính một vài nano mét), cộng thêm với tính dẫn điện tốt và độ bền cơ học cao [12], nó còn là "ứng cử viên" lý tưởng để chế tạo các linh kiện điện hoá và linh kiện cảm biến, vì ở đây bề mặt của vật liệu có vai trò quyết định. Một ví dụ điển hình là có thể sử dụng ống nano cacbon để chế tạo siêu tụ điện với giá trị điện dung cực lớn. Nhiều tác giả đã chứng minh là có thể chế tạo siêu tụ điện với điện dung có thể đạt được từ 15 F/g(CNT) đến 200 F/g(CNT). Loại tụ này hoạt động được ở nhiệt độ cao đến 350° C và nếu chế tạo bằng ống nano cacbon đơn tường thì có thể hoạt động đến 1000° C [4]. Sử dụng ống nano cacbon đơn tường làm điện cực cho acquy Lithium cho phép chế tạo được acquy với điện lượng đạt được đến hơn 1000 mA/g(SWCNT). Tuy nhiên, hiện nay vẫn còn tồn tại một số vấn đề về kỹ thuật cần được tiếp tục nghiên cứu giải quyết thì loại acquy này mới có thể đưa ra thị trường tiêu thụ được.

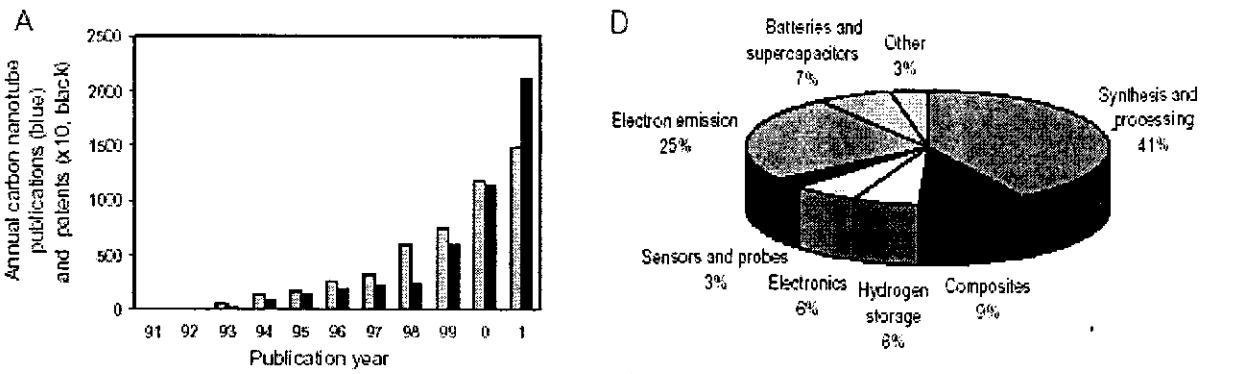
Một ứng dụng khác nữa của ống nano cacbon là làm các linh kiện cảm biến ví dụ như, để đo nồng độ khí NO₂ cực thấp dưới ppm [13]. Các nhà nghiên cứu ở Viện nghiên cứu Raman (Ấn độ) cho biết khi đặt một bó ống nano cacbon đơn tường vào dòng chảy, sẽ sinh ra một hiệu điện thế dọc theo bó ống nano cacbon. Hiệu điện thế này phụ thuộc vào tốc độ dòng chảy theo hàm mũ. Dựa trên hiệu ứng này, có thể dùng ống nano cacbon để làm cảm biến đo tốc độ dòng chảy với độ nhạy rất cao và thời gian đáp ứng nhanh. (Tạp chí "Materials Today" tháng 3 - 2003). Loại cảm biến cực nhỏ và cực nhạy này sẽ tìm được nhiều ứng dụng trong lĩnh vực y-sinh học [14].

Ngoài ra các nhà khoa học cũng đang tìm cách để có thể từ ống nano cacbon chế tạo thành sợi. Kaili Jiang, Qunging Li và Showshan Fan [15] ở khoa Vật lý và Trung tâm Nghiên cứu về Công nghệ Nano của trường Đại học Thanh Hoa (Bắc Kinh-Trung Quốc) đã tìm được cách kéo các ống nano cacbon thành sợi nano cacbon khá dài, mở ra khả năng dùng ống nano cacbon dưới dạng sợi dài để

thao tác. Từ đó người ta làm ra vật liệu ống nanô cacbon dưới dạng khối, làm cho các tính chất đặc biệt quý báu của ống nanô cacbon có thể đưa vào sử dụng rộng rãi. Các nhà nghiên cứu ở trường Đại học Thanh Hoa đã kéo được sợi nanô cacbon dài đến 30 cm và đường kính sợi gồm nhiều ống nanô cacbon ghép khít lại là 200 μm . Các nhà nghiên cứu này còn cho rằng với cách này có thể dễ dàng chế tạo sợi ống nanô cacbon dài hàng chục mét. Cách làm của họ như sau: cho ống nano cacbon mọc thật đều nằm khít cạnh nhau sao cho các ống được gắn kết với nhau bằng lực hút Van der Waals trên đế silic, độ dài mỗi ống cỡ vài trăm micromét. Từ mảng các ống nanô cacbon sắp xếp trật tự này nhóm nghiên cứu của trường Đại học Thanh Hoa đã kéo ra thành sợi ống nanô cacbon dài 30 cm, đường kính 200 μm . Theo nhóm tác giả này, nếu chuẩn bị được mảng ống nanô cacbon này rộng đến 1 cm^2 thì có thể kéo được sợi ống nanô cacbon dài đến 10 m. Nhóm tác giả cũng đã làm một số thử nghiệm ứng dụng loại sợi ống nanô cacbon này. Thử nghiệm ứng dụng sợi ống nanô cacbon đầu tiên là làm dây tóc bóng đèn tròn, chân không 10^{-3} Pascal, điện áp một chiều khoảng 5-70 Vôn. Sau ba giờ cho đèn thắp sáng, sợi đốt đã tăng độ dẫn điện lên 13% và độ bền kéo tăng từ 1 mN đến 6.4 mN. Điều này chứng tỏ các ống nanô cacbon trong sợi kéo được đã kết chặt lại với nhau hơn, có lẽ do được đốt nóng. Nhóm tác giả cũng đã sử dụng sợi ống nanô cacbon này để làm lưới phân cực ánh sáng. Khi chiếu tia lade qua lưới phân cực này, những photon có phương phân cực song song với các sợi ống nanô cacbon bị hấp thụ còn các photon có phương phân cực vuông góc với các sợi ống nanô cacbon lại đi qua. Vì các ống nanô cacbon có đường kính 10 nm, nên lưới phân cực này chỉ có tác dụng đối với ánh sáng vùng tử ngoại.

Sợi ống nanô cacbon chế tạo theo cách này, sau khi gia công nhiệt, có thể quấn hay bện lại thành sợi to hơn để dệt làm áo chống đạn hay vải ngăn cản sóng điện từ. Đây là một ứng dụng mới của ống nanô cacbon, nếu đạt được sẽ có ý nghĩa hết sức to lớn trong lĩnh vực quân sự.

Đánh giá về số lượng các công trình đã công bố trong những năm gần đây và tỉ phần các bằng phát minh về công nghệ chế tạo và các lĩnh vực ứng dụng của ống nanô cacbon, trong bài tổng quan đăng trong tạp chí Science số 297 năm 2002 [4], Ray H. Baughman và đồng tác giả đã đưa ra các biểu đồ trên hình 10. Từ hai biểu đồ trên dễ dàng nhận thấy là nghiên cứu về ống nanô cacbon tăng theo luật hàm số mũ, đặc biệt số lượng bằng phát minh tăng nhanh hơn nhiều, cho thấy khả năng chuyển kết quả nghiên cứu từ phòng thí nghiệm sang sản xuất công nghiệp đối với các sản phẩm trên cơ sở sử dụng ống nanô cacbon rất cao và rất nhanh. Các lĩnh vực ứng dụng được quan tâm nhiều nhất tại thời điểm hiện nay là: Tổng hợp và chế biến ống nanô cacbon (41%), linh kiện phát xạ trường (25%), vật liệu tổ hợp (9%), acquy và siêu tụ điện (7%), tích trữ hydro (6%), điện tử nanô (6%),



cảm biến và đầu dò (3%), các ứng dụng khác (3%). Trong tương lai tỉ lệ này có thể thay đổi phụ thuộc vào kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học và công nghệ.

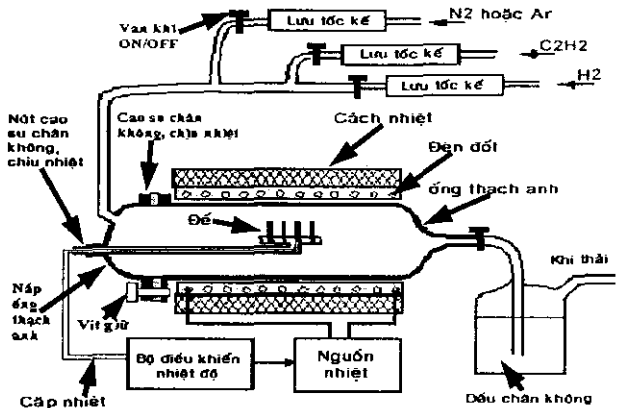
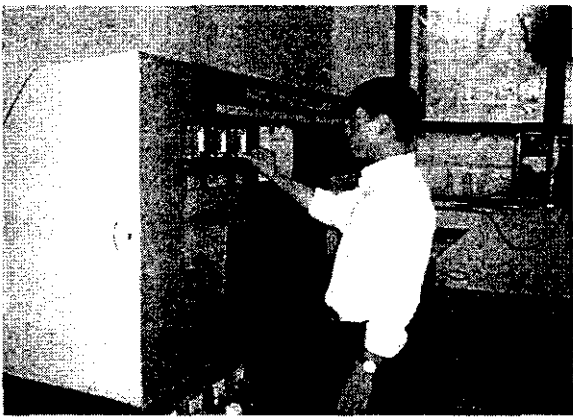
Hình 6: Số bài báo khoa học (các cột bên trái) và số bằng phát minh (các cột bên phải, X 10) hàng năm về ống nanô cacbon (A) và biểu đồ tỉ phần các bằng phát minh về các lĩnh vực ứng dụng ống nanô cacbon (D) [4].

Những năm đầu, ống nanô cacbon có giá thành rất cao. Tuy nhiên vài năm gần đây, nhờ những tiến bộ vượt bậc trong lĩnh vực công nghệ chế tạo, giá thành ống nanô cacbon đã giảm một cách nhanh chóng. Ngay từ năm 1997, HYPERION (Cambridge, Mỹ) đã thông báo dự kiến mỗi ngày sản xuất 60 kg ống nanô cacbon

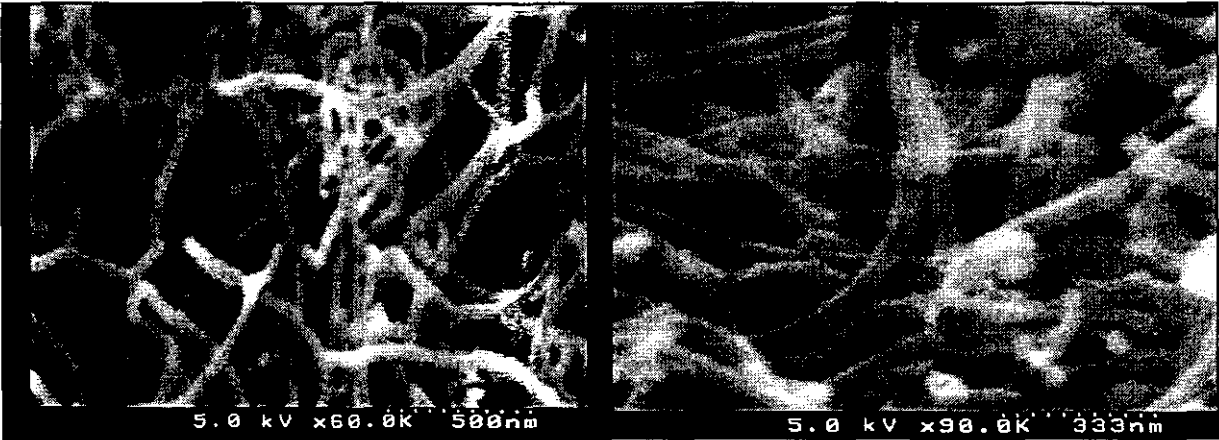
đa tường, đường kính 7 - 12 nm, dài hàng chục micromét. Lúc đó HYPERION dự kiến, một năm sản xuất 10 triệu pound (1 pound = 0,454 kg) với giá thành tính toán là 2 đôla/1 pound. Tuy nhiên theo chúng tôi được biết, giá thành đó cho đến nay vẫn chưa thành hiện thực. Cuối năm 2002, Công ty SUNNANO (Trung Quốc) cũng chỉ dám thông báo giá bán ống nano cacbon đa tường, có độ tinh khiết >80% do hãng sản xuất vẫn còn khá cao khoảng 1,5 đôla/1g. Giá này chắc chắn sẽ giảm rất nhanh, vì đó cũng là một trong những mục tiêu phấn đấu chính của các đề án quốc gia về công nghệ nano trong lĩnh vực sản xuất vật liệu ống nano cacbon (Mỹ, Nhật, Đài loan, Hàn Quốc, Trung Quốc...). Tạp chí "Materials Today", tháng 12 năm 20002 [15] đã thông báo, để sớm đạt được mục tiêu này, mới đây một số hãng sản xuất (NEC, Mishubishi Heavy Industries, Fujitsu, NOK, và Mitsubishi Rayon) và 4 trường đại học quốc gia (Chiba, Yamagata, Kyushu và Nagasaki) của Nhật bản đã liên kết để cùng nhau nghiên cứu tìm ra công nghệ sản xuất khối lượng lớn ống nano cacbon. MITI hứa sẽ cung cấp 41 tỉ đôla Mỹ trong 5 năm tới cho mục đích này. Một phòng thí nghiệm tinh vi sẽ được thiết lập tại Viện nghiên cứu Quốc gia về Khoa học và Công nghệ Vật liệu tiên tiến dưới sự lãnh đạo của chuyên gia hàng đầu về ống nano, Sumio Iijima (NEC), người đầu tiên phát minh ra ống nano cacbon. Mục đích của đề án là trong vòng 2 - 3 năm tới sẽ tạo ra được một công nghệ chế tạo ống nano cacbon đơn tường công suất 1 tấn/năm.

Ở nước ta, cho đến thời điểm hiện nay, ngoài Viện Khoa học Vật liệu, chưa có cơ sở nghiên cứu khoa học nào ở các viện nghiên cứu cũng như các trường đại học nghiên cứu công nghệ chế tạo được ống nano cacbon. Ở Viện Khoa học, chúng tôi đã thử nghiệm chế tạo ống nano cacbon bằng phương pháp CVD sử dụng hỗn hợp khí $C_2H_2 + H_2$. Thiết bị do chúng tôi chế tạo, bao gồm: lò nung nhiệt độ cao, buồng phản ứng bằng ống thạch anh, hệ van điều khiển lưu lượng khí một cách chính xác (Hình 7). Cuối năm 2002, sau nhiều lần thí nghiệm, chúng tôi đã chế tạo được ống nano cacbon. Sử dụng phương pháp tán xạ vi Raman kết hợp

với phương pháp hiển vi điện tử quét, chúng tôi đã xác định chắc chắn vật liệu chế tạo được là các ống nanô cacbon có kích thước khoảng 30 - 50 nm (Hình 8). Đây chỉ mới là thành công bước đầu, mở ra một khả năng nghiên cứu phát triển nhằm tiến đến chế tạo loại vật liệu quý giá này ở Việt nam.



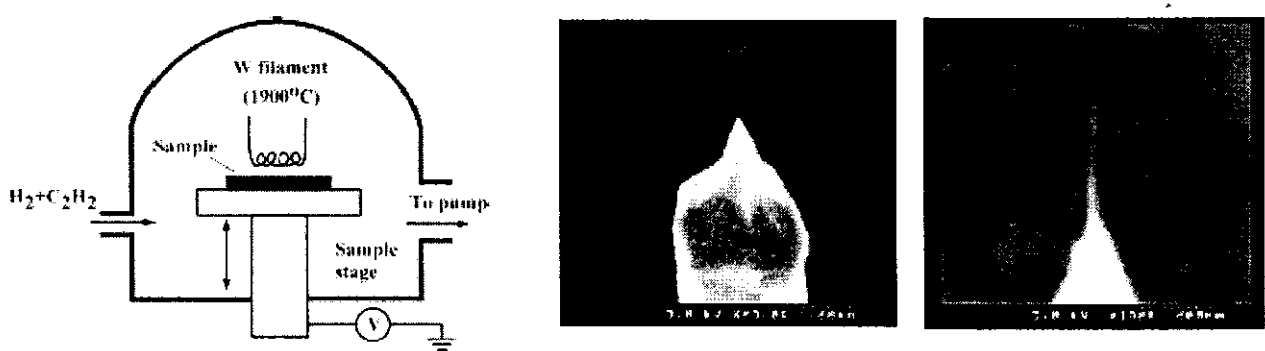
Hình 7: Thiết bị lắng đọng hoá học (CVD) và sơ đồ mô tả các bộ phận chính của thiết bị để thí nghiệm chế tạo ống nanô cacbon.



Hình 8: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) ống nanô cacbon được chế tạo bằng phương pháp CVD tại Viện Khoa học Vật liệu [17]

Song song với việc tổ chức nghiên cứu chế tạo ống nano cacbon ở trong nước, một số cán bộ của Viện đã cùng các nhà khoa học Nhật tại phòng thí của giáo sư Esashi thuộc trường Đại học Tohoku, Sendai, Nhật bản, đã tham gia thực hiện đề tài nghiên cứu "chế tạo ống nano cacbon để làm cực phát xạ trường (Field Emitter) kích thước nano" [16,17]

Cực phát xạ trường là một ống nano cacbon đứng trên một đầu nhọn silic kích thước vài nanômét (tip) được chế tạo theo phương pháp lắng đọng hoá học có dây đốt nóng HF-CVD), hoặc còn gọi là phương pháp lắng đọng hoá học có xúc tác (CAT-CVD), sẽ được trình bày kỹ hơn trong phần III. Hình 9 là sơ đồ hệ HF-CVD và ảnh hiển vi điện tử quét của một cực phát xạ trường chế tạo được tại Sendai (Nhật) . Chúng tôi hy vọng là với thiết bị HF-CVD tự chế tạo ở Viện Khoa học Vật liệu, cộng với sự hợp tác nghiên cứu đã được thiết lập với phòng thí nghiệm của giáo sư Esashi, trong thời gian đến chúng tôi sẽ đạt được các kết quả mới trong lĩnh vực nghiên cứu quan trọng này.



Hình 9: Cực phát trường ống nano cacbon chế tạo bằng phương pháp HF-CVD [18]

III. Màng kim cương chế tạo bằng phương pháp CVD [14, 20-22]

a. Một số nét chung về màng kim cương

Màng kim cương được chế tạo bằng phương pháp CVD, thường được gọi là màng CVD kim cương. Chất lượng của màng CVD kim cương phụ thuộc một cách quyết định vào hệ thiết bị, các thông số và quy trình công nghệ. CVD kim cương có thể có các tính chất như kim cương tự nhiên; Kim cương có cấu trúc lập phương tâm diện với cấu hình liên kết sp³. Khi kim

cương có lẫn graphít thì có thêm cấu hình liên kết sp^2 . Loại vật liệu này gọi là "cacbon như kim cương" (diamond-like carbon, DLC). Các phương pháp phân tích như phổ tán xạ Raman, Phổ nhiễu xạ tia X, Kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) có thể xác định cấu trúc của CVD kim cương. Kim cương là loại vật liệu có độ cứng và độ dẫn nhiệt rất cao. Hơn nữa, CVD kim cương có độ bền hoá học cao ngay cả ở nhiệt độ 700°C. Với độ rộng vùng cấm khoảng 5 eV, nó là vật liệu truyền qua cho mọi miền bước sóng, kể cả vùng khả kiến. Các tính chất điển hình của CVD kim cương được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1: Một số tính chất của CVD Kim cương

Tính chất	Giá trị	So sánh
Độ hoạt hoá	Đặc biệt thấp	-
Độ cứng (GPa)	80 ÷ 100	CBN: 50; SiC:40
Độ dẫn nhiệt riêng (W/cm.K)	5-20	Ag:4,3; Cu: 4,0; BeO: 2,2
Hệ số dẫn nở nhiệt	1,2	SiO ₂ : 0,5
Độ chiết suất	2,41 tại $\lambda = 590\text{ nm}$	Thủy tinh: 1,4-1,8
Độ truyền qua	225 nm ÷ IR xa	-
Độ rộng vùng cấm (eV)	5.4	Si: 1,12; GaAS: 1,43
Điện trở suất (Ohm.cm)	$10^{12} \div 10^{16}$	AlN: 10^{14} ; Al ₂ O ₃ : 10^{15}
Khối lượng riêng (g/cm ³)	3,51	Si: 2.32; Cu: 8,89

b. Công nghệ chế tạo và khả năng ứng dụng

Trong thuật ngữ tiếng Anh, phương pháp này được gọi bằng hai cách: Catalytic Chemical Vapor Deposition, viết tắt là CAT-CVD, hoặc là Hot Filament Chemical Vapor Deposition khi dùng kim loại xúc tác ở dạng dây (Filement) được đốt nóng, viết tắt là HF-CVD.

Phương pháp lắng đọng hoá học từ pha hơi có xúc tác, được các nhóm tác giả phát triển đầu tiên để chế tạo các loại màng như a-Si:F:H, a-SiGe, a-Si:H, và SiN_x. Sau đó, phương pháp này đã trở thành một trong những phương pháp mới, đơn giản, rẽ tiền, dùng để chế tạo các vật liệu khác như ống nano

cácbon và các vật liệu có kích thước nanô khác. Đặc biệt, trong 10 năm gần đây, phương pháp này được sử dụng nhiều trên thế giới như Nhật Bản, Hàn Quốc, Mỹ, Ý, Pháp, Đức, Đài loan, Trung Quốc... để chế tạo màng kim cương [20, 21].

Công nghệ CAT-CVD hay HF-CVD mở ra khả năng ứng dụng to lớn của vật liệu quý giá này. Do CVD kim cương có các tính chất như kim cương tự nhiên, nó là một loại vật liệu rất hữu ích và có nhiều ứng dụng, đặc biệt là trong lĩnh vực điện tử và quang điện tử. Dưới đây là một số ứng dụng chính của CVD kim cương:

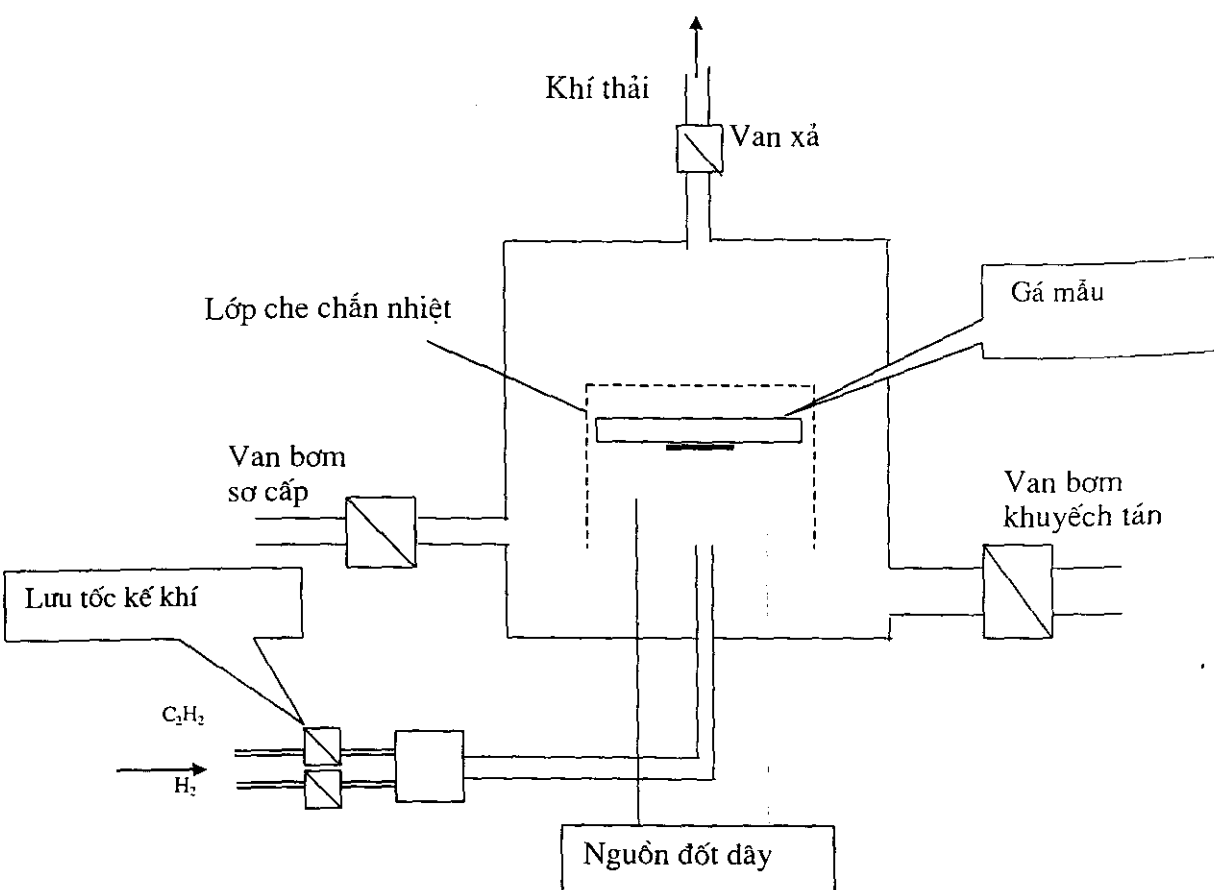
- Làm tản nhiệt cho các chip (Intergrated Circuit). Ngày nay khi các linh kiện ngày càng thu nhỏ thì lượng nhiệt tỏa ra trên một thể tích là rất lớn. Để đảm bảo cho các IC làm việc bình thường đòi hỏi nhiệt phải được tiêu tán nhanh. CVD kim cương có độ dẫn nhiệt cao, cách điện tốt là vật liệu tốt nhất cho mục đích này.
- Làm màng bảo vệ chống ăn mòn cơ học và hoá học;
- Làm Micro tip phát xạ điện tử để chế tạo kính hiển vi điện tử quét tunen, đặc biệt là công nghệ điện tử khắc kích thước nanômét;
- Các linh kiện điện tử, linh kiện cảm biến hoạt động ở nhiệt độ cao;
- Các linh kiện quang học.

Bên cạnh những đặc tính ưu việt đó, CVD kim cương có một số hạn chế. Vì độ cứng của kim cương cao nên khó gia công, lại chế tạo trong điều kiện áp suất thấp và nhiệt độ cao nên không đơn giản khi phối hợp với quy trình liên hoàn chế tạo các linh kiện điện tử. Đó là những điều thách thức còn phải được khắc phục trong tương lai.

Theo báo cáo mới nhất của Công ty Truyền thông về Thương mại (BBC), màng CVD kim cương là vật liệu gần gũi với thương mại nhất. Hơn 70% tổng giá trị mặt hàng kim cương ở Mỹ (150 triệu đôla) thuộc về các sản phẩm của màng CVD kim cương này [14]. Mặc dù đứng sau Nhật và Liên xô trong những năm 1980 trước đây, hiện nay Mỹ đang chiếm ưu thế trong lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng và phát triển loại vật liệu này. Mỹ là nước có số lượng bằng phát minh về màng CVD kim cương nhiều nhất, chiếm 43,8%, tuy

vậy một số nước khác như Hàn quốc, Canada, Đài loan cũng đang phát triển rất nhanh, chiếm được 12,5% số lượng bằng phát minh trong năm 2001.

Việc nghiên cứu công nghệ chế tạo màng CVD kim cương được bắt đầu thực hiện tại Viện khoa học Vật liệu từ năm 2001. Các kết quả thu được trong 2 năm 2001-2002 là: Đã xây dựng hệ thiết bị CAT-CVD và tiến hành nghiên cứu chế tạo màng kim cương bằng phương pháp lắng đọng hoá học từ pha hơi có dây xúc tác là W, sử dụng hỗn hợp khí $C_2H_2 + H_2$ [22].

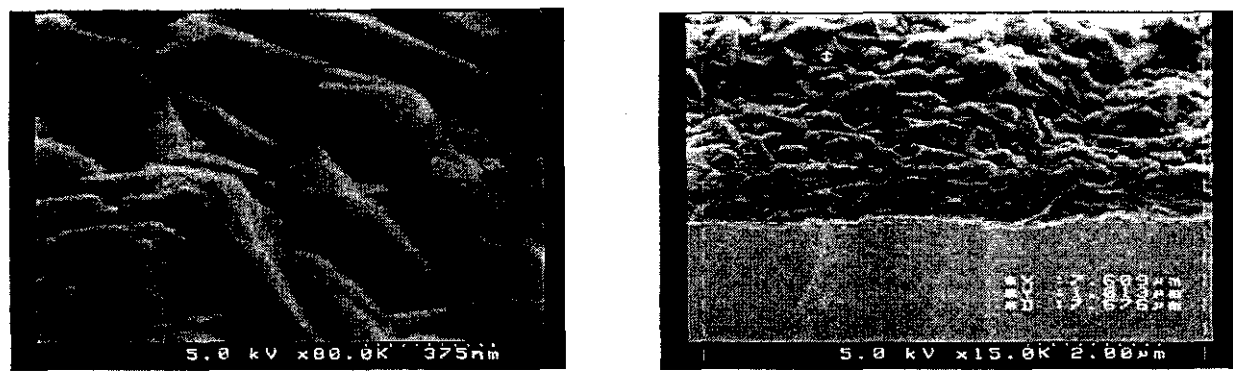


Hình 10: Sơ đồ nguyên lý thiết bị HF-CVD (CAT-CVD) tại Viện Khoa học Vật liệu dùng để tạo màng kim cương [22].

Hệ thiết bị này được xây dựng trên cơ sở một hệ chân không cao (tor.) đã được cải tiến và bổ sung một số bộ phận như: buồng lắng đọng kim cương được chế tạo bằng thép, lưu tốc kế khí có độ tinh chỉnh cao, hệ thống mẫu và đốt đế bằng dây điện trở. Chúng tôi đã tiến hành chế tạo được màng CVD kim cương trên đế silic định hướng (111). Nhiệt độ để có thể thay

bằng cách thay đổi dòng điện để đốt dây điện trở. Hình 10 là sơ đồ cấu tạo của hệ thiết bị HF-CVD đã được xây dựng ở Viện Khoa học Vật liệu [22].

Kết quả bước đầu chúng tôi đã chế tạo được màng CVD kim cương dày 1 μm trên đế silic định hướng (111). Màng chế tạo đã được kiểm tra bằng chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hình 11), nhiễu xạ tia X và đo phổ tán xạ Raman.



Hình 11: Màng kim cương có chiều dày 1 μm trên đế silic chế tạo bằng phương pháp HF-CVD dùng hỗn hợp khí $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ [22]

Năm 2002, Lãnh đạo Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ quốc gia đã phê duyệt dự án đầu tư chiều sâu cho phép Viện Khoa học Vật liệu mua hệ thiết bị lắng đọng hoá học từ pha hơi được tăng cường plasma sóng micromét (Micro wave plasma enhanced CVD), gọi tắt là MW-CVD hoặc MEP-CVD. Hệ máy MW-CVD ký hiệu AX 5200 1,5 kW đã được duyệt mua và theo kế hoạch sẽ được lắp đặt tại Viện Khoa học Vật liệu vào giữa năm 2003. Đây là một thiết bị hiện đại, được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới sử dụng để chế tạo màng kim cương. Vật liệu sử dụng để chế tạo màng kim cương chủ yếu là khí CH_4 và H_2 , hai loại khí có thể mua được và không quá đắt. Ngoài ra, trong thời gian qua Viện cũng đã cử một số cán bộ có trình độ cao đi thực tập, học tập và cùng tham gia thực hiện đề tài nghiên cứu về màng kim cương và ống nanô cacbon tại Nhật và Hàn quốc. Tại Viện, trong năm 2001-2002, một nhóm cán bộ cũng đã thực hiện thành công bước đầu chế tạo hệ máy HF-CVD để chế tạo màng kim cương. Hiện nay chúng tôi đang tiếp tục nghiên cứu công nghệ chế tạo màng CVD kim cương có cấu trúc nanô bằng phương pháp HF-CVD. Mục tiêu phấn đấu là tìm điều kiện tối ưu để chế

tạo màng CVD kim cương có cấu trúc và tính chất ổn định (thành phần hỗn hợp khí, nhiệt độ sợi đốt xúc tác; vật liệu, trạng thái bề mặt và nhiệt độ đế). Triển khai công nghệ chế tạo màng CVD kim cương bằng phương pháp MW-CVD trên hệ máy AX 5200 1,5 kW (Lắp đặt, vận hành, khai thác và xây dựng công nghệ chế tạo màng CVD kim cương). Tiến hành các nghiên cứu cấu trúc, các tính chất cơ lý hoá, tính chất quang, điện của màng CVD kim cương nhờ sử dụng các phương pháp phân tích và đo hiện đại (AFM, SEM, XRD, Micro-Raman, các phép đo điện, đo quang). Bước đầu nghiên cứu thử nghiệm sử dụng màng CVD kim cương cho một hai mục đích như sau: bảo vệ bề mặt, linh kiện quang, linh kiện cảm biến.

Lời cảm ơn

Tác giả xin chân thành cảm ơn Lãnh đạo Trung tâm KHTN và CNQG, Ban chủ nhiệm Chương trình nghiên cứu cơ bản về Khoa học Tự nhiên, Giáo sư Viện sĩ Nguyễn Văn Hiệu đã ủng hộ và cấp kinh phí cho đề tài nghiên cứu này. Xin chân thành cảm ơn Giáo sư Esashi (Đại học Tohoku, Sendai, Nhật) đã mời và hỗ trợ kinh phí cho một số cán bộ thực hiện đề tài sang làm việc dài hạn và ngắn hạn tại phòng thí nghiệm hiện đại của giáo sư. Tác giả xin bày tỏ lời cảm ơn đến Giáo sư Trương Văn Tân (Cơ quan Khoa học và Công nghệ Quốc phòng, Úc) đã thường xuyên cung cấp các tài liệu quý và những thông tin mới nhất về công nghệ chế tạo và ứng dụng ống nano cacbon. Một số kết quả nghiên cứu về ống nano cacbon và màng CVD kim cương trình bày trong bài này đã được các đồng nghiệp: PGS Lê Thị Trọng Tuyên, TS Phan Ngọc Minh, TS Chu Văn Chiêm, KS Ngô Quang Minh và KS Nguyễn Tuấn Hồng, cùng các đồng nghiệp khác của phòng Vật lý và Công nghệ Linh kiện và các phòng nghiên cứu khác của Viện Khoa học Vật liệu thực hiện thành công trong thời gian qua. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Iijima, Nature (London) V. 354 (1991) p. 56
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi< Nature (London) V. 363 (1993) p. 603
- [3] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, Nature (London) V. 363 (1993) p. 605
- [4] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. Science V. 297 (2002) pp. 787-792
- [5] Nguyễn Xuân Chánh, Bảy kỳ quan của thế giới nano. Vật lý ngày nay T. XIII, số 6 (53) (2002), tr. 10-15
- [6] Nguyễn Xuân Chánh, ống nano cacbon - một số ứng dụng mới trong lĩnh vực điện tử, Vật lý ngày nay T. XII, số 3 (44) (2001), tr. 1-7
- [7] P. M. Ajayan, Carbon nanotubes, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, ed. By H. S. Nalwa. V.5 Organics, Polymers, and Biological Materials Academic Press 2000, pp. 329-59
- [8] Michael Keegan, 5,000 miles no stopping <http://www.voice.neu.edu/voice/972013/hydrogen.html>
- [9] Boston Team Claims Development of 5,000-Mile Range Onroad Hydrogen Storage Method. <http://www1.mvh.net/~...ter/feb97-boston.html>
- [10] Gautam Gundiah, A. Govindaraja, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan and C. N. R. Rao, Hydrogen storage in carbon nanotubes and related materials. J. Materials Chemistry, 2003, 13, 99 209-213.
- [11] Nanotechnology: The Technology for the 21st Century, APEC for Technology Foresight, Vol. II, August 2002.
- [12] World leader in nanofiber technology. Hyperion Catalysis International, Cambridge, USA.
- [13]. Valentini, I. Armentano, and J. M. Kenny; C. Cantalini, L. Lzzi and S. Santucci, Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films. Appl. Phys. Lett. V. 82, No 6 (2003), pp. 961-963

- [14] Materials Today, Mar 2003; Vật lý ngày nay T. XIV, số 2 (55) 4/ 2003. Tr. 18-19
- [15] Nature V. 119, October 2002.; Vật lý ngày nay T. XIV, số 2 (55) 4/ 2003. Tr. 19-20
- [16] Materials Today, November 2002, p.16
- [17] Lê T. T. Tuyen, Phan Ngoc Minh, Takahito Ono, Masayoshi Esashi, Chu Van Chiem, Nguyen Tuan Hong, Nguyen Xuan Nghia, and Phan Hong Khoi. Approaches to growing: (i) Carbon Nanotubes and (ii) Diamond Nanocrystallites for Electron Field - Emission - Devices. Presented at the workshop on Physics and Nanotechnology, Hanoi 21-22.06.2002
- [18] Phan Ngoc Minh, Le T. T. Tuyen, Taskahito Ono, H. Mimura, K. Yokoo and Masayoshi. Carbon Nanotube on a Si tip for electron field emitter. Japanese Journal of Applied Physics (Letter), Vol. 41 (2002) pp. L1409-L1411.
- [19] Le T. T. Tuyen, Phan Ngoc Minh, Takahito Ono, Masayoshi Esashi. Preliminary results on growing individual carbon nanotube on nanô-sized Si-tips for electron field emission device. Presented at the Sensor Symposium, Kyoto, 2002; Kyoto 30-31.05.2002.
- [20] T.A Raikar et al. Solid State and Materials Science, 25 (2000) pp. 163-277
- [21] T. Sharda, M. M. Rahaman, Y. Nukaya, T. Soga. T. Jumbo. M. Umeno. Diamond and Related Materials V. 10 (2001) pp. 561-567
- [22] Chu Van Chiem, Nguyen Tuan Hong, Le Thi Trong Tuyen, Phan Hong khoi. Raman, XRD, SEM and AFM study of pseudo-diamond thin films prepared by HF CVD. Hội nghị Quang học Quang phổ toàn quốc lần thứ III, Nha trang 11-15 tháng 8 năm 2002.