

Chương 9. Phương pháp tổng hợp gồm sử dụng pháp hơi

Phan Văn Tường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm..

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 63 – 68.

Từ khoá: Phương pháp CVT, pha hơi, phương pháp CVD.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 9	CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP GỒM CÓ SỬ DỤNG PHA HƠI.....	2
9.1	Phương pháp CVT	2
9.1.1	Phương pháp CVT để tinh chế chất rắn, để chuyển chất rắn từ bột thành dạng hạt tinh thể hoàn chỉnh có kích thước lớn hơn.....	2
9.1.2	Phương pháp CVT để tổng hợp gốm.....	4
9.2	Phương pháp phân huỷ hoá học từ pha hơi (Chemical-Vapor-Decomposition gọi tắt là phương pháp CVD)	5

Chương 9

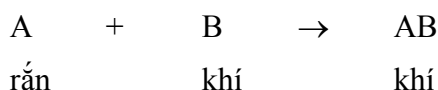
CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP GỒM CÓ SỬ DỤNG PHA HƠI

Có rất nhiều phương pháp sử dụng pha hơi trong kỹ thuật tổng hợp vật liệu gốm. Trước hết chúng ta khảo sát kỹ thuật sử dụng phản ứng vận chuyển trong pha hơi (Chemical Vapor Transport) viết tắt là phương pháp CVT.

9.1 Phương pháp CVT

9.1.1 Phương pháp CVT để tinh chế chất rắn, để chuyển chất rắn từ bột thành dạng hạt tinh thể hoàn chỉnh có kích thước lớn hơn

Ví dụ xét phản ứng tổng quát:



Phản ứng này theo chiều thuận có $\Delta H > 0$.

Khi cân bằng ở nhiệt độ T , thì ở $T_1 < T$ khí AB sẽ phân huỷ cho chất rắn A, ở nhiệt độ $T_2 > T$ chất rắn A sẽ kết hợp với khí B để tạo thành khí AB.

Nếu ta có chất rắn A lẫn tạp chất cần phải tinh chế thì đưa vào một ống thạch anh để trong lò. Giữ một hiệu số nhiệt độ cố định ở hai đầu ống T_1 và T_2 ($T_2 > T > T_1$; T là nhiệt độ ở trạng thái cân bằng). Nếu phản ứng trên đây có $\Delta H > 0$ nghĩa là phản ứng theo chiều thuận, thu nhiệt thì đặt chất A cần tinh chế vào đầu nóng của ống sẽ tạo thành khí AB, đầu lạnh của ống khí AB phân huỷ và cho tinh thể chất rắn A tinh khiết. Ngược lại, nếu phản ứng trên đây theo chiều thuận tỏa nhiệt thì đặt chất A cần tinh chế vào đầu lạnh của ống và đầu nóng của ống thu được tinh thể rắn A nguyên chất. Hằng số cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ, do đó nồng độ cân bằng của khí AB thay đổi theo suốt chiều dài của ống.



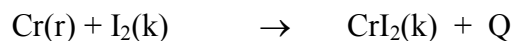
Hình 41.

Thực hiện phản ứng vận chuyển $A(r) + B(r) \rightarrow AB(k)$ để tinh chế A và chuyển bột A thành tinh thể A

Ví dụ: Xét phản ứng thu nhiệt của sự oxi hoá platin ở trên 1200°C thành sản phẩm pha khí $\text{Pt}(r) + \text{O}_2 \rightarrow \text{PtO}_2(k) - Q$, khí PtO_2 khuếch tán vào khu vực nhiệt độ thấp hơn và phân huỷ tại đó

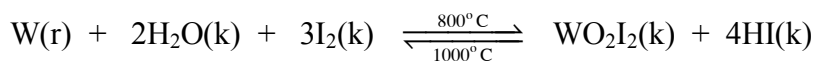
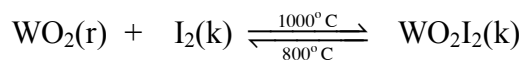
thành bột Pt kim loại. Điều này giải thích vì sao lò điện có sợi đốt bằng dây Pt hoặc bằng hợp kim Pt, khi làm việc ở nhiệt độ cao trên 1200°C lâu ngày thấy xuất hiện ở miệng lò bột trắng Pt. Để đảm bảo tuổi thọ của lò cần làm việc trong môi trường khí trơ (N₂, Ar).

Van Aekel đã dùng phương pháp đó để tinh chế một số kim loại dựa trên phản ứng toả nhiệt với hơi iốt. Ví dụ:

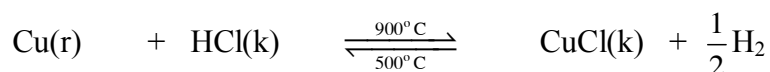
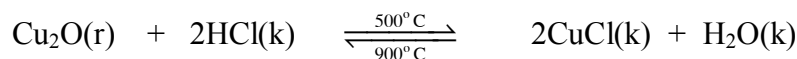


Phương pháp iốt có thể áp dụng để tinh chế Ti, Hf, V, Nb, Cu, Ta, Fe, Th,... hoặc kéo các kim loại đó ra khỏi các hợp chất như nitrua, cacbon, oxit.

Có thể cải biến phương pháp iốt để tách hỗn hợp hai kim loại bằng cách vận chuyển chúng theo những hướng ngược nhau trên cơ sở tiến hành đồng thời cả hai phản ứng có dấu ΔH ngược nhau. Ví dụ tách WO₂ và W khi sử dụng các chất mang là hơi iốt và hơi nước. Các phản ứng xảy ra gồm:

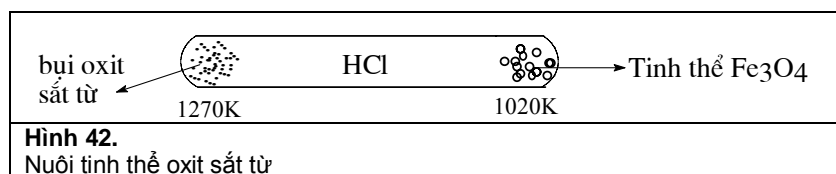


Kết quả của quá trình vận chuyển cho W kim loại lắng kết vùng lò có nhiệt độ 1000°C và WO₂ lắng kết ở vùng lò có nhiệt độ 800°C. Dùng HCl làm khí vận chuyển có thể tách được hỗn hợp Cu và Cu₂O theo các phản ứng:



Vì rằng CuCl tạo thành từ Cu₂O theo chiều phản ứng toả nhiệt, còn Cu thì phản ứng với HCl theo chiều thu nhiệt, nên vùng nhiệt độ cao của lò cho lắng kết Cu₂O còn vùng nhiệt độ thấp sẽ lắng kết bột Cu.

Một ví dụ thông dụng nhất của phương pháp CVT để làm lớn dần tinh thể oxit sắt từ dựa theo phản ứng:



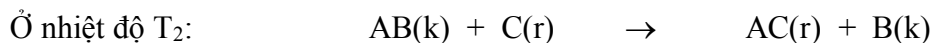
Bột oxit sắt từ được đặt vào một đầu của ống thạch anh đã hút chân không và nạp khí HCl vào rồi hàn ống lại. Phản ứng trên đây có giá trị ΔH dương nên khi đun nóng lên cân bằng sẽ

chuyển dịch về phía phải để tạo thành khí clorua sắt. Phía lạnh của ống sẽ mọc lên các tinh thể oxit sắt từ.

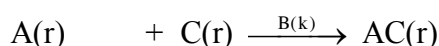
9.1.2 Phương pháp CVT để tổng hợp gốm

Phương pháp CVT có thể sử dụng để tổng hợp gốm.

Xét sơ đồ tổng quát sau:



Phản ứng tổng cộng:



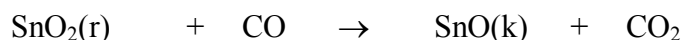
Trong phản ứng đó, khí B đóng vai trò chất vận chuyển pha rắn A thành khí AB tăng mức độ tiếp xúc với pha rắn C để tạo thành pha rắn AC và giải lại khí B ở trạng thái ban đầu. Dưới đây ta xét một vài trường hợp cụ thể.

a) Tổng hợp gốm Ca_2SnO_4

Bằng phương pháp gốm truyền thống rất khó thực hiện vì phản ứng sau đây xảy ra rất chậm chạp:



Nhưng trong khi hỗn hợp có mặt khí CO thì phản ứng xảy ra một cách nhanh chóng. Đó là do phản ứng vận chuyển sau:

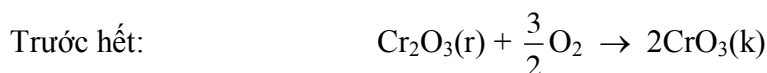


rồi khí SnO phản ứng với CaO và CO_2 để tạo thành Ca_2SnO_4

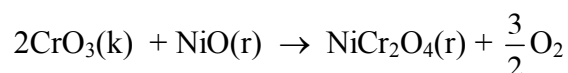


b) Tổng hợp $NiCr_2O_4$

Tương tác giữa NiO và Cr_2O_3 xảy ra rất chậm chạp, nhưng khi có mặt oxi thì phản ứng tiến hành một cách nhanh chóng. Điều này có thể giải thích dựa theo cơ chế của phương pháp CVT:

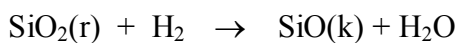


Sau đó pha khí CrO_3 bao phủ dễ dàng các hạt NiO và phản ứng:

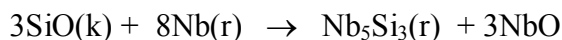


c) Tổng hợp Nb_5Si_3

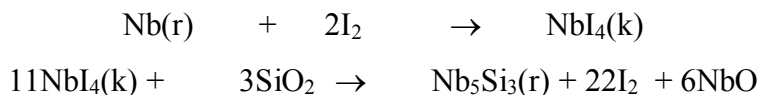
Không thể tiến hành phản ứng trực tiếp giữa Nb và Si theo phương pháp gốm truyền thống để tạo thành Nb_5Si_3 mà phải sử dụng phương pháp CVT cho SiO_2 phản ứng với bột kim loại Nb với sự có mặt của khí mang là H_2 hoặc hơi iôt:



Khí SiO dễ dàng bao phủ lên bề mặt bột kim loại Nb để thực hiện phản ứng:

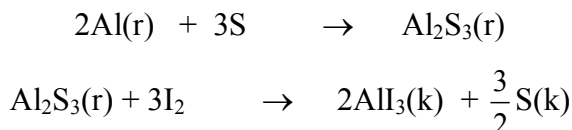


Hơi iốt cũng có tác dụng tiến hành phản ứng tổng hợp Nb_5Si_3 do có sinh ra khí NbI_4 phản ứng dễ dàng với SiO_2 .



d) Tổng hợp Al_2S_3

Tương tác giữa lưu huỳnh với nhôm xảy ra rất chậm chạp ngay cả khi nung nóng lên đến 800°C vì rằng lớp sản phẩm sunfua tạo ra rất mịn và dày đặc che phủ lấy nhôm kim loại chưa phản ứng. Sự có mặt của hơi iốt và gradient nhiệt độ (100°C) có khả năng phản ứng đến cùng, vì sản phẩm Al_2S_3 bị hơi iốt đuổi ra dưới dạng iôtua.



Ở vùng lạnh của lò (700°C) sẽ mọc lên các tinh thể không màu Al_2S_3 .

e) Tổng hợp gốm Cu_3TaSe_4

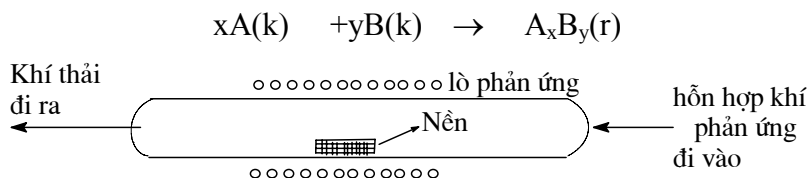
Đun nóng đồng thời các đơn chất Cu, Ta, Se đến 800°C trong hơi iốt. Vùng lạnh hơn (750°C) thấy mọc lên các tinh thể Cu_3TaSe_4 là kết quả của quá trình qua giai đoạn trung gian tạo thành iôtua phức ở pha hơi.

g) Tổng hợp woframat kẽm ZnWO_4

Khi đun nóng các oxit ZnO , WO_3 ở 1060°C trong khí quyển khí clo thì ở vùng có nhiệt độ 980°C kết tinh các tinh thể ZnWO_4 , phản ứng vận chuyển được thực hiện do tạo thành pha trung gian clorua dễ bay hơi.

9.2 Phương pháp phân huỷ hoá học từ pha hơi (Chemical-Vapor-Decomposition gọi tắt là phương pháp CVD)

Để tổng hợp vật liệu gốm có thành phần A_xB_y theo phương pháp CVD chúng ta phải chọn chất ban đầu là các hợp chất của A và các hợp chất của B đều dễ bay hơi và đặc biệt là nhiệt độ phân huỷ hơi của chúng rất gần nhau. Chọn kỹ thuật dẫn hai chất khí đó vào buồng phản ứng, giữ ở nhiệt độ phân huỷ sao cho tỷ lệ hợp phần của của hai chất A và B đạt đúng hợp thức A_xB_y . Lúc phân huỷ sẽ xảy ra phản ứng:

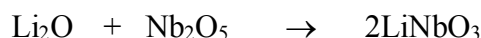


Hình 43.

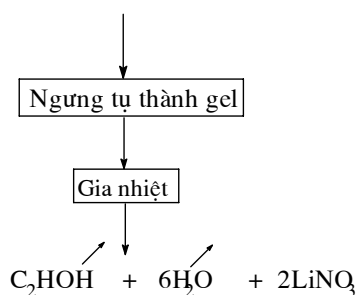
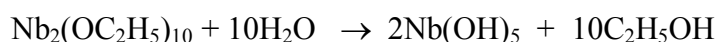
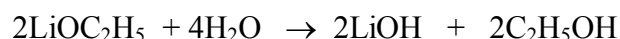
Thiết bị phản ứng theo phương pháp CVD

Hợp chất dễ bay hơi thông thường là các halogenua, hiđrua, hợp chất cơ nguyên tố. Thông thường, người ta cho phản ứng đó xảy ra trên bề mặt một vật liệu nền để tạo thành một màng mỏng bằng gốm có tính chất vật lý mong muốn, phủ lên vật liệu nền đó. Muốn vậy, cần đun nóng vật liệu nền lên đến nhiệt độ phân hủy của A và B. Trong trường hợp cần thu sản phẩm A_xB_y dưới dạng bột thì cần nung nóng toàn bộ buồng phản ứng đến nhiệt độ phân hủy. Đôi lúc phải dùng một loại khí trơ để đưa các hợp chất dễ bay hơi của A và B vào khu vực phản ứng theo tỷ lệ mong muốn.

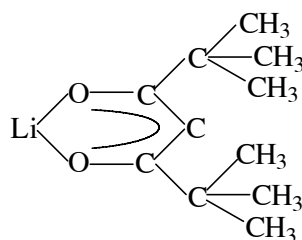
Ví dụ tổng hợp gốm litiniôbat (LiNbO_3) có thể thực hiện theo phương pháp gốm truyền thống nghĩa là tiến hành phản ứng giữa các oxit:



hoặc phương pháp sol-gel khi thủy phân đồng thời alcoxít liti và niobi. Ví dụ etoxít của Li và Nb:



Theo phương pháp CVD thì việc sử dụng chất ban đầu là alcoxít có khó khăn vì chúng không có khả năng bay hơi giống nhau: alcoxít của liti khó bay hơi hơn alcoxít của niobi. Do đó phải chọn hợp chất cơ liti khác có độ bay hơi gần với alcoxít niobi, ví dụ hợp chất đixetonat trong đó liti được phối trí với 2,2,6,6-tetrametylheptan-3,5-di-ol.



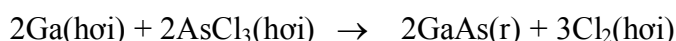
Hợp chất của liti được đun nóng tới 520 K còn penta metoxít của niobi thì nung nóng tới 470 K trong một dòng khí argon có chứa oxi. Nếu cần phủ LiNbO_3 lên nền gốm thì phải đun nóng nền gốm đến tới 720 K, tại đó có hợp chất cơ liti và cơ niobi bị phân hủy và lắng đọng xuống tạo thành màng gốm LiNbO_3 .

Trên đây chúng ta dùng nhiệt để phân huỷ hợp chất cơ nguyên tố có trường hợp dùng bức xạ điện từ để phân huỷ thì gọi là phương pháp quang phân (Chemical Vapor Photodecomposition gọi tắt là phương pháp CVP).

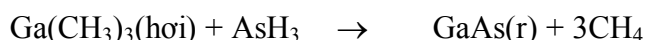
Nếu màng gồm tạo thành có cấu trúc tinh thể giống với cấu trúc tinh thể của bề mặt nền thì gọi là phương pháp VPE (Vapor Phase Epitaxi). Đây là một phương pháp quan trọng để gắn bó các chất bán dẫn vào những nơi cần có đơn tinh thể thành phần chính xác và điều chỉnh được. Ví dụ tổng hợp gồm asenua gali bằng phương pháp VPE.

Tổng hợp asenua gali (GaAs)

Sử dụng hơi asen clorua (AsCl_3 thăng hoa ở 376°C) làm chất mang pha hơi gali tới vùng phản ứng. Tại đó lớp đơn tinh thể GaAs sẽ lắng xuống:

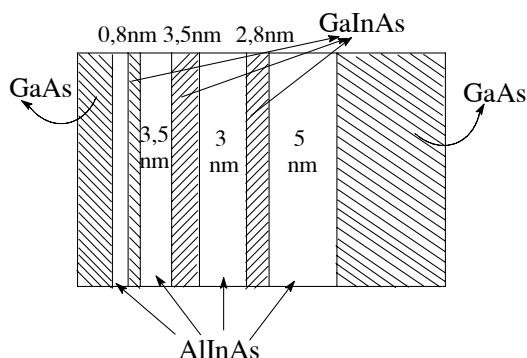


hoặc sử dụng cơ gali. Ví dụ trimetyl gali phản ứng với hơi asen AsCl_3 (khí rất độc).



Tổng hợp telur thủy ngân (HgTe)

Lần đầu tiên HgTe được điều chế theo phương pháp VPE vào năm 1984 bằng cách dùng năng lượng của tia tử ngoại để tiến hành phân huỷ hợp chất cơ telur trong hơi thủy ngân. Dùng hiđrô làm khí mang để dẫn hơi dietyl telur $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vào vùng chứa hơi thủy ngân đã được đun nóng trước. Cho hỗn hợp các khí đó đi qua chất nền đã được đun nóng đến 470°C rồi chiếu một chùm tia tử ngoại sẽ lắng đọng một lớp mỏng đơn tinh thể HgTe. Việc sử dụng năng lượng từ tia tử ngoại cho phép hạ thấp nhiệt độ phân huỷ. Nhờ đó mà có thể tạo thành các lớp xen kẽ HgTe và CdTe. Khi tiến hành phân huỷ ở nhiệt độ cao thì xảy ra sự khuếch tán cadimi, thủy ngân từ lớp này đến lớp khác làm sai lệch thành phần vật liệu. Ở nhiệt độ thấp hạn chế được sự khuếch tán đó.



Hình 44.

Những lớp mỏng trong vùng hoạt động của một lazer thác lượng tử

Phương pháp MBE (Molecular Beam Epitaxy) cho phép tổng hợp được những “tấm” vật liệu kiểu bánh kẹp sử dụng trong thiết bị lazer thác lượng tử (laze à cascade quantique). Hình 44 mô tả “tấm” vật liệu như vậy. Nền tinh thể là mạng lưới asenua gali (GaAs), trong đó có những lớp cực mỏng (cỡ nanomet) là dung dịch rắn thay thế Ga^{3+} bằng In^{3+} hoặc Al^{3+} . Ví dụ cứ một lớp là $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ lại đến một lớp là $\text{Al}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$. Theo phương pháp đó người ta chọn các hợp chất

dễ bay hơi của Al, Ga, In, As đặt trong lò có hệ thống điều chỉnh nhiệt độ chính xác. Lò có một lỗ nhỏ đủ để cho một chùm các phân tử của các chất trên đây hướng tới một cái nền bằng tinh thể InP. Tinh thể nền InP được đun nóng trước đến nhiệt độ thích hợp, tại đó sẽ lắng đọng xuống những màng đơn tinh thể có thành phần xác định.