

Mô phỏng quá trình phun nhiệt phân hỗ trợ siêu âm bằng phương pháp phần tử hữu hạn

Simulation of Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition Method by Finite Element Method

Phạm Phi Hùng^{1*}, Lương Hữu Bắc¹, Cao Xuân Quân²

¹ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Viện đo lường Việt Nam, Nhà D - Số 8 đường Hoàng Quốc Việt, Phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 24-12-2015; chấp nhận đăng: 28-9-2018

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả mô phỏng quá trình phun nhiệt phân hỗ trợ siêu âm bằng phương pháp phần tử hữu hạn. Các thông số công nghệ như áp suất dòng khí mang, khoảng cách từ đầu phun tới đế và tốc độ bơm dung dịch được thay đổi để xác định chế độ công nghệ tối ưu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, diện tích vùng đồng đều của màng đạt giá trị lớn nhất khi áp suất dòng khí mang từ 60 lb/in² đến 80 lb/in², khoảng cách từ đầu phun tới đế trong khoảng từ 13 đến 15 cm và tốc độ bơm dung dịch nhỏ hơn 1,5 ml/phút. Kết quả mô phỏng phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Từ khóa: phun nhiệt phân hỗ trợ siêu âm, mô phỏng, màng mỏng

Abstract

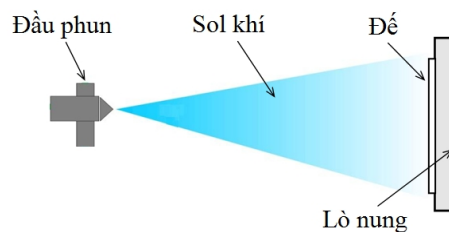
The current paper introduces simulation results of the ultrasonic spray pyrolysis technique by the finite element method. In order to get the optimal uniformity of deposited film on the substrate, the technology parameters such as carrier gas pressure, solution pump speed and distance from substrate to spray nozzle were varied. The study results showed that the optimal calculated pressure of carrier gas flow is from 60 lb/in² to 80 lb/in², the distance from substrate to spray nozzle is from 13 cm to 15 cm and solution pump speed smaller than 1.5 ml/min. The results obtained from experiments are compared with the simulated results and found to be similar to each other.

Keywords: ultrasonic spray pyrolysis method, simulation, thin film

1. Giới thiệu

Trong kỹ thuật phun phủ nhiệt phân (spray pyrolysis deposition) dòng khí nén, trợ về mặt hóa học được sử dụng để mang dung dịch tiền chất của các muối, với tỉ lệ hợp phần xác định, hình thành dưới dạng sol khí đến bề mặt đế được gia nhiệt [1, 2]. Ở một nhiệt độ xác định trên bề mặt đế, các chất trong các sol khí trải qua quá trình nhiệt phân, thực hiện phản ứng hóa học và tiếp theo là hợp nhất các hợp phần với nhau dẫn đến hình thành màng mỏng có hình thái bề mặt, độ đồng đều và thành phần mong muốn. Các sản phẩm dễ bay hơi khác và dung môi dư sẽ thoát đi ở dạng pha hơi. Dung dịch tiền chất được bơm vào đường dẫn dung dịch và đưa vào đầu phun có đường kính cỡ 100 đến 500 μm. Dưới tác dụng của áp suất cao từ nguồn khí mang, dung dịch tiền chất được phân tán thành những hạt sol khí rất nhỏ. Dòng sol khí này được phun phủ lên bề mặt đế đã

được gia nhiệt. Tại đế, dưới tác dụng của nhiệt các sol khí bị nhiệt phân và tạo thành màng mỏng. Độ đồng đều của màng mỏng phụ thuộc mạnh vào kích thước của sol khí và độ đồng đều của dòng sol khí. Thông thường kích thước sol khí cỡ vài chục micromet. Để có thể phân tán nhỏ hơn kích thước sol khí, tại đầu phun được lắp thêm bộ rung siêu âm. Dưới sự hỗ trợ của siêu âm, kích thước sol khí giảm xuống đáng kể. Sol khí có thể đạt kích thước cỡ micromet, và do đó làm tăng chất lượng của màng mỏng chế tạo được.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp phun phủ nhiệt phân

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 916061003
Email: hungpp.vmi@gmail.com

Phương pháp phun phủ nhiệt phân đã được sử dụng để chế tạo nhiều loại màng mỏng khác nhau [3-5]. Chất lượng của màng mỏng lắng đọng bằng phương pháp phun phủ nhiệt phân ảnh hưởng bởi rất nhiều thông số công nghệ trong một dải rộng [1, 6, 7]. Để nâng cao chất lượng màng, chúng tôi sử dụng bộ rung siêu âm ở đầu phun để phân tán nhỏ hơn nữa kích thước giọt sol dung dịch. [8] Tuy nhiên, bằng phương pháp thực nghiệm, rất khó tìm được điều kiện tối ưu cho các thông số công nghệ để thu được màng mỏng có chất lượng cao. Do đó, trong công trình này chúng tôi thực hiện mô phỏng quá trình phun phủ nhiệt phân bằng phương pháp phân tử hữu hạn nhằm xác định các thông số đầu vào vào tối ưu bao gồm áp suất khí mang và tốc độ bơm dung dịch đưa vào đầu phun, khoảng cách đầu phun đến đế lắng đọng. Kết quả được đánh giá qua diện tích vùng đồng đều của dòng sol khí trên bề mặt vuông góc với đầu phun.

2. Thục nghiệm

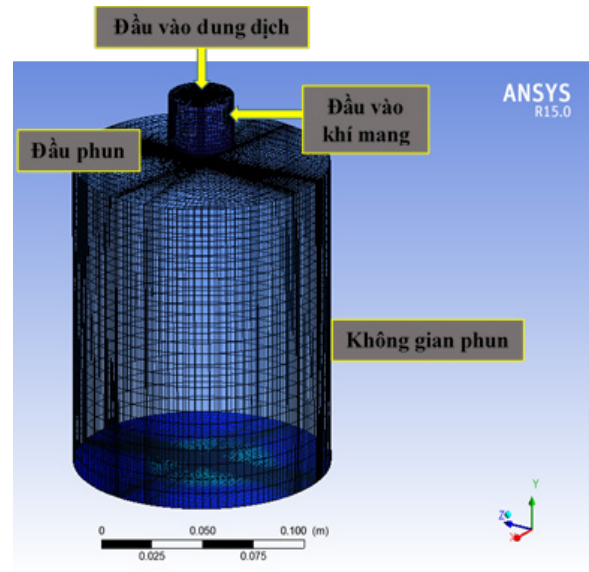
Quá trình tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phun nhiệt phân phụ thuộc vào các thông số công nghệ như áp suất dòng khí, tốc độ bơm dung dịch và khoảng cách đầu phun đế. Để tiến hành mô phỏng, chúng tôi xây dựng mô hình hình học đầu phun có cấu tạo và kích thước bằng với kích thước của đầu phun thực (hình 2). Chúng tôi xây dựng mô hình mô phỏng bằng cách đặt toàn bộ đầu phun đã lắp ghép bộ định hướng khí vào một không gian phun với một thể tích xác định. Điều kiện biên của mô hình mô phỏng là vách của vùng không gian này có tương tác với các phân tử khí và phân tử dung dịch theo kiểu tương tác escape. Nghĩa là các phân tử khí và phân tử dung dịch thoát ra ngoài qua vách ngăn của vùng không gian. Hình 2 mô tả một số vị trí của vùng không gian mô phỏng, trong đó, dung dịch được bơm từ đầu vào (1), áp suất khí được thay đổi ở đầu vào (2), và kết quả dòng sol khí phun ở đầu ra (3).

Sử dụng phần mềm ANSYS để tiến hành chia lưới tính toán toàn bộ không gian mô phỏng bao gồm, đầu rung siêu âm, bộ định hướng dòng khí và vùng không gian phun ở đầu ra của đầu phun. Đầu ra của bài toán mô phỏng là kết quả của quá trình phun dòng sol khí phụ thuộc vào áp suất khí và tốc độ bơm dung dịch. Kết hợp với thực nghiệm, chúng tôi xác định vùng không gian phun được giới hạn bởi một khối hình trụ có chiều cao giới hạn 17 cm, tương đương với khoảng cách cực đại cho phép đầu rung siêu âm hoạt động trong hệ thực và đường kính 16 cm, tương đương với diện tích bao quanh của mặt lò nung, nơi đặt đế để lắng đọng màng. Các điều kiện biên được thiết lập cho các vùng tiếp giáp giữa các bộ phận hình học cùng với không gian phun, bao gồm tương tác phản xạ và tán xạ với các thành phần vật chất trong quá trình hoạt động. Vỏ của bộ phận đầu phun và bộ phận định hướng dòng khí là hợp kim

nhôm và inox, tường của không gian phun là không khí. Dung dịch phun sử dụng trong mô phỏng là rượu ethyl [Hình 3].



Hình 2. Cấu tạo của đầu phun rung siêu âm



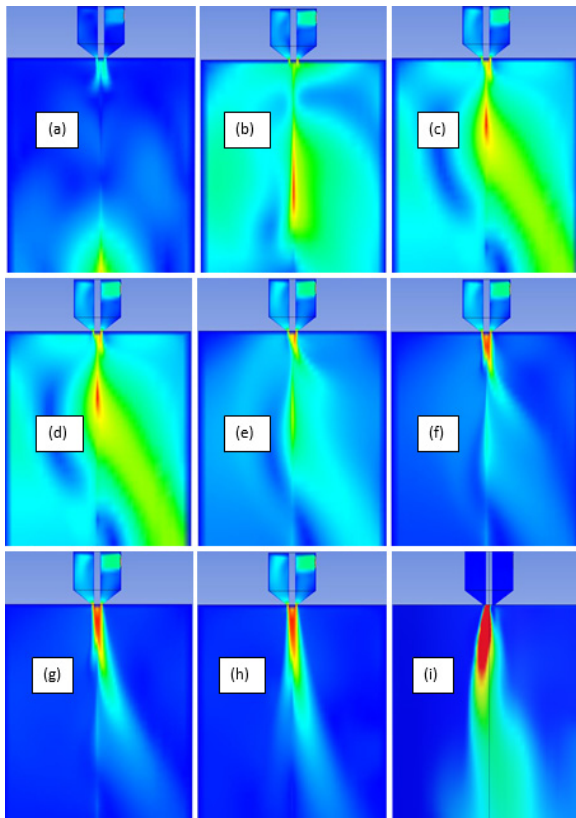
Hình 3. Mô hình mô phỏng quá trình phun nhiệt phân hỗ trợ siêu âm

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả mô phỏng được thể hiện trên hình 4, 5 và 6. Sự phụ thuộc của dòng sol khí phun vào áp suất khí đầu vào được thể hiện trên hình 4. Nhận thấy, khi áp suất khí nhỏ (10 lb/in^2), áp lực của dòng khí chưa đủ lớn để định hướng dòng hạt sol khí dẫn đến dòng sol khí đi đến để chủ yếu dưới tác dụng của trọng lực của hạt sol. Các hạt sol tích tụ hầu hết ở một vùng diện tích rất nhỏ trên đế thẳng với đầu phun. Khi áp suất khí mang tăng lên trong khoảng 20 lb/in^2 đến 50

lb/in² (hình 4b – f), chúng ta có thể thấy mật độ dòng sol khí đi đến bề mặt mẫu rất lớn. Tuy nhiên, sự phân bố dòng sol khí không đồng đều trên diện tích bề mặt để được phun. Trong vùng này, áp suất khí chưa đủ lớn để tách được sol khí định hướng theo dòng. Các sol khí chưa được phân tán rõ rệt, bị kết lại với nhau. Khi áp suất khí mang tăng lên trong khoảng từ 60 đến 80 lb/in² (hình 4f – h), nhận thấy, áp suất khí đủ lớn để định hướng dòng sol và phân tán hạt sol dòng sol khí đã được phân tán đồng đều hơn, có mật độ thấp hơn. Vùng sol khí đồng đều này sẽ cho kết quả lắng đọng màng có chất lượng tốt.

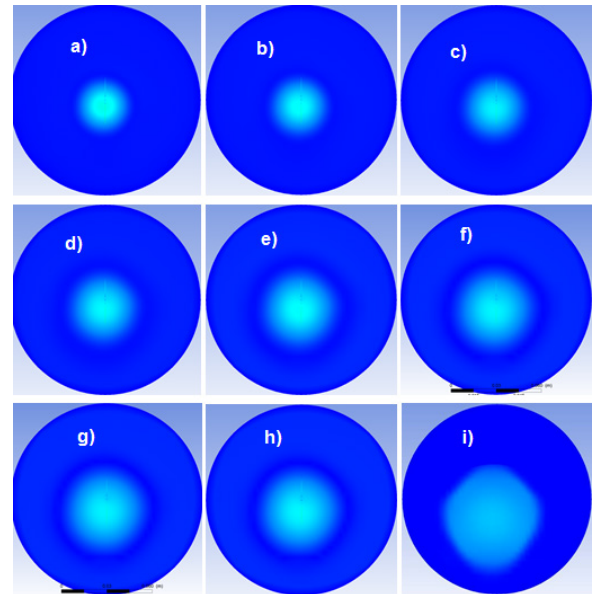
Khi áp suất khí mang cao hơn 80 lb/in², vùng sol khí đồng đều bị phá vỡ (hình 4i). Dòng sol đã tạo thành dòng khí rối loạn, và tạo thành dòng khí xoáy trên bề mặt để do áp suất dòng khí quá cao. Từ kết quả mô phỏng này, chúng ta có thể thấy áp suất khí mang thích hợp cho việc tạo màng đồng đều trong khoảng từ 60 đến 80 lb/in².



Hình 4. Sự phụ thuộc của dòng sol khí vào áp suất khí đầu vào a) 10 lb/in², b) 20 lb/in², c) 30 lb/in² d) 40 lb/in², e) 50 lb/in², f) 60 lb/in², g) 70 lb/in², h) 80 lb/in² và f) 90 lb/in²

Sử dụng các kết quả mô phỏng sự phụ thuộc của dòng sol khí phân tán vào áp suất, chúng tôi chọn áp suất là 80 lb/in² để nghiên cứu ảnh hưởng của khoảng cách từ đầu phun đến để tới chất lượng màng lắng đọng. Khoảng cách đầu phun để được thay đổi trong

khoảng từ 8 cm đến 16 cm. Kết quả mô phỏng sự phụ thuộc của diện tích và độ đồng đều của màng lắng đọng vào khoảng cách đầu phun và để được trình bày trên hình 5.



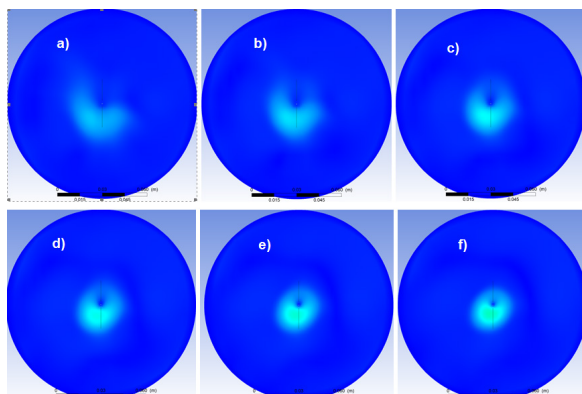
Hình 5. Sự phụ thuộc vùng lắng đọng vào khoảng cách đầu phun đến để a) 8 cm; b) 9 cm; c) 10 cm; d) 11 cm; e) 12 cm; f) 13 cm; g) 14 cm; h) 15 cm và i) 16 cm

Kết quả cho thấy, khi tăng dần khoảng cách từ đầu phun tới để, vùng diện tích lắng đọng màng tăng dần. Kết quả này cũng có thể thấy rõ khi quan sát trên hình 5h. Khi đầu phun ở khoảng cách rất gần để (8 cm – 11 cm) vùng diện tích được lắng đọng rất nhỏ và mật độ hạt sol lắng đọng quá cao ở một vùng diện tích nhỏ, dẫn tới vị trí này của màng hình thành có độ dày lớn hơn so với vùng lân cận. Khi khoảng cách từ đầu phun tới để tăng lên trong khoảng từ 12 cm đến 15 cm, vùng diện tích lắng đọng được mở rộng hơn. Diện tích vùng lắng đọng này thay đổi không lớn khi thay đổi khoảng cách. Sự khác biệt về mật độ phân tử sol lắng đọng giữa vùng trung tâm và vùng xung quanh không khác biệt rõ rệt thể hiện sự đồng đều của lớp màng lắng đọng. Khi khoảng cách ở rất xa mẫu (khoảng cách lớn hơn 16 cm), dòng sol khí đến bề mặt lắng đọng ở khoảng cách này không còn tuân theo sự định hướng của dòng khí mang dẫn tới sự rối loạn dòng sol, và vùng lắng đọng tạo ra không còn đồng đều. Như vậy, khoảng cách đầu phun đến mẫu được giữ trong khoảng từ 12 đến 15 cm để tạo được vùng diện tích lắng đọng lớn và đồng đều.

Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ bơm dung dịch vào đầu phun tới mật độ hạt sol trong vùng lắng đọng, chúng tôi sử dụng kết quả xác định khoảng cách tối ưu từ đầu phun tới để là 14 cm và áp suất khí

mang được là 80 lb/in². Tốc độ bơm dung dịch được thay đổi với 6 giá trị khác nhau là 0,25 ml/phút; 0,5 ml/phút; 1 ml/phút; 1,5 ml/phút; 2 ml/phút và 2,5 ml/phút, kết quả mô phỏng được thể hiện trên hình 6.

Khi tốc độ bơm dung dịch không lớn (0,25 ml/phút, 0,5 ml/phút và 1 ml/phút), dòng sol khí bị phân tán lớn, màng lắng đọng nhận được đồng đều trên bề mặt đế. Tuy nhiên, khi tốc độ bơm dung dịch lớn hơn 1 ml/phút, mật độ vùng lắng đọng không còn đồng đều. Ở trung tâm của vùng lắng đọng, mật độ dòng sol khí lớn hơn vùng xung quanh. Do đó khi tạo thành màng, vùng này sẽ cho lớp màng dày ở vùng giữa và mỏng dần ra vùng xung quanh. Như vậy kết quả mô phỏng cho thấy, tốc độ bơm dung dịch phải nhỏ hơn 1,5 ml/phút. Tốc độ bơm quá nhỏ, cho sự đồng đều màng tốt tuy nhiên sẽ làm giảm tốc độ lắng đọng màng. Do đó tốc độ bơm dòng dung dịch tối ưu có thể chọn ở khoảng giá trị lớn hơn 0.5 ml/phút đến giá trị nhỏ hơn 1,5 ml/phút.



Hình 6. Sự phụ thuộc diện tích vùng lắng đọng vào tốc độ bơm dung dịch

4. Kết luận

Bài báo trình bày kết quả mô phỏng quá trình phun phủ nhiệt phân hỗ trợ rung siêu âm bằng phương pháp phân tử hữu hạn. Kết quả mô phỏng cho thấy sự ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đầu vào như áp suất khí mang, tốc độ bơm dung dịch hay khoảng cách từ đầu phun đến đế tới chất lượng của màng tạo thành trên đế.

Khi áp suất khí mang nhỏ hơn 60 lb/in² hoặc lớn hơn 80 lb/in², dòng sol khí không đồng đều, dẫn đến màng hình thành không đều. Khi áp suất khí trong khoảng từ 60 đến 80 lb/in², độ phân tán hạt sol đồng đều và tạo được màng có chất lượng tốt. Kết quả khảo sát cho thấy, khoảng cách tối ưu từ đầu phun đến đế là 12 cm đến 15 cm và tốc độ bơm dung dịch nhỏ hơn 1,5 ml/phút. Các thông số tối ưu này sẽ được áp dụng và so sánh với số liệu thực nghiệm của màng chế tạo được trên hệ phun thực.

Lời cảm ơn

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến trường ĐH Bách Khoa Hà nội đã tạo điều kiện thuận lợi trong suốt thời gian nghiên cứu, công ty cổ phần công nghệ tiên tiến (advan tech JSC) đã hỗ trợ trong việc sử dụng phần mềm mô phỏng.

Tài liệu tham khảo

- [1] Pramod S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [2] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition processes and techniques*. Noyes Publications - William Andrew Publishing Norwich, New York, U.S.A, 2002.
- [3] T. Tharsika, A.S.M.A. Haseeb, M.F.M. Sabri, Structural and optical properties of ZnO–SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 558 (2014) 283–288.
- [4] A.K. Bhosale, P.S. Shinde, N.L. Tarwal, P.M. Kadam, S.S. Mali, P.S. Patil, Synthesis and characterization of spray pyrolyzed nanocrystalline CeO₂–SiO₂ thin films as passive counter electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 781–787.
- [5] X. Zeng, K. F. Tai, T. Zhang, C. W. J. Ho, X. Chen, A. Huan, T. C. Sum, L. H. Wong, Cu₂ZnSn(S,Se)₄ kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 124 (2014) 55–60.
- [6] Elena Ienei, Andreea C. Milea, Anca Duta, Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optical properties of porous alumina films, *Energy Procedia* 48 (2014) 97–104
- [7] C.M. Halmenschlager, R. Neagu, L. Rose, C.F. Malfatti, C.P. Bergmann, Influence of the process parameters on the spray pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 207–213.
- [8] Tran Thanh Thai, Nguyen Duc Hieu, Luu Thi Lan Anh, Pham Phi Hung and Vo Thach Son, Fabrication and characteristics of full sprayed ZnO/CdS/CuInS₂ solar cells, *Journal of Korean Physical Society*, 61 (2012) 1494 ~ 1499.