

## MÀNG G NG NÓNG TRUY N QUA QUANG XÚC TÁC $TiO_2/TiN/TiO_2$

Lê Tr n<sup>(1)</sup>, Nguy n Duy Nhu n<sup>(1)</sup>, Ngô Hùng C ng<sup>(2)</sup>, Nguy n H u Chí<sup>(1)</sup>  
Tr n Tu n<sup>(1)</sup>

(1)Tr ng i h c Khoa H c T Nhiên, HQG-HCM

(2)Tr ng PTTH Tr n Khai Nguyên

(Bài nh n ngày 12 tháng 12 n m 2007, hoàn ch nh s a ch a ngày 05 tháng 03 n m 2009)

**TÓM T:** Màng g ng nóng truy n qua, có truy n qua cao trong vùng kh ki n và ph n x cao trong vùng h ng ngo i. Màng  $TiO_2/TiN/TiO_2$  c ch t o b ng ph ng pháp phún x ph n ng Magnetron D.C trên th y tinh Corning và th y tinh ki m, óng vai trò nh màng g ng nóng truy n qua. Ngoài ra l p  $TiO_2$  trên cùng có tính ch t quang xúc tác. Tuy nhiên, s ph thu c áng k c a c tính quang xúc tác vào b dày màng c a l p  $TiO_2$  trên cùng l i là m t tr ng i. Th c nghi m cho th y d dày t t nh t có tính quang xúc tác t t thông th ng là t 300nm tr lên.

Trong công trình này, chúng tôi tìm ra c m i liên h gi a các b dày màng qua tính toán lý thuy t và th c nghi m ki m ch ng. Màng t o c v a có tính quang xúc tác t t, v a có tính ch t g ng nóng truy n qua v i b dày l p  $TiO_2$  trong ~40-300nm, l p TiN ~16-35nm và l p  $TiO_2$  ngoài cùng t 300nm tr lên.

### 1. GI I THI U

Tính ch t quang h c c a g ng nóng truy n qua [1,2,3] là truy n qua cao trong vùng kh ki n (b c sóng: 380nm 760nm) và ph n x cao vùng h ng ngo i (b c sóng: 760nm). Màng g ng nóng truy n qua có th ch t o theo ba h ng [4]:

(a) Màng a l p “ i n môi/kim lo i” ho c “ i n môi/kim lo i/ i n môi”.

(b) Màng kim lo i có ph n x h ng ngo i cao nh màng kim lo i Ag, Au, Cu...

(c) Màng v t li u bán d n có c tính ph n x h ng ngo i cao nh ZnO; SiN; PbO;  $Bi_2O_3$ ;  $SnO_2$ ;  $In_2O_3$ ... Ho c nh ng ch t bán d n pha t p nh  $SnO_2:F$ ;  $SnO_2:Sb$ ; AZO; GZO; ITO...

Tuy nhiên, màng kim lo i th ng không b n v nhi t, c và hóa h c. Màng bán d n ph n x cao vùng b c sóng  $\lambda > 2000$  nm, r t xa so v i c c i ph b c x n ng l ng m t tr i. Màng a l p có kh n ng kh c ph c c nh c i m c a màng bán d n pha t p là có vùng b c sóng ph n x r ng  $\lambda > 760$  nm nh ng b n h n màng kim l ai v c, nhi t và hóa h c. M t s công trình ã nghiê n c u màng a l p “ i n môi/kim lo i/ i n môi” nh  $TiO_2/Au/TiO_2$ ;  $TiO_2/Ag/TiO_2$ [5];  $SiO_2/Al/SiO_2$ [6]... Tuy nhiên, l p kim lo i gi a v n còn nh c i m v b n nh ã nói trên và vì th làm tính ch t quang c a màng thay i theo th i gian. Vì v y, công trình này thay th l p gi a b ng l p TiN- có tính ch t quang h c nh vàng và b n v c, nhi t và hóa h c. Màng a l p  $TiO_2/TiN/TiO_2$  có tính ch t quang h c n nh và qui trình ch t o màng n gi n vì ch c n dùng duy nh t m t ngu n phún x v i bia Ti.

L p truy n qua  $TiO_2$  trên cùng óng vai trò nh màng kh ph n x nh m t ng truy n qua vùng kh ki n c a g ng nóng và có b n v m t c, hoá và nhi t c ng nh c tính quang xúc tác r t t c a nó. c bi t, thu tinh c ph l p  $TiO_2$  có c tính t làm s ch và

ch ng ng n c ã b c u c ng d ng trong ngành ki n trúc xây d ng và công nghi p ô tô.

Tuy nhiên, nh ã gi i thi u, kh n ng quang xúc tác c ng nh tính kh ph n x ph thu c r t l n vào dày màng [7,8]. Vì v y, m c ích c a tài này là d a vào bài toán t ng quát h màng a l p c xây d ng t lý thuy t Fresnel và ph ng pháp ma tr n [8], k t h p v i các thông s chi t su t và h s t t c a TiN, TiO<sub>2</sub> c kh o sát t th c nghi m xây d ng h màng a l p lý thuy t, và dùng k t qu ó nh h ng cho th c nghi m i v i các tr ng h p c th .

## 2. TH C NGHI M

Màng a l p TiO<sub>2</sub>/TiN/TiO<sub>2</sub> c th c hi n b ng ph ng pháp phún x Magnetron D.C. là thu tinh Corning và th y tinh ki m. Bia làm b ng v t li u Titan tinh khi t (99.6%), màng TiO<sub>2</sub> c ch t o trong h n h p khí Argon nguyên ch t (99.999%) và khí ho t tính oxygen (99.99%) theo t l O<sub>2</sub>/Ar=8%, màng TiN c ch t o trong h n h p khí Argon nguyên ch t (99.999%) và Nit (99.99%) theo t l N<sub>2</sub>/Ar=10%. H n h p khí c tr n l n trong bình thép không r theo t l cho tr c và c a vào bu ng chân không b ng h van kim. Kho ng cách t i u gi a bia và là 4.5 cm, i u này ã c nghiê n c u trong [9].

L p TiO<sub>2</sub> trong cùng c ch t o áp su t 10<sup>-3</sup> Torr b m t c a màng m n và kh ph n x t t do chi t su t màng cao. L p TiO<sub>2</sub> ngoài cùng c t o áp su t 1,3.10<sup>-2</sup> Torr b m t màng g gh và nh th màng t o c có tính ch t quang xúc tác t t C hai l p TiO<sub>2</sub> c ch t o nhi t 300°C màng có c u trúc tinh th . L p TiN c t o áp su t 3.10<sup>-3</sup> Torr nhi t 200°C cho màng có ph n x cao vùng h ng ngo i, có chi t su t bé, h s t t l n và nh th thích h p làm l p gi a cho h màng a l p nh nêu trên [9].

Tính ch t c a g ng nóng c xác nh qua ph truy n qua UV-Vis và ph ph n x h ng ngo i. Tính ch t quang xúc tác c a màng c xác nh b ng ph ng pháp o s phân h y c a Metylen Blue (MB) d i i u ki n ánh sáng Hg. o truy n qua c a m u ( ã ngâm trong dung d ch MB n ng 1mM/l trong m t gi ) tr c (T<sub>0</sub>) và sau (T) khi chi u èn th y ngân → kh n ng phân h y  $\Delta ABS = \ln(T/T_0)$ . B dày màng, chi t su t TiO<sub>2</sub> c xác nh b ng ph ng pháp Swanapoel [10], b dày, chi t su t và h s t t l p TiN c xác nh b ng ph ng pháp Ellipsometer, c u trúc màng c xác nh b ng ph nhi u x tia X.

## 3. K T QU VÀ BÀN LU N

### 3.1. Tính ch t quang xúc tác c a màng TiO<sub>2</sub>

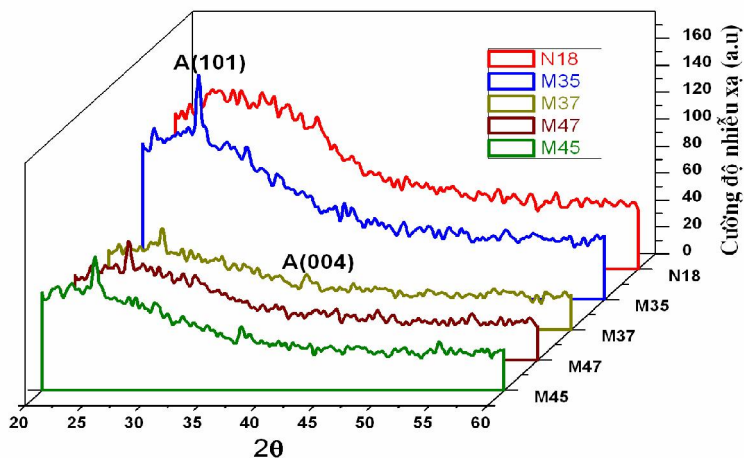
Màng TiO<sub>2</sub> có tính ch t quang xúc tác r t t t, ã và ang c nhi u tác gi trong và ngoài n c nghiê n c u, t i th i i m này, tài này v n còn nhi u v n m i l và v n h p d n i v i các nhà khoa h c. Trong công trình này, chúng tôi ch tìm b dày t i u c a màng TiO<sub>2</sub> màng có tính quang xúc tác t t nh t theo i u ki n t o màng : c ng dòng phún x 0,45A, áp su t phún x 13mTorr, kho ng cách bia 4.5 cm, nhi t 350°C nh công trình [9] ã c p. Chúng tôi ã kh o sát s phân h y c a MB ph thu c vào b dày màng và tìm ra k t qu nh trong b ng 1.

T b ng 1 ta nh n th y, màng có b dày kho ng 360nm có phân h y MB cao nh t. K t h p ph nhi u x Tia X-hình 1, và nh AFM hình 2, ta rút ra k t lu n r ng, màng có b c tinh th anatase th p ng v i b dày ng ng ~360nm có tính quang xúc tác t t nh t. i u này gi i thích r ng: màng có c u trúc tinh th vô nh hình khi b dày nh h n b dày ng ng, khí ó d i n tích hi u d ng b m t nh nên quang xúc tác kém. Khi b dày l n h n b dày ng ng,

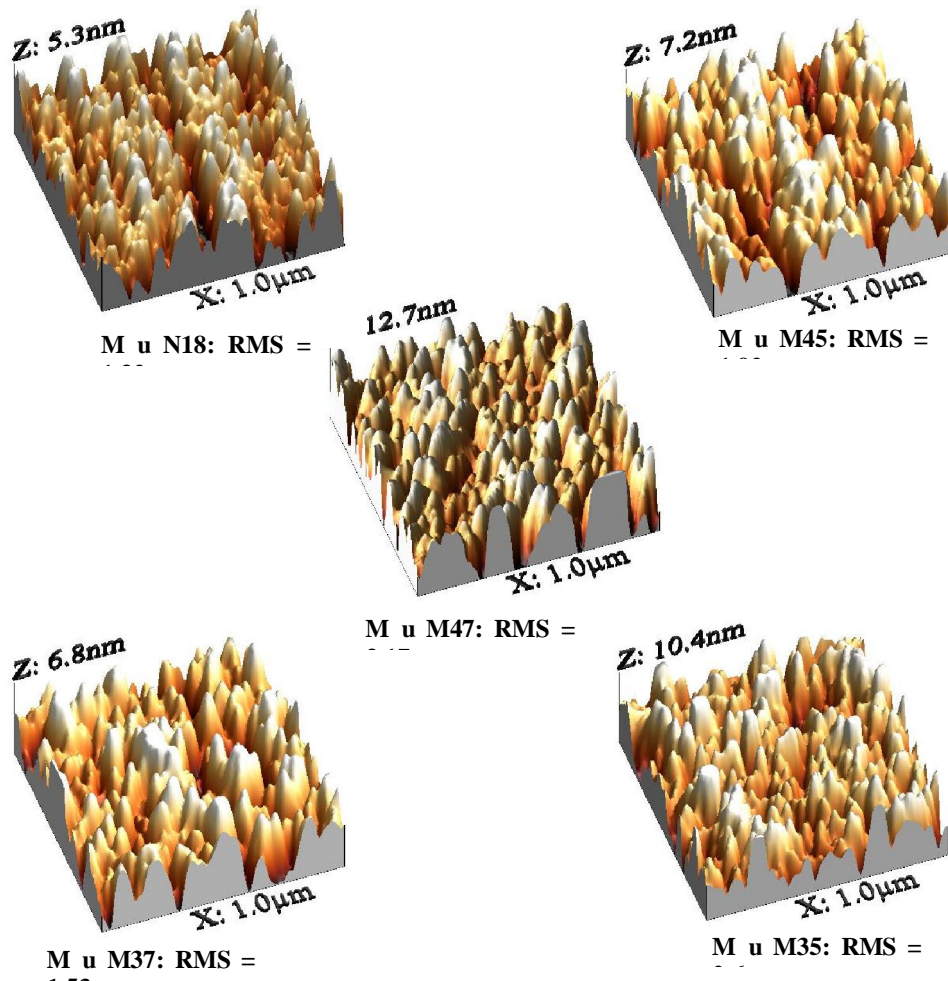
int và ltr ng không có c h i t i b m ttr c khi b tái h p do chỉ u dài khu ch tán c a chúng nh h n b dày màng và ng th i di n tích hi u đ ng b m t màng gi m nên tính quang xúc tác gi m. Vì v y, màng t c b dày ng ng, s gi m t i a s i n t , l tr ng b tái h p tr c khi khu ch tán n b m t. Ngoài ra, b dày ng ng l n màng hình thành nên tinh th Anatase và có di n tích hi u đ ng b m t l n nh t.

**B ng 1**

B dày (nm)	Kích th c h t (nm)	RMS (nm)	$\Delta$ ABS
200	Vô nh hình	1.32	0.03
335	0.140, A(101)	1.94	0.16
360	0.138, A(101)	3.17	0.2
450	0.178, A(101)	2.6	0.12
600	A(004),A(101)	1.53	0.09



**Hình 1.** Ph n h u x tia X c a màng TiO<sub>2</sub> v i các b dày khác nhau.

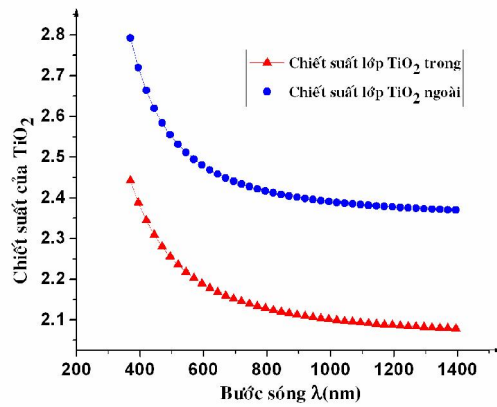


Hình 2. Ảnh AFM của các màng  $TiO_2$  thay đổi theo độ dày

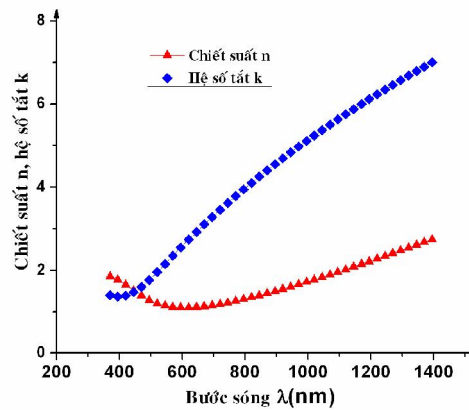
### 3.2. Thông số quang của màng $TiO_2$ , $TiN$

#### 3.2.1. Xác định độ dày và chiết suất của màng $TiO_2$

Phân tích qua UV-vis của các màng  $TiO_2$  được thực hiện bằng máy quang phổ V350 của phòng Vật lý kỹ thuật cao trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM. Dựa vào phân tích qua, tính độ dày và chiết suất của màng bằng phương pháp Swanapoel [10] và các kim tra lý b ng ph n m m Scout , t ó hi u chu n chi t su t c a màng theo b c sóng có d ng Cosi nh hình 3. Phương pháp tính Swanapoel được lập trình bằng ngôn ngữ Matlab.



Hình 3. Chi t su t n c a  $TiO_2$  thay i theo b c sóng.



Hình 4. Chi t su t n, h s t t k c a  $TiN$  thay i theo b c sóng.

### 3.2.2. Xác nh dày màng $TiN$

dày, chi t su t n và h s t t k c a màng  $TiN$  c xác nh b ng ph ng pháp Ellipsometer. K t qu c trình bày trong hình 4.

### 3.2.3. Tính toán lý thuy t ph truy n qua và ph n x c a màng a l p $TiO_2/TiN/TiO_2$

T k t qu ph n 3.2.1 và 3.2.2, tìm c chi t su t n, k c a các l p màng  $TiO_2$  trong, l p  $TiN$  và l p  $TiO_2$  ngoài, b c sóng 550nm nh c trình bày trong b ng 2:

D a vào k t qu th c nghi m t b ng 1 và s d ng lý thuy t ma tr n O.S.HEAVENS [8], tính toán tìm ra b dày thích h p c a t ng l p sao cho truy n qua cao b c sóng 550 nm nh trình bày b ng 3, t ó mô ph ng ph lý thuy t truy n qua và ph n x c a màng a l p theo b c sóng nh trình bày hình 5.

**Bảng 2**

Màng	TiO <sub>2</sub> ngoài	TiN	TiO <sub>2</sub> trong
n	2.3	1.13	2.5
k	0	2.18	0

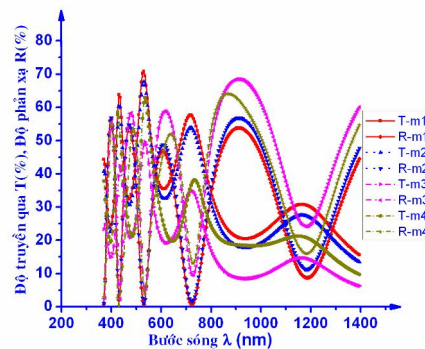
Tính truyền qua, phản xạ mô phỏng lý thuyết mà trên hình trình bày trong hình 5, cho thấy màng m3 và m4 cho hệ số phản xạ cao và có vùng bước sóng phản xạ rộng bao trùm cả vùng bước sóng nhìn thấy và hồng ngoại. Màng m3 có truyền qua trên 40% trong vùng ánh sáng khả kiến, bước sóng TiN tối ưu hơn 35 nm, vì bước sóng này quá lớn làm cho truyền qua của màng thấp hơn 40%. Các loại màng đều có bước sóng TiO<sub>2</sub> trên cùng khoảng 360 nm, thích hợp cho ứng dụng quang xúc tác như đã nêu trên. Tuy nhiên, màng m4 cho truyền qua trên 50% cao hơn so với màng m3, mặc dù vùng phản xạ cho thấy màng có hiện tượng giao thoa, vì vậy chọn màng mẫu m4 là tối ưu với bước sóng 364nm/26nm/257nm/thực nghiệm.

**Bảng 3**

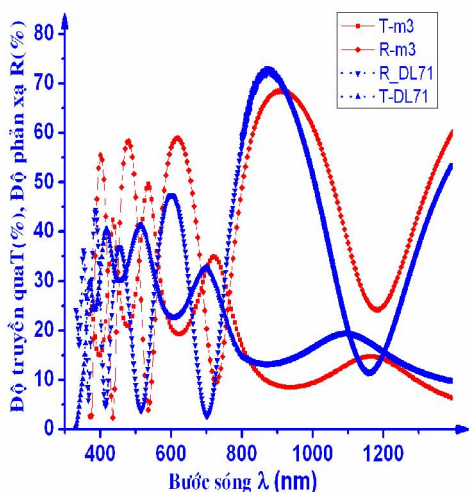
Màng	TiO <sub>2</sub> ngoài	TiN	TiO <sub>2</sub> trong	T <sub>max</sub>	Tên màng
<b>B dày (nm)</b>	368	22	38	58.49	m1
	367	24	37	56.43	m2
	365	35	34	43.21	m3
	364	26	257	54.23	m4

**3.2.4. Truyền qua và phản xạ của màng mẫu TiO<sub>2</sub>/TiN/TiO<sub>2</sub> thực nghiệm**

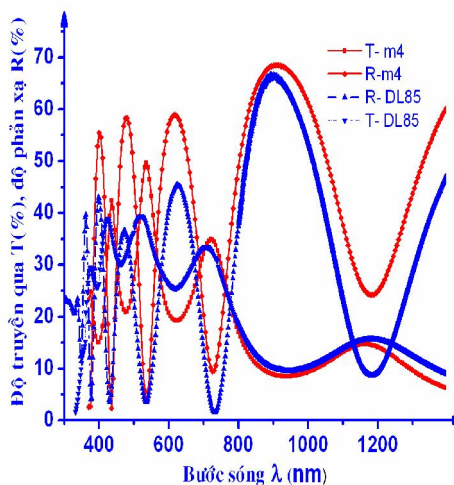
Tổng quát mô phỏng phần 3.2.3, chúng tôi tiến hành thực nghiệm với thông số màng m3 và m4. Màng như trên có kết quả khá phù hợp với kết quả mô phỏng lý thuyết. Kết quả này thể hiện rõ trong hình 5 và hình 6.



**Hình 5.** Truyền qua và phản xạ của màng mẫu mô phỏng lý thuyết.



**Hình 6.** Ph ph n x và truy n qua lý thuy t và th c nghi m c a màng al p m2 và DL71.



**Hình 7.** Ph ph n x và truy n qua lý thuy t và th c nghi m c a màng al p m4 và DL85.

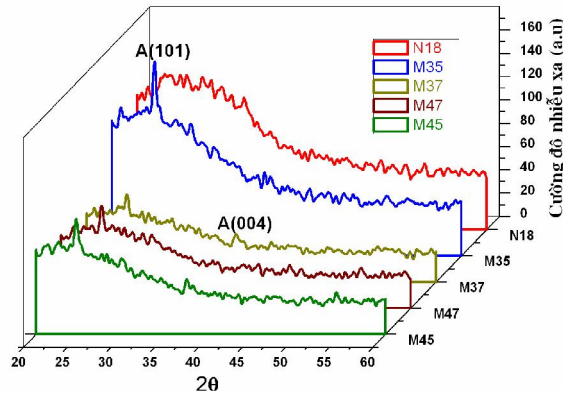
Màng **DL71** và màng **DL85** t hình 5 và hình 6, có l p TiN u c t o th phún x ng ng c 550 V, áp su t phún x toàn ph n p =  $3 \cdot 10^{-3}$  torr v i t l khí  $N_2/Ar = 10\%$  nh ã c p trong công trình [9], Màng  $TiO_2$  ngoài c t o c ng dòng phún x ng ng I = 0,45A, áp su t p =  $1,3 \cdot 10^{-2}$  torr nh c p trên màng có tính quang xúc tác t, trong khi l p  $TiO_2$  trong c ch t o c ng dòng phún x I = 0,5A, áp su t phún x p =  $10^{-3}$  torr màng có chỉ t su t l n và b m t màng m n nh m t ng kh n ng ph n x và làm l p m ch c ch n. C hai l p màng  $TiO_2$  u c t o v i t l  $O_2/Ar = 0,08$ .

### 3.3. M t s màng al p khác ã th c hi n

Ph nhi u x tia X và phân h y MB c a m t s màng al p c trình bày trên Hình 8 và b ng 4. Có th th y r ng các m u t o c có tính l p l i cao v kh n ng quang xúc tác, và tính qui lu t nh ã c p trong ph n (III.1). T ng ng v i pha anatase là m t m ng A(101). v trí này, nh ph càng th p các màng càng có tính quang xúc tác càng l n. Ngoài ra, do l p  $TiO_2$  ngoài phát tri n trên l p TiN, t t h n là nó phát tri n trên th y tinh vì th y tinh là vô nh hình. Vì v y, màng al p  $TiO_2/TiN/TiO_2$  có c u trúc tinh th t t h n so v i màng n l p  $TiO_2$  trên th y tinh, i u này c bi u hi n r qua s su t hi n m t A(004) c a m t s màng al p.

**B ng 4.** phân h y MB c a các màng al p

M u	$\Delta ABS$
DL87	0.17
DL89	0.19
DL90	0.25
DL71	0.23
DL66	0.18



Hình 8. Ph nhiễu xạ tia X c các màng AlN.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tìm được các màng mỏng  $\sim 360\text{nm}$  của AlN ngoài, và có các tính chất quang xúc tác tốt, và thoải mái tính công nghệ chế tạo.

Xây dựng các bài toán lý thuyết ma trận về các màng AlN, kết quả là 3 lớp  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  kết hợp với các thí nghiệm chi tiết, hệ thống các kết quả. Các kết quả lý thuyết ma trận, mô phỏng độ truyền qua các màng mỏng  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ .

Phép nhân và truyền qua các màng mỏng  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  thực nghiệm, khá trùng khớp với mô phỏng lý thuyết, và là một trong những thí nghiệm khá cao.

Màng mỏng  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  có thể áp dụng các tính chất của màng mỏng truyền qua và có tính chất quang xúc tác ngang bằng với màng AlN trên  $\text{TiO}_2$  đã nêu.

#### 5. HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Thay thế màng TiN bằng màng ZrN nâng truyền qua vùng khả kiến và nâng cao phép nhân vùng hồng ngoại. Bởi vì màng ZrN có tính chất quang điện như màng kim loại Ag.

Thay lớp ngoài cùng  $\text{TiO}_2$  bằng lớp  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{N}_2$  tăng tính quang xúc tác của màng vùng ánh sáng khả kiến.

## PHOTO-CATALYTIC TRANSPARENT HEAT MIRROR FILM $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$

Le Tran<sup>(1)</sup>, Nguyen Duy Nhuan<sup>(1)</sup>, Ngo Hung Cuong<sup>(2)</sup>, Nguyen Huu Chi<sup>(1)</sup>, Tran Tuan<sup>(1)</sup>

(1)University of Natural Sciences, VNU-HCM,

(2) Tran Khai Nguyen High School.

**ABSTRACT:** *Transparent heat mirror thin films, having high transmittance in the visible region and high reflectance in the infrared region.  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  films prepared D.C reactive magnetron sputtering method on glass substrates, play role as transparent heat mirror. Besides, the top  $\text{TiO}_2$  layer has both photo-catalytic and anti-reflective properties. However, strong thickness dependence of top layer on catalytic properties is a problem need to solve. The experiment shows optimum thickness in order to have good catalytic properties is above 350 nm.*

*This report, we found relationship among thicknesses of films through calculating and experiment. Films prepared, have both catalytic and transparent heat mirror properties with the bottom  $\text{TiO}_2$  layer thickness of 40-300 nm, the middle TiN layer thickness of 16-22 nm and the top  $\text{TiO}_2$  layer of above 350 nm.*

### TÀI LI U THAM KH O

- [1]. H.K.Pulker, *Coating on Glass*, ELSEVIER, p.423, (1984).
- [2]. Cheng-Chung Lee, *Optical Monitoring of Silver-based Transparent Heat Mirrors*, *Applied Optics*, Vol.35, No.28, pages 5698-5703, October (1996).
- [3]. R.J.martin-palma, *Accurate determine of the optical constants of sputter-deposited Ag and SnO<sub>2</sub> for low emissivity coating*, *J.Vac.Sci.Technol. A*, Vol.16, No.2, mar/Apr, pages 409-412, (1998).
- [4]. C.M.LAMPERT. *Solar Energy Mater*, pages 319, (1979).
- [5]. J.C.C FAN and F.J.BACHNER, *Ibid*, 15, 1012, (1976).
- [6]. D.C.MARTIN and R.BELL, *In Proceeding of Conference on Coatings for the Aerospace Environment*, Dayton, Ohio, WADD-TR-60-TB, (1960).
- [7]. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A.Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, pages 1-21, (2000).
- [8]. O.S.Heaven, *Optical Properties of Thin Solid Films*, London Butterworths Scientific Publication, ch.4, (1955).
- [9]. Tr n V n Ph ng, *T o Màng B ng Ph ng Pháp Phún X Ph n ng Magnetron DC*, *H i ngh V t Lý Ch t R n l n th* 5-2007, (2007).
- [10]. R.Swanepoel, *Dertermination Of The Thickness And Optical Constants Of Amorphous Silicon*, *J.Phys,E:Sci. Instrum*, Vol 16 , (May 1983).