

NGHIÊN CỨU VIỆC TINH THỂ HÓA MÀNG HỖN HỢP TiO_2 - SiO_2

Lê Vũ Tuấn Hùng , Nguyễn Văn Đến , Huỳnh Thành Đạt, Tạ Thị Kiều Hạnh.

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận 11 tháng 11 năm 2005)

TÓM TẮT: Bên cạnh việc nghiên cứu tính chất quang của màng hỗn hợp TiO_2 - SiO_2 (như trong báo cáo trước đây của chúng tôi), việc xác định cấu trúc của chúng cũng rất quan trọng. Thử nghiệm cho thấy, việc phát triển cấu trúc tinh thể cũng như độ mấp mô của bề mặt Rms của màng hỗn hợp TiO_2 - SiO_2 phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ SiO_2 và TiO_2 cũng như nhiệt độ ủ nhiệt. Việc phát triển cấu trúc của màng hỗn hợp có thể gây ra sự rạn nứt và phá hủy màng nếu không được kiểm soát. Do vậy, chúng tôi đã nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc của chúng dựa trên phương pháp đo AFM và phương pháp nhiễu xạ tia X. Ngoài ra, chúng tôi cũng xác định được sự chuyển pha của màng hỗn hợp từ dạng vô định hình sang dạng tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ ủ ở $600^{\circ}C$ trong 3h.

1. GIỚI THIỆU

Màng TiO_2 và SiO_2 là những màng được sử dụng phổ biến trong các ứng dụng quang học như các kính lọc filter hay các màng chống phản xạ trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần. Khi trộn hai chất TiO_2 và SiO_2 với nhau để chế tạo ra màng hỗn hợp giữa chúng, chúng ta có thể thu được hàng loạt màng mỏng có các chiết suất trung gian khác nhau và việc nghiên cứu này đã được nhóm chúng tôi công bố trong [1].

Tuy nhiên theo [2], 2 chất TiO_2 và SiO_2 là hai chất khó trộn lẫn với nhau, màng có thể không đồng nhất, do vậy khi màng hợp chất phát triển ở dạng tinh thể hóa có thể gây ra sự rạn nứt màng và làm giảm tính chất quang của màng. Ở nhiệt độ cao, màng thường có khuynh hướng chuyển từ dạng vô định hình sang anatase, từ dạng anatase sang dạng rutile càng làm gia tăng các vết rạn của màng và ảnh hưởng tới độ bền cơ học của màng.

Trước đây, việc nghiên cứu cấu trúc màng và bề mặt của màng với kích thước khoảng nano mét đòi hỏi phải có các thiết bị quang phổ hiện đại và đắt tiền, chẳng hạn như phương pháp đo TEM, FE-SEM.....Nên việc nghiên cứu cấu trúc của các loại màng hầu như không thể tiến hành được tại Việt Nam. Hiện nay do sự phát triển của khoa học kỹ thuật, phương pháp mới AFM đã được sử dụng khá phổ biến do sự đơn giản và độ phân giải cao của nó. Do vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi đã khảo sát những ảnh hưởng của sự chuyển pha tinh thể của màng theo nồng độ TiO_2 và SiO_2 , cũng như độ chuyển pha phụ thuộc vào nhiệt độ ủ nhiệt bằng phương pháp đo AFM và nhiễu xạ tia X.

2. THỰC NGHIỆM

Màng hợp chất TiO_2/SiO_2 được tạo trên đế thủy tinh trong hệ Univex bằng phương pháp phun xạ magnetron rf từ bia gốm do chúng tôi tự chế tạo [1], với các thông số cơ bản sau đây :

Khoảng cách bia – đế là 4.5 cm, đế được đặt song song với bia. Áp suất nền là 4×10^{-6} torr, áp suất làm việc là $\sim 3 \times 10^{-3}$ torr với 96% khí Ar (99.999%) và 4% khí O_2 (99.99%). Công suất phun xạ rf 180-200 W.

Màng hợp chất được chế tạo với các nồng độ SiO_2 0%, 11%, 22%, 33%, và 50%.Màng được tạo trên đế thủy tinh không nung nóng, nhưng do sự va chạm của các hạt năng lượng cao nhiệt độ đế được duy trì ở $145^{\circ}C$ trong suốt quá trình lắng đọng.

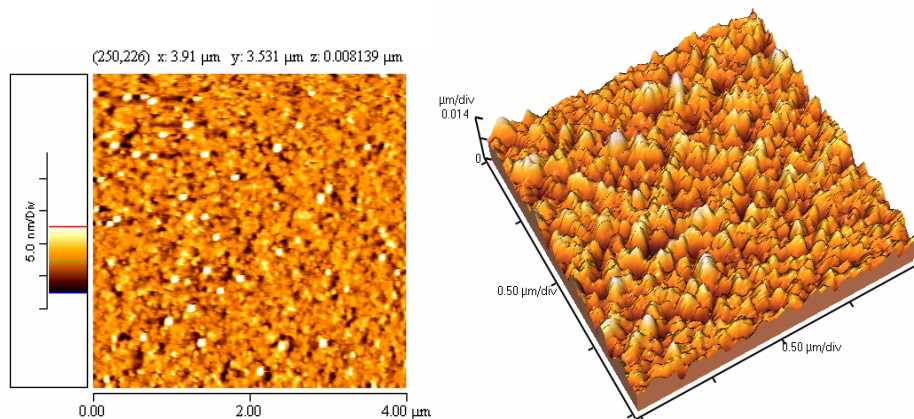
Sau khi được tạo, màng được mang đi ủ nhiệt ở nhiệt độ $600^{\circ}C$ trong không khí trong 3h. Sự thay đổi cấu trúc của chúng được kiểm tra qua phương pháp đo nhiễu xạ tia X (DXR)-Rigaku UD03273, độ mấp mô của bề mặt Rms và hình dạng của hạt tinh thể được quan sát qua ảnh bề mặt màng AFM (atomic force microscope) Themomicroscopes AutoProbe Electric.

Việc tạo bia gốm và màng được tiến hành tại phòng thí nghiệm Kỹ Thuật Cao trường ĐHKHTN, việc đo đặc cấu trúc và bề mặt màng được thực hiện tại các phòng thí nghiệm trường đại học SunKyunKwan – Hàn Quốc.

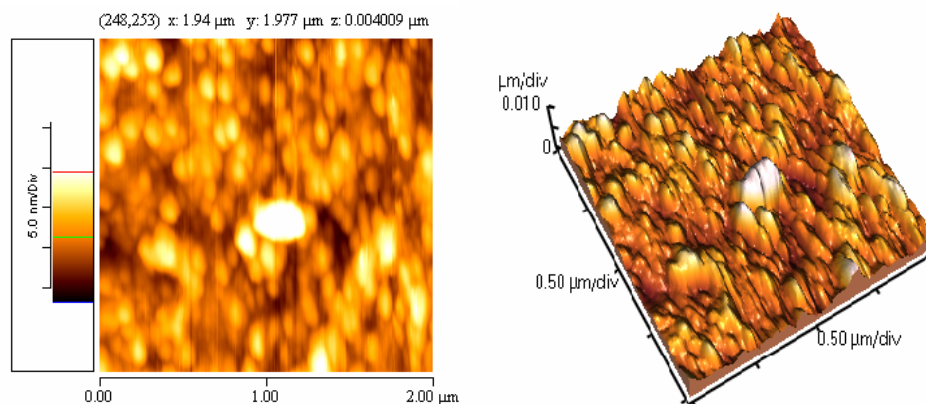
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Khi màng chưa được ủ nhiệt ta nhận thấy cấu trúc của màng cũng bị ảnh hưởng đáng kể bởi nồng độ hỗn hợp các chất TiO_2 và SiO_2 .

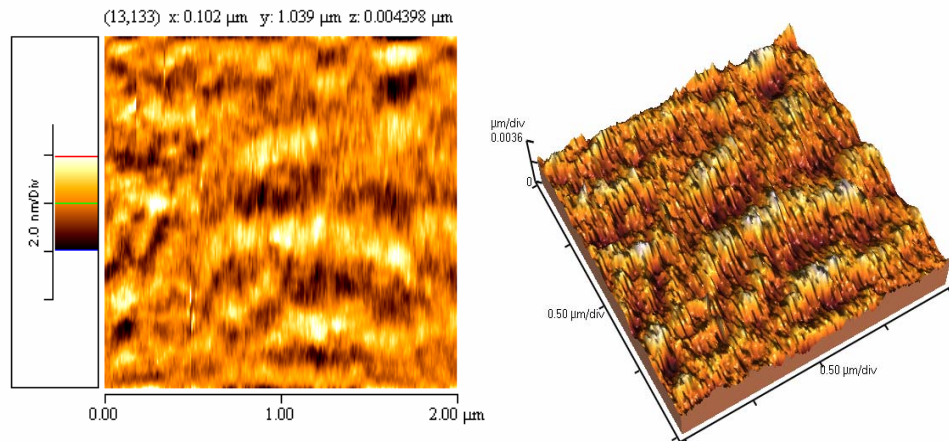
Qua ảnh chụp bề mặt màng AFM, ta nhận thấy độ mấp mô bề mặt Rms của màng sẽ giảm dần khi nồng độ SiO_2 gia tăng trong màng, như hình dưới,



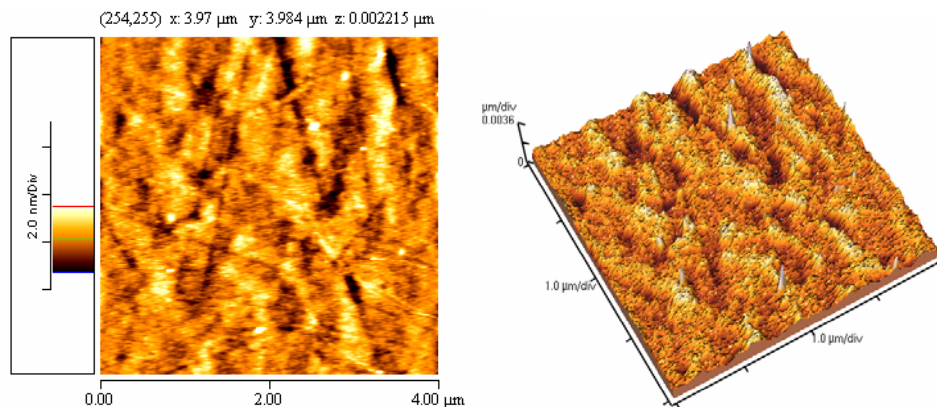
Hình 1a. TiO_2 - SiO_2 (0% SiO_2) : Rms Rough: 6.481 (nm);



Hình 1b. TiO_2 - SiO_2 (22.22 % SiO_2) : Rms Rough: 3.017 nm;



Hình 1c. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (50 % SiO_2) : Rms Rough: 0.4431 nm;



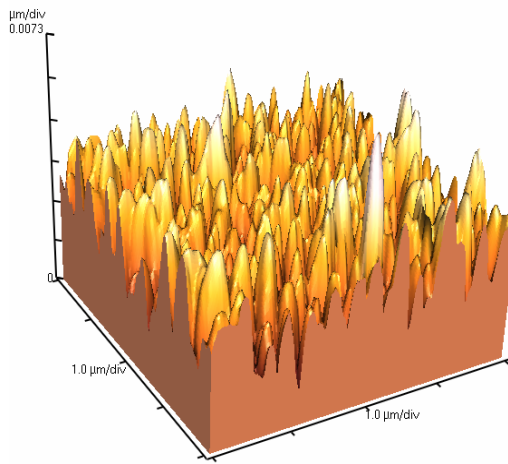
Hình 1d. SiO_2 (100 % SiO_2) : Rms Rough: 0.3286 nm;

Màng TiO_2 (0% thành phần SiO_2) bắt đầu có dạng đa tinh thể anatase, với các hạt phát triển theo dạng chóp – needle shape (hình 1a). Nhưng khi ta pha SiO_2 vào thì màng chuyển qua dạng vô định hình và độ mấp mô bề mặt Rms của chúng giảm rất nhiều theo nồng độ SiO_2 (hình 1b và 1c). Màng SiO_2 (100%) thì tồn tại ở dạng vô định hình với độ mấp mô bề mặt Rms rất thấp khoảng 0.3286 nm (hình 1d). Thực vậy, SiO_2 được biết là vật liệu dạng kính (glass) vô định hình, nên nó sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc của TiO_2 khi nồng độ của nó trong hỗn hợp cao.

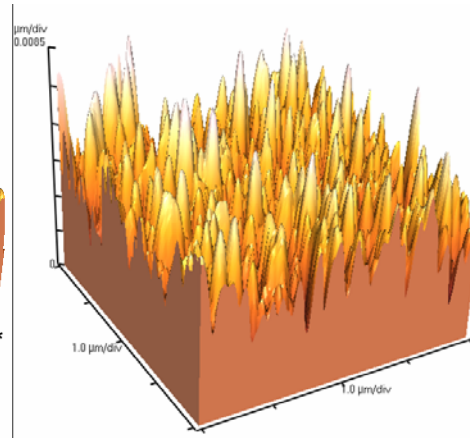
Nhìn chung đối với các màng dùng để chế tạo các ứng dụng quang học, thì chúng ta cần dạng vô định hình hơn, vì đối với dạng vô định hình, bề mặt màng bằng phẳng hơn nên ít làm mất mát quang học (chẳng hạn hiện tượng tán xạ) như đối với màng có cấu trúc tinh thể.

Ngoài ra khi nhìn bề mặt màng hỗn hợp (hình 1b) ta thấy cấu trúc màng có những hạt phát triển bất thường do bởi sự không đồng nhất về cấu trúc của màng hợp chất giữa 2 chất TiO_2 và SiO_2 .

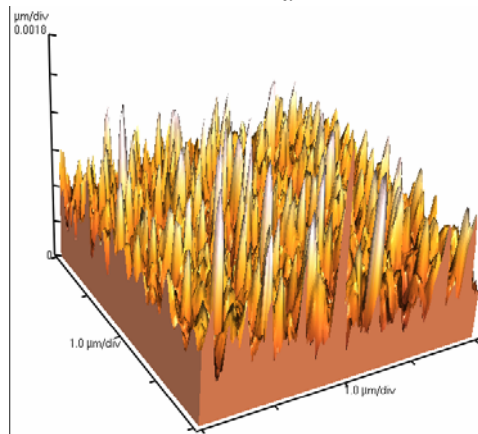
Khi ta ủ nhiệt các màng ở nhiệt độ 600°C trong 3h, chúng ta càng nhận thấy sự khác biệt của cấu trúc màng và bề mặt của chúng theo nồng độ, như các hình dưới đây:



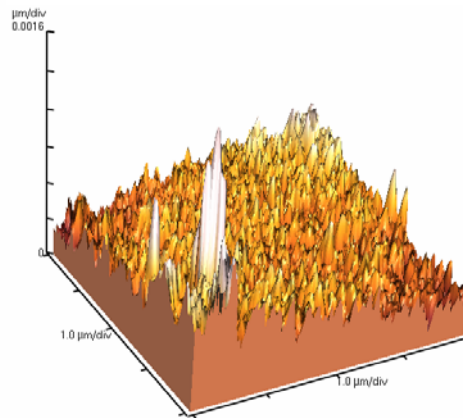
Hình 2a



Hình 2b



Hình 2c



Hình 2d

Hình 2. Ảnh AFM của các màng được ủ ở nhiệt độ 600⁰C trong 3h.

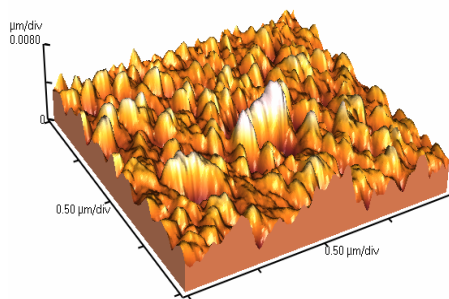
2a: 11% SiO₂

2b: 22% SiO₂

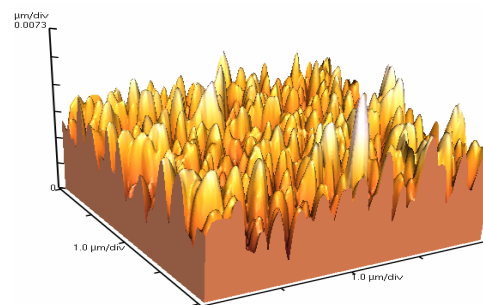
2c: 33% SiO₂

2d: 50% SiO₂

Qua hình 2, ta thấy rõ được sự thay đổi về cấu trúc của các màng hỗn hợp, từ dạng tinh thể với các hạt hình chóp như hình 2a, chuyển sang dạng vô định hình như hình 2d. Ngoài ra, qua hình chụp AFM ta cũng nhận được sự chuyển pha của màng theo sự thay đổi của nhiệt độ ủ như trường hợp màng hỗn hợp 11% SiO₂ trong hình 3 dưới đây:



Hình 3a



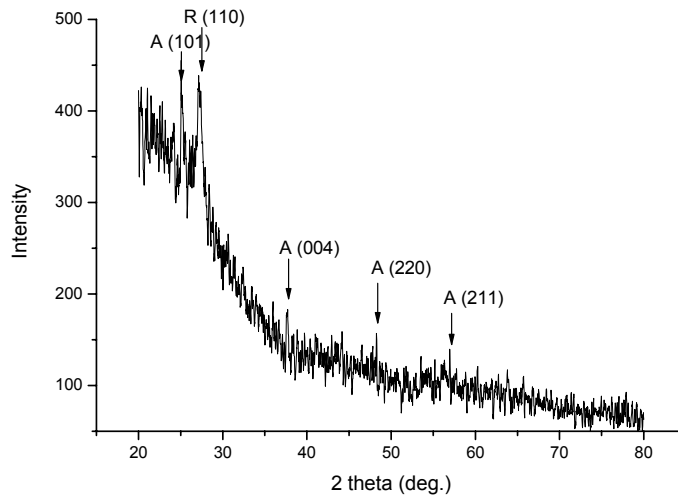
Hình 3b

Hình 3. Ảnh AFM của màng hỗn hợp 11% SiO₂

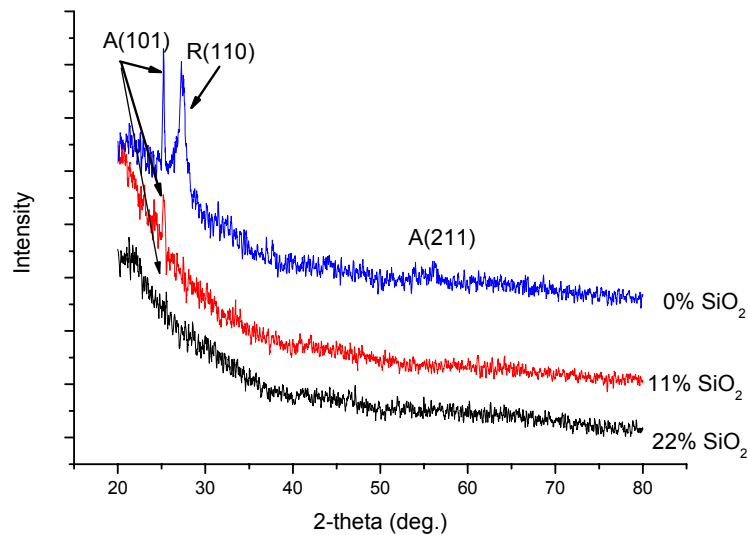
3a: màng chưa ủ nhiệt

3b: màng ủ ở nhiệt độ 600⁰C trong 3h.

Hình 3 cho ta thấy màng có sự chuyển pha từ vô định hình sang cấu trúc đa tinh thể anatase khi được ủ ở nhiệt độ cao thích hợp.

**Hình 4.** Phổ nhiễu xạ tia X – đối với màng TiO₂ (0% SiO₂)

Ngay khi chưa ủ nhiệt màng TiO₂ (0% SiO₂) cũng đã thể hiện pha đa tinh thể anatase và một phần pha rutile. Tuy vậy việc thể hiện tinh thể của màng TiO₂ tinh khiết cũng ít gây bất lợi về mặt quang học cũng như độ bền cơ học của màng do màng có cấu trúc khá đồng nhất. Các màng hỗn hợp khác thì thể hiện tính chất vô định hình, nên chúng tôi không trình bày ở đây.

**Hình 5.** Phổ nhiễu xạ tia X của các màng có tỉ lệ SiO₂ khác nhau được nung ở nhiệt độ 600⁰C trong 3h.

Qua hình 5, ta thấy khi ủ màng ở nhiệt độ 600°C , màng hỗn hợp có nồng độ SiO_2 0% thể hiện rất rõ cấu trúc tinh thể anatase A(101) và rutile R(110). Khi nồng độ SiO_2 tăng lên 11%, màng từ dạng vô định hình khi chưa ủ nhiệt chuyển sang dạng tinh thể với việc xuất hiện đỉnh phổ yếu A(101), và khi nồng độ SiO_2 là 22% màng có cấu trúc hầu như là vô định hình và cấu trúc vô định hình này cũng thể hiện ở các màng còn lại có nồng độ SiO_2 lớn hơn 22%. Việc chuyển pha của các màng hỗn hợp từ vô định hình sang cấu trúc đa tinh thể anatase sẽ lớn hơn nữa nếu ta tiếp tục ủ màng ở các nhiệt độ cao hơn 600°C chẳng hạn như nhiệt độ 900°C [2], hơn nữa màng cũng dễ dàng phát triển dạng tinh thể hơn nếu ta thay để thủy tinh bằng đế tinh thể silic, tinh thể silic sẽ tạo nên những hạt nhân trung tâm cho TiO_2 phát triển tinh thể dễ dàng hơn [3]. Tuy nhiên do những khó khăn trong vật liệu thực nghiệm với đế silic, chúng tôi bước đầu tạo màng hỗn hợp trên đế thủy tinh nên chỉ giới hạn ở nhiệt độ 600°C .

Tóm lại, việc tinh thể hóa chỉ xảy ra với những màng có nồng độ TiO_2 đủ lớn (hay nồng độ SiO_2 bé) để tạo nên các hạt có kích thước nhất định. Theo [3], khi màng hỗn hợp phát triển, sẽ dần dần làm giảm kích thước hạt TiO_2 và “san phẳng” làm cho bề mặt màng ngày càng phẳng hơn, nhất là đối với các màng có nồng độ SiO_2 cao, điều này dẫn đến sự ngưng phát triển cấu trúc tinh thể của màng.

4.KẾT LUẬN

Qua khảo sát cấu trúc của các màng hỗn hợp bằng phương pháp AFM và nhiễu xạ tia X, ta nhận thấy cấu trúc của chúng bị ảnh hưởng rất nhiều vào tỉ lệ SiO_2 và TiO_2 . Màng hỗn hợp sẽ dễ dàng phát triển dạng cấu trúc tinh thể khi nồng độ SiO_2 trong màng nhỏ. Khi gia tăng nồng độ SiO_2 , màng sẽ chuyển sang cấu trúc vô định hình và đồng thời độ mấp mô bề mặt Rms sẽ giảm đi rất lớn. Ngoài ra thực nghiệm còn cho thấy có sự chuyển pha từ dạng vô định hình sang cấu trúc tinh thể khi màng hỗn hợp được ủ ở nhiệt độ cao thích hợp, tuy vậy khi nồng độ SiO_2 trong màng càng lớn việc chuyển pha này sẽ càng khó khăn và đòi hỏi nhiệt độ ủ nhiệt càng cao. Đây cũng là công việc chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu thêm trong tương lai.

Qua các kết quả thu được từ báo cáo này cũng như các kết quả nghiên cứu tính chất quang của màng hỗn hợp mà chúng tôi đã công bố trong [1], chúng ta có thể dễ dàng chế tạo ra hàng loạt các màng hỗn hợp với các tính chất quang và cấu trúc mong muốn. Đồng thời dựa vào việc ủ nhiệt, chúng ta có thể thúc đẩy hoặc làm triệt tiêu sự phát triển cấu trúc tinh thể của màng, theo yêu cầu cụ thể của từng ứng dụng.

Lời cảm ơn: Chân thành cảm ơn GS. Jaichan Lee, anh Phan Bách Thăng – phòng thí nghiệm Semiconductor and Thin Film Devices – Sunkyunkwan University – Korea, và các đồng nghiệp thuộc phòng thí nghiệm Kỹ Thuật Cao trường ĐH KHTN TP HCM, phòng thí nghiệm nano ĐH QG TP HCM đã giúp đỡ chúng tôi tạo màng và đo đạc nghiên cứu trong thời gian vừa qua.

**DETERMINING THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF TiO₂-SiO₂
MIXED COMPOSITION FILMS**

Le Vu Tuan Hung , Nguyen Van Den , Huynh Thanh Dat, Ta Thi Kieu Hanh
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: *Studying the structure of TiO₂-SiO₂ composition thin films is very important because the crystallization behavior and their surface roughness Rms depend very much on their composition as well as annealing. Annealing composition thin film in a high temperature such as 600⁰C causes changing in their structures from amorphous to anatase and rutile structures. Because of an inhomogeneous in the TiO₂-SiO₂ composition structures, this changing can cause damage thin films. In this report, the changes of their structure were studied by Atomic Force Microscope AFM and X-ray diffraction. Furthermore, the crystallization behavior of films depending on the high temperature 600⁰C in 3h was also determined.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.V.T.Hùng – N.V.Đền, *Nghiên cứu tính chất quang của màng hợp chất TiO₂/SiO₂ bằng phương pháp phun xạ rf*, Tạp chí phát triển KH&CN ĐHQG TpHCM.....
- [2]. H. Sankur and W.Gunning, *Crystallization and diffusion in composite TiO₂-SiO₂ thin films*.
- [3]. Stéphane Larouche, *Microstructure of plasma-deposited SiO₂/TiO₂ optical films* , J.Vac.Sci. Technol. A 22(4), Jul/Aug 2004.
- [4]. A.Feldman, *Modifying structure and properties of optical films by coevaporation* , J.Vac.Sci. Technol. A4(6)-Nov/Dec 1986.
- [5]. Won Hoe Koo, *Optical properties and microstructure of CeO₂ – SiO₂ composite thin films*, Thin Solid Films 468(2004) 28-31.
- [6]. Si-Moo Lee, *The deposition behavior of SiO₂ – TiO₂ thin film by metalorganic chemical vapor deposition method* , J.Vac.Sci. Technol. A 18(5), Sep/Oct 2000.
- [7]. M.Cevro, *Ion beam sputtering of (Ta₂O₅)_x-(SiO₂)_{1-x} composite thin films*, Thin Solid Films 258(1995) 91-103.
- [8]. X. Wang, *Optical properties of titania/silica multilayer filters prepared by helicon plasma sputtering*, J.Vac.Sci. Technol A 16(5), Sep/Oct 1998.