

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN SẮC CỦA MÀNG MỎNG VANADIUM PENTOXIDE ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG

Lê Văn Hiếu⁽¹⁾, Trần Tuấn⁽¹⁾, Nguyễn Đức Hào⁽¹⁾, Trần Quang Hiền⁽²⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Trường Đại học Tiền Giang

TÓM TẮT: *Màng mỏng điện sắc Vanadium pentoxide (V_2O_5) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia kim loại Vanadium (độ tinh khiết 99,5%) trong môi trường khí hoạt tính (O_2+Ar). Đặc biệt, màng đã có khả năng hình thành pha tinh thể V_2O_5 ngay cả ở nhiệt độ thấp (nhiệt độ phòng). Tính chất quang học của màng được khảo sát bằng phổ truyền qua – hấp thụ. Tính chất cấu trúc của màng được khảo sát bằng phổ XRD, phổ Raman và ảnh SEM. Ngoài ra, các tính chất điện hóa và điện sắc của màng cũng được khảo sát. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy, màng có độ truyền qua tương đối cao (>70%), có cấu trúc tinh thể thấp. Màng có khả năng tiêm rút ion Li^+ cao và độ ổn định điện hóa qua nhiều chu kỳ tiêm rút. Khi được nhuộm màu, độ truyền qua của màng giảm cùng với sự dịch bờ hấp thụ về phía sóng ngắn. Khi tẩy màu, độ truyền qua của màng tăng lên cùng với sự dịch trở lại về phía đỏ của bờ hấp thụ. Khả năng đảo màu thuận nghịch của màng mỏng phún xạ V_2O_5 cho phép mở ra ứng dụng to lớn của màng mỏng này trong thực tiễn.*

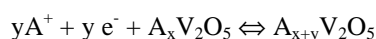
Từ khóa: *Vanadium pentoxide, V_2O_5 , màng mỏng điện sắc, phún xạ magnetron DC.*

GIỚI THIỆU

Màng mỏng V_2O_5 đã được nhiều tác giả trên thế giới tập trung nghiên cứu từ những năm 80 của thế kỷ trước. Theo các kết quả nghiên cứu, màng mỏng V_2O_5 đã thể hiện nhiều đặc tính ưu việt như tính chất điện sắc, khả năng tích trữ ion kim loại cao và khả năng xúc tác khử SO_2 và một số hơi hữu cơ độc hại khác. Chính những tính chất này đã làm cho màng mỏng V_2O_5 có khả năng ứng dụng trong các thiết bị hiển thị, cửa sổ thông minh, pin Li-ion nạp xả lại, sensor khí...

Tính chất điện sắc của màng mỏng V_2O_5 thể hiện khi có một lượng ion kim loại được

tiêm vào giữa cấu trúc của màng (quá trình nhuộm màu) theo phương trình phản ứng tổng quát:



(1)

Trong đó, A là các nguyên tử Li, Na hoặc H. Thông thường, các tác giả chọn A là Lithium.

Cấu trúc $Li_xV_2O_5$ sẽ có sự chuyển pha dần từ pha α ($x < 0,1$) sang pha ϵ ($0,2 < x < 0,4$), δ ($0,85 < x < 0,95$), γ ($1,6 < x < 2$), ω ($2,6 < x < 3$) khi tăng lượng ion kim loại tiêm vào. Khi $x > 1$ (pha γ và ω), quá trình tiêm rút lithium sẽ diễn ra không thuận nghịch, màng sẽ bẫy lại một lượng

lớn lithium (~0,4 Li/V₂O₅) sau quá trình tẩy màu (rút lithium). Sự chuyển pha trong quá trình điện sắc đã được xác định bằng phổ XRD, phổ Raman, IR và XPS [5,7,10].

Màng mỏng V₂O₅ đã được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như lắng đọng xung laser (PLD) [3,7-9,11], solgel [13], bốc bay chân không [1,4], phún xạ magnetron DC [6,12] và RF [5,10]. Trong công trình trước đây, nhóm tác giả đã thực hiện chế tạo màng V₂O₅ thành công bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không và tiến hành khảo sát một số tính chất của màng mỏng này. Để nâng cao các tính chất của màng mỏng V₂O₅ nhằm có thể triển khai ứng dụng và sản xuất công nghiệp sau này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phún xạ magnetron DC để lắng đọng tạo màng ở nhiệt độ để thấp (nhiệt độ phòng). Một số tính chất về quang, điện, cấu trúc của màng đã được khảo sát để kiểm tra khả năng ứng dụng của màng.

VẬT LIỆU PHƯƠNG PHÁP

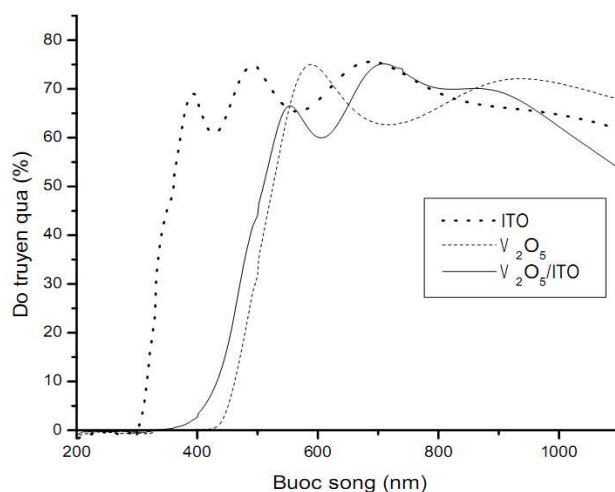
Màng mỏng V₂O₅ đã được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC từ bia kim loại Vanadium (độ tinh khiết 99,5%). Các thông số phún xạ đã được tối ưu trong công trình trước [2], bao gồm tỉ lệ khí O₂/(O₂+Ar) là 25%, cường độ dòng phún xạ là 0,2A, áp suất

phún xạ là 3 mTorr, khoảng cách bia-đế 5cm. Với các thông số trên, chúng tôi đã tiến hành tạo màng trong thời gian 15 phút. Độ dày khoảng 200nm, được xác định bằng phương pháp Stylus. Đặc biệt, trong đề tài này, chúng tôi đã tiến hành lắng đọng tạo màng ở nhiệt độ để thấp (nhiệt độ phòng). Màng mỏng sau khi được phủ trên đế thủy tinh và để dẫn điện trong suốt ITO, sẽ được khảo sát phổ truyền qua bằng máy UV-Vis (PTN Vật liệu Kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TpHCM). Tính chất cấu trúc màng được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) đo tại Viện Dầu khí Petrolimex (TpHCM), phổ Raman (PTN Công nghệ Nano, ĐHQG Tp.HCM), ảnh SEM bề mặt và cắt lớp (Viện KHCN, Hà Nội). Tính chất điện hóa và điện sắc được khảo sát bằng phổ điện thế quét vòng (Cyclic Voltammetry, CV) thực hiện tại PTN Hóa Lý Ứng dụng (ĐH KHTN TpHCM) với dung dịch điện ly 1M LiClO₄/PC.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất quang học

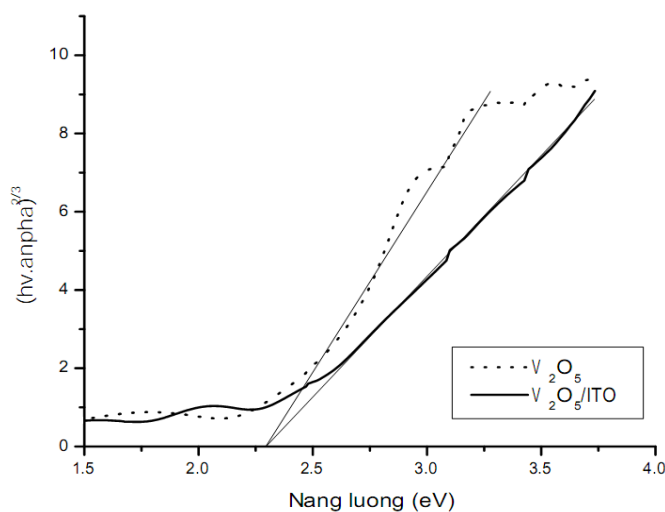
Tính chất quang học của màng mỏng V₂O₅ phủ trên đế thủy tinh, trên đế dẫn điện trong suốt ITO và của đế ITO (để so sánh) được khảo sát bằng phổ truyền qua từ vùng tử ngoại-khả kiến đến hồng ngoại gần (hình 1).



Hình 1. Phổ truyền qua của màng ITO, V_2O_5 và V_2O_5 /ITO

Kết quả cho thấy, các màng đều có độ truyền qua tương đối cao (trên 70%). Phổ truyền qua của đế ITO có bờ hấp thụ nằm ở khoảng bước sóng 300nm, tương ứng với độ rộng vùng cấm lớn ($>3eV$) của loại bán dẫn

này. Khi màng mỏng V_2O_5 được phủ lên đế ITO, độ truyền qua của hệ màng hai lớp không giảm đi mà chỉ có sự dịch bờ hấp thụ về vùng bước sóng 400nm, tương ứng với độ rộng vùng cấm của V_2O_5 (từ 2,1 – 2,5eV) [3,8,9,11].



Hình 2. Bờ hấp thụ của V_2O_5 và V_2O_5 /ITO

Điều này cho thấy ITO thích hợp để làm điện cực trong suốt khi phủ màng V_2O_5 cho các ứng dụng điện sắc và cửa sổ thông minh. Để xác định giá trị E_g của màng V_2O_5 , chúng tôi sử dụng phương pháp ngoại suy tuyến tính từ

phổ hấp thụ theo phương trình: $(\alpha h\nu) = B(\hbar\omega - E_g)^\eta$, với η có thể nhận các giá trị $\frac{1}{2}$ (chuyển mức thẳng được phép), $\frac{3}{2}$ (chuyển mức thẳng bị cấm), 2 (chuyển mức nghiêng được phép) và 3 (chuyển mức nghiêng bị cấm). Các tác giả

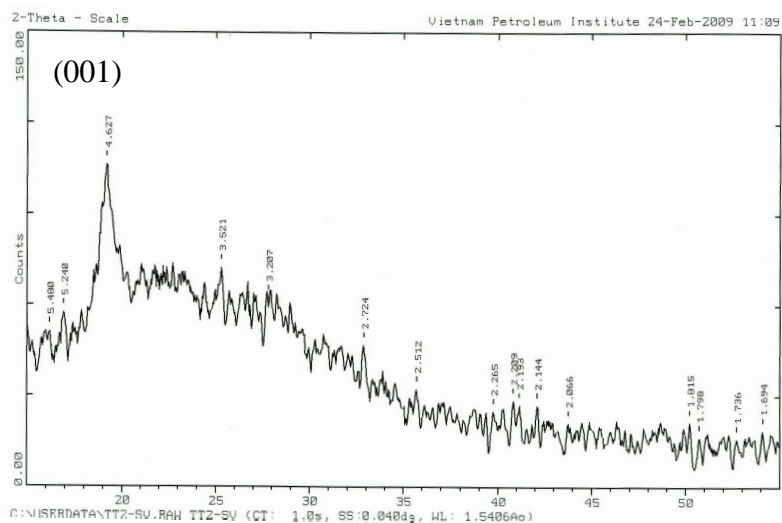
trên thế giới thường chọn $\eta = 3/2$ để xác định E_g (Hình 2).

Giá trị E_g của màng V_2O_5 phủ trên thủy tinh và trên đế ITO có giá trị khoảng 2,3eV, phù hợp với kết quả của các công trình khác.

Vậy bước đầu có thể khẳng định màng mỏng V_2O_5 đã được lắng đọng ở nhiệt độ thấp.

3.2. Tính chất cấu trúc

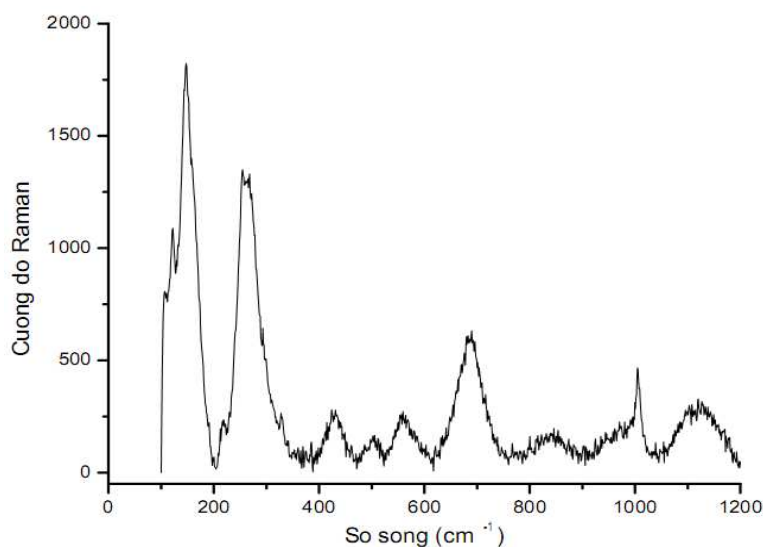
Cấu trúc của màng được xác định nhờ phổ XRD (Hình 3).



Hình 3. Phổ XRD của màng V_2O_5 phủ ở nhiệt độ phòng

Kết quả cho thấy, màng đã hình thành cấu trúc tinh thể và phát triển theo mặt mạng (001) của tinh thể V_2O_5 . Như vậy, màng V_2O_5 phát triển theo từng lớp song song với bề mặt đế. Kết quả này phù hợp với các kết quả nhận được khi tạo màng bằng các phương pháp khác

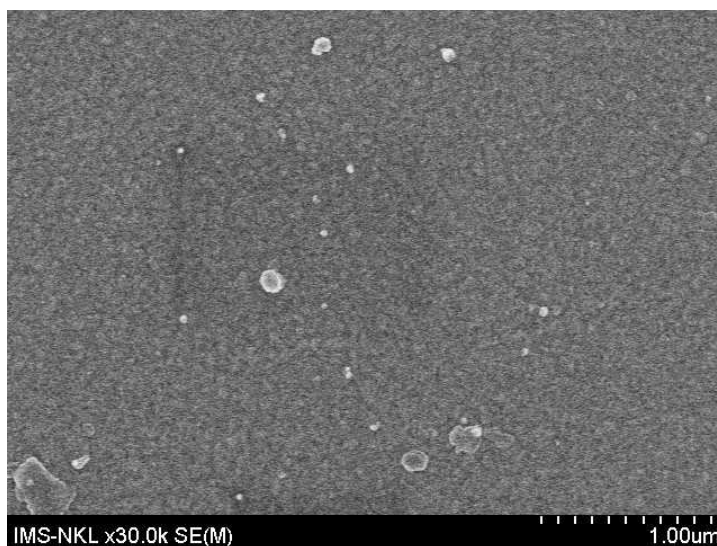
[4,6,7], nhưng với nhiệt độ thấp hơn hẳn. Điều này cho thấy sự ưu việt của phương pháp phun xạ magnetron DC. Ngoài ra, chúng tôi cũng sử dụng phương pháp phổ Raman để phân tích cấu trúc màng V_2O_5 (Hình 4).



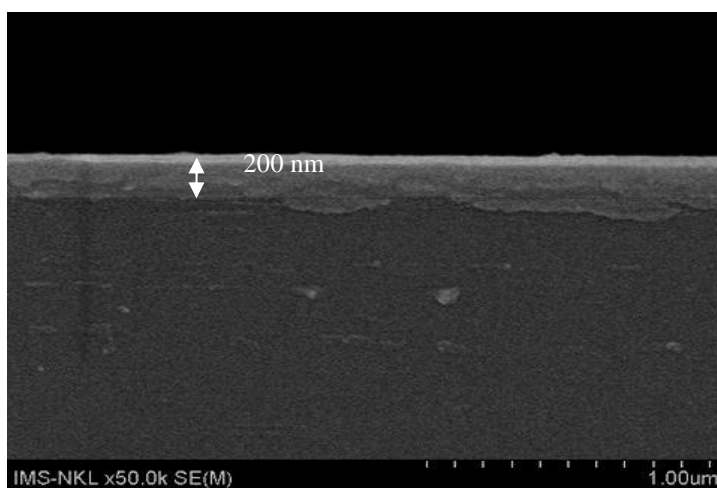
Hình 4. Phổ Raman của màng V_2O_5 phủ ở nhiệt độ phòng

Phổ Raman của màng V_2O_5 phủ trên đế thủy tinh có các peak riêng rẽ nhau và vị trí peak được xác định phù hợp với phổ chuẩn của V_2O_5 . Điều này chứng tỏ màng mỏng được chế tạo đã phát triển đơn pha V_2O_5 , đã có cấu trúc tinh thể (thể hiện ở sự hình thành đầy đủ các peak chuẩn Raman của V_2O_5) nhưng độ tinh thể hóa còn thấp (thể hiện ở cường độ các peak). Đặc biệt, peak 145cm^{-1} đã phát triển mạnh chứng tỏ cấu trúc lớp của V_2O_5 đã hình thành. Kết quả này, một lần nữa đã khẳng định kết quả nhận được từ phổ XRD.

Để phân tích bề mặt của màng sau khi phủ, chúng tôi đã sử dụng phương pháp chụp ảnh SEM bề mặt màng (Hình 5). Nhận thấy, bề mặt màng tương đối đồng đều. Các hạt trên màng đều có kích thước tương đối nhỏ ($<10\text{nm}$) được giải thích là do cấu trúc tinh thể thấp của màng. Ảnh SEM cắt ngang của màng cũng được chụp và cho bởi hình 6. Ranh giới giữa màng V_2O_5 và đế thủy tinh dễ dàng được phân biệt. Từ đó xác định độ dày màng khoảng 200nm , phù hợp với kết quả nhận được từ phương pháp Stylus.



Hình 5. Ảnh SEM bề mặt màng V_2O_5

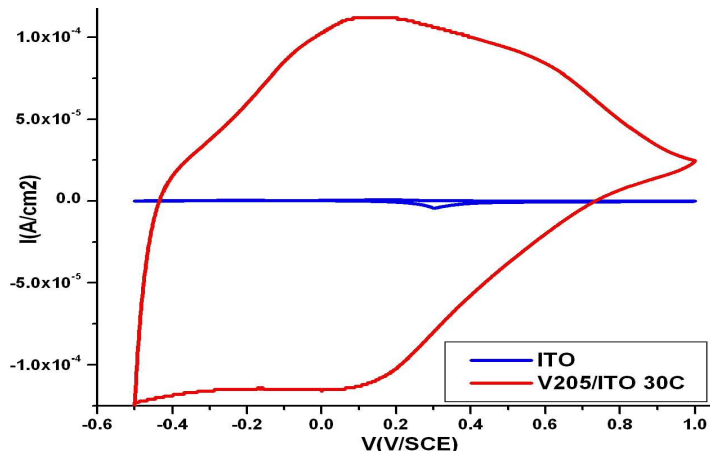


Hình 6. Ảnh SEM cắt ngang của màng V_2O_5

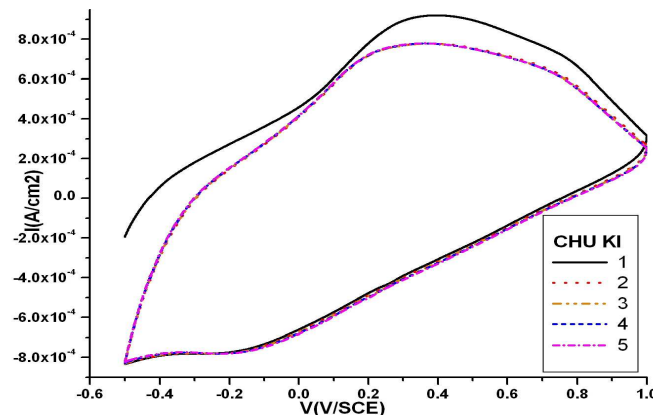
Tính chất điện hóa

Phổ CV của màng ITO và màng V_2O_5 /ITO cho bởi Hình 7. Ta thấy, để ITO hầu như không có khả năng tiêm rút ion Li^+ , thể hiện mật độ dòng đáp ứng rất thấp ($\sim 10^{-6} A/cm^2$). Ngược lại, màng V_2O_5 phủ trên ITO có mật độ dòng đáp ứng lớn hơn hai bậc ($\sim 10^{-4} A/cm^2$), thể hiện khả năng tiêm rút ion Li^+ lớn và khả năng điện

hóa cao. Dạng phổ CV “mập” chứng tỏ cấu trúc tinh thể thấp hoặc vô định hình của màng. Màng V_2O_5 được khảo sát CV qua nhiều chu kỳ quét thế (Hình 8), cho thấy từ chu kỳ thứ hai, màng có độ ổn định điện hóa tốt, thể hiện ở sự chồng chập nhau của các phổ CV. Màng vẫn duy trì sự ổn định sau hơn 35 chu kỳ quét thế (không được thể hiện), hứa hẹn khả năng ứng dụng của màng.



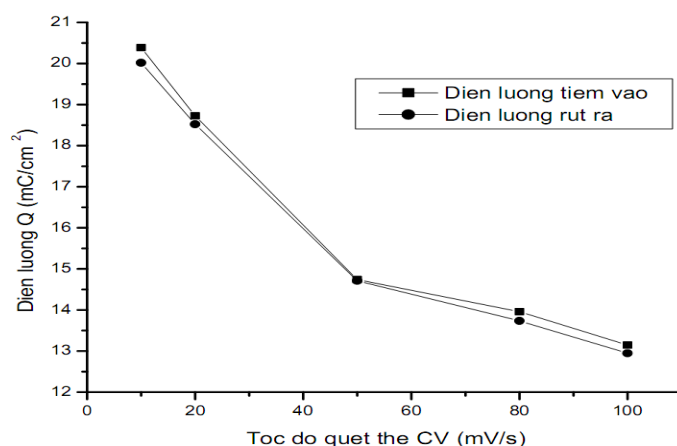
Hình 7. Phổ CV của màng ITO và màng V_2O_5 phủ trên ITO



Hình 8. Phổ CV của màng V_2O_5 với các chu kỳ quét thế khác nhau

Để khảo sát khả năng tiêm rút ion Li^+ vào màng, lượng điện tích tiêm vào và rút ra khỏi màng được tính và biểu diễn ở Hình 9 với các tốc độ quét thế CV khác nhau. Kết quả cho thấy, lượng điện tích tiêm rút đều giảm khi tăng

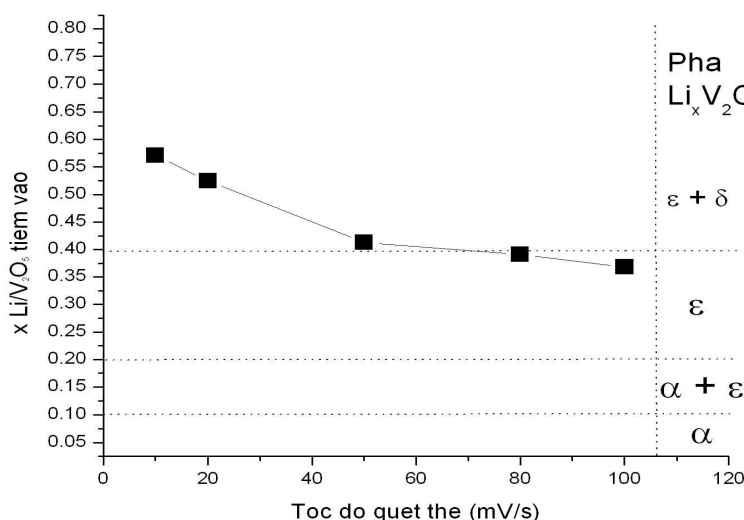
tốc độ quét thế. Điều này được giải thích là do màng đáp ứng không kịp với tốc độ quét thế cao. Kết quả này phù hợp với kết quả dịch định oxy hóa và định khử của phổ CV về phía thế phân cực lớn khi tốc độ quét thế tăng.



Hình 9. Điện lượng Q tiem vào và rút ra khỏi màng thay đổi theo tốc độ quét thế

Như vậy, điện lượng tiem vào màng lớn nhất có thể đạt 20,5mC/cm², cho thấy khả năng tích trữ lớn ion kim loại của màng. Ngoài ra, điện lượng tiem vào luôn lớn hơn điện lượng rút ra. Như vậy, màng đã “bẫy” lại một lượng

nhỏ lithium trong màng sau quá trình rút (<1,8%). Tuy nhiên, quá trình tiem rút này vẫn là quá trình thuận nghịch vì giá trị x trong Li_xV₂O₅ nhỏ hơn 1 và màng chỉ tồn tại ở pha ε và δ (Hình 10).



Hình 10. Các dạng pha Li_xV₂O₅ theo tốc độ quét thế

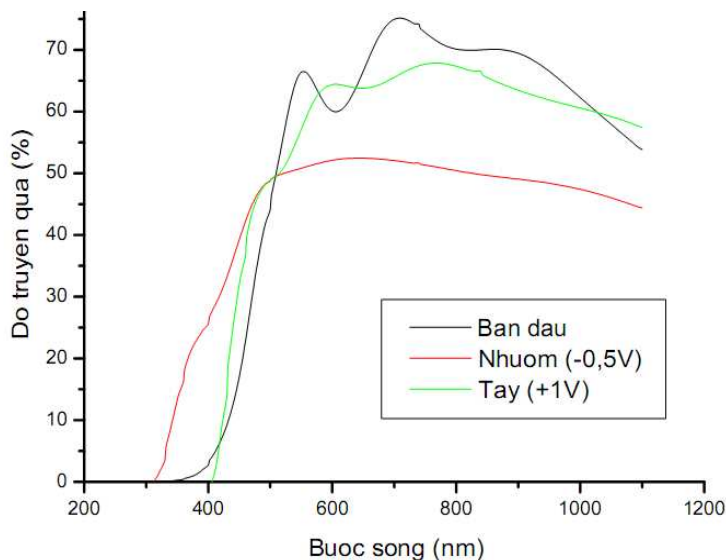
Tính chất điện sắc

Tính chất điện sắc của màng được khảo sát bằng phổ truyền qua của màng mới phủ, màng sau khi nhuộm màu ở thế -0,5V và màng sau khi tẩy màu ở thế +1V trong thời gian 100s (Hình 11). Cho thấy, khi được nhuộm màu, độ

truyền qua của màng giảm xuống cỡ 50%, bờ hấp thụ bị dịch về phía bước sóng ngắn tương ứng sự tăng của E_g. Khi được tẩy màu, độ truyền qua của màng tăng trở lại (gần 70%) và E_g giảm trở lại. Tuy nhiên, trạng thái tẩy màu không giống với khi mới phủ do lượng lithium

bị “bẫy” lại trong màng. Sự thay đổi giá trị E_g của màng được [12] giải thích theo mô hình vùng năng lượng: khi tiêm lithium, sự tách vùng dẫn V_{3d} thành vùng dẫn V_{3d} và vùng hóa trị V_{3d} (nằm trong vùng cấm của V_2O_5) dẫn đến

khoảng cách từ mức O_{2p} đến V_{3d} dẫn (E_g) tăng và hình thành các dịch chuyển điện tử từ vùng V_{3d} hóa đến V_{3d} dẫn (hấp thụ ánh sáng khả kiến).



Hình 11. Phổ truyền qua của màng V_2O_5 khi mới phủ trên ITO; khi được nhuộm màu và khi tẩy màu

Độ tương phản giữa hai trạng thái nhuộm và tẩy màu, tuy chưa cao, nhưng vẫn mở ra khả năng ứng dụng điện sắc của màng cũng như các hướng nghiên cứu tiếp theo để nâng cao tính điện sắc của màng.

KẾT LUẬN

Màng mỏng điện sắc V_2O_5 đã được chế tạo thành công ở nhiệt độ thấp bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Một số tính chất điện, quang, cấu trúc màng đã được khảo sát, cho thấy, màng có độ truyền qua trên 70%. Từ Phổ XRD và Raman, cho thấy màng đã hình

thành cấu trúc tinh thể với độ tinh thể hóa thấp. Độ dày màng khoảng 200nm được xác định nhờ phương pháp Stylus và ảnh SEM cắt ngang. Màng có khả năng điện hóa tốt, độ ổn định điện hóa cao qua nhiều chu kỳ tiêm thoát ion Li^+ . Khả năng tích trữ một lượng lớn lithium ($20,5mC/cm^2$) và khả năng đảo màu thuận nghịch khi được tiêm rút lithium cho phép mở ra triển vọng ứng dụng của loại màng mỏng này trong thực tiễn.

**STRUCTURE AND ELECTROCHROMIC OF VANADIUM
PENTOXIDE THINFILMS PREPARED BY MAGNETRON DC SPUTTERING AT
ROOM TEMPERATURE**

Le Van Hieu⁽¹⁾, Tran Tuan⁽¹⁾, Nguyen Duc Hao⁽¹⁾, Tran Quang Hien⁽²⁾

(1) University of Science, VNU-HCM

(2) University of Tien Giang, Tien Giang

ABSTRACT: Vanadium pentoxide (V_2O_5) electrochromic thinfilms have been manufactured by magnetron DC sputtering method from Vanadium target (99.5% purity) in compound of O_2 and Ar gases. In especially, films have crystalline structure at low depositing temperature (room temperature), which has been defined by XRD, Raman spectrum and SEM figure. The optical property of films has been investigated by transmittance – absorption spectroscopy. Moreover, electrochemic and electrochromic properties of films have been examined. As the result, films have high transmittance (>70%), low crystalline structure, high insertion lithium ability and stability with many electrochemic cycles. With these high properties, V_2O_5 sputtering thinfilms have capability to be used in application.

Key words: Vanadium pentoxide, V_2O_5 , electrochromic, magnetron DC sputtering.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Quang Hiên, Lê Văn Hiếu, Nguyễn Đức Hào, Nguyễn Thanh Nhật Quang, Kỹ yếu Hội nghị Quang học-Quang phổ toàn quốc lần thứ IV (2006), trang 228-233.
- [2]. Nguyễn Đức Hào, Lê Văn Hiếu, Hoàng Lương Cường, Kỹ yếu Hội nghị Quang học-Quang phổ toàn quốc lần thứ V (2008), trang 669-673.
- [3]. Beke, S., Thin Solid Films (2008), 516, pp. 4659–4664.
- [4]. Davinder Kaur, Thin Solid Films (2008), 516, pp. 912–918.
- [5]. Martinez, H., J. Phys. Chem. Solids (2006), 67, pp. 1320–1324.
- [6]. Pecquenard, B., Thin Solid Films (2008), 516, pp. 7271–7281.
- [7]. Ramana, C. V., Surf. Interface Anal. (2005); 37, pp. 406–411.
- [8]. Ramana, C. V., Chem. Mater. (2005), 17, pp. 1213-1219.
- [9]. Ramana, C. V., J. Phys. D: Appl. Phys. (2001), 34, pp. 35–38.
- [10]. Simon C. Mui, Doctor thesis, MIT, USA, (2005).
- [11]. Yoshinori Kanno, J. Mater. Process. Tech. (2009), 209, pp. 2421–2427.
- [12]. Wu Qi-Hui, Doctor thesis, Darmstadt University, Germany, (2003).
- [13]. Torresi, Roberto M., J. Elec. anal. Chem. (2002), 536, pp. 37-45.