

# MÀNG ĐIỆN MÔI TRONG SUỐT CÓ CHIẾT SUẤT ĐIỀU CHỈNH ĐƯỢC TRONG KHOẢNG 1,4 ĐẾN 1,95

Trần Quang Trung – Lê Khắc Bình – Trương Quang Nghĩa  
 Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM  
 (Bài nhận ngày 13 tháng 10 năm 2003)

**TÓM TẮT:** Bằng phương pháp Sol-Gel màng phức hợp TiOSi được tạo từ dung dịch gồm hai thành phần alkoxide Tetraethylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  và Tetra-n-propylorthotitanate  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ .

Một số tính chất của màng được xác định dựa trên các phổ truyền qua, nhiễu xạ tia X, ATR, Raman. Số liệu được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng SCOUT. Kết quả cho thấy với màng phức hợp TiOSi có sự phụ thuộc tuyến tính của chiết suất (trong khoảng 1,43 đến 1,95) vào tỷ lệ nồng độ phần trăm của hai alkoxides.

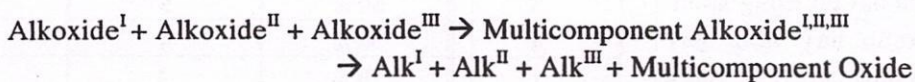
## 1. Mở đầu:

Phương pháp sol-gel đã được biết từ rất lâu và ngày càng được phát triển, nhất là trong lĩnh vực tạo các oxide kim loại. Phương pháp này dễ dàng tạo các oxide kim loại rất tinh khiết theo các dạng khác nhau, như dạng khối, dạng sợi, dạng màng mỏng hoặc dạng bột rất mịn.

Trong lĩnh vực tạo màng, yếu tố quan trọng tác động mạnh đến sự phát triển của phương pháp sol-gel là giá thành thấp. Thiết bị tạo màng đơn giản, dễ chế tạo, chi phí thấp, thuận tiện cho việc đầu tư công nghệ.

Hiện nay, với sự phát triển đa dạng của các oxide kim loại, chúng rất thích hợp trong việc tạo các màng oxide dựa trên hiện tượng thủy phân và ngưng tụ. Quá trình ngưng tụ trên tạo thành cầu nối kim loại-oxide-kim loại là cơ sở cấu trúc cho các màng oxide kim loại. Hiện tượng ngưng tụ tiếp diễn, dẫn đến mật độ các liên kết kim loại-oxide-kim loại tăng lên cho đến lúc quá trình gel hóa xảy ra. Để đa dạng hóa khả năng ứng dụng của các màng oxide, một số nghiên cứu về màng oxide của nhiều kim loại khác nhau (ở trong bài viết này, tạm gọi là màng oxide đa thành phần) đã được tiến hành với nhiều phương pháp như nhiệt điện trở, electron beam, sputtering nhưng gặp nhiều khó khăn, chẳng hạn rất khó kết hợp các thành phần kim loại khác nhau với oxide trên mặt phẳng rộng. Trong khi đó, sự phát triển đa dạng của các alkoxide kim loại và khả năng kết hợp dễ dàng của các alkoxide kim loại này thông qua việc điều chỉnh tốc độ thủy phân đã làm cho phương pháp sol-gel trở nên một phương pháp hiệu quả trong việc chế tạo các màng oxide đa thành phần có cấu trúc hợp phần không thay đổi khi phủ trên mặt phẳng rộng.

Mô hình đơn giản của quá trình tạo ra một oxide đa thành phần có thể mô tả như sau <sup>[1]</sup>:

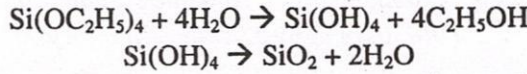


Trong bài này chúng tôi chọn hai alkoxide kim loại là  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (Tetra-n-propylorthotitanate) và  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Tetraethylorthosilicate) cho kết hợp với nhau tạo nên hỗn hợp alkoxide đa thành phần của Titan và Silic. Từ đó tiến hành tạo các màng  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  và màng đa thành phần Ti-O-Si với các tỉ lệ hợp phần khác nhau bằng phương pháp spin coating trên đế thủy tinh. Các tính chất quang học và cấu trúc của các màng  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  và màng đa thành phần Ti-O-Si dẫn xuất từ hai alkoxide trên được xác định dựa trên các phổ nhiễu xạ tia X, phổ truyền qua, phổ Raman, phổ ATR đo được theo các điều kiện ủ nhiệt khác nhau. Số liệu được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng SCOUT.

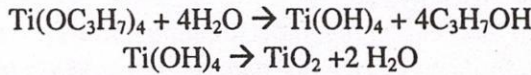


**2. Thực nghiệm:**

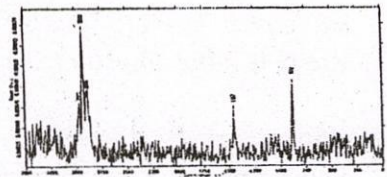
Dung dịch dùng tạo màng SiO<sub>2</sub> là hỗn hợp của chất Tetraethylorthosilicate (1M) [TEOS] và nước (4M) với chất xúc tác là acid chlohydric (0.004M). Độ nhớt dung dịch được điều chỉnh bằng ethanol. Dung dịch thu được trong suốt, dễ dàng tạo màng bằng phương pháp spin coating. Hệ phương trình đơn giản mô tả phản ứng:



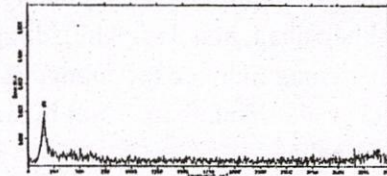
Tương tự, dung dịch tạo màng TiO<sub>2</sub> cũng được điều chế như trên với Tetra-n-propylorthotitanate(1M) [TPOT] trong nước (4M) với chất xúc tác là acid chlohydric cho dung dịch trong suốt ánh hơi xanh. Phương trình đơn giản mô tả các phản ứng<sup>[1,2,3]</sup>:



Phổ Raman của các dung dịch TEOS và TPOT trong vùng 100 cm<sup>-1</sup> đến 3500 cm<sup>-1</sup> đo bằng máy EQUINOX55 với công suất kích thích 700mW được trình bày trong hình 1 và 2. Các đỉnh 2880 cm<sup>-1</sup> và 2936 cm<sup>-1</sup> trong vùng 2800 cm<sup>-1</sup> đến 3000 cm<sup>-1</sup> là các mode dao động C-H của các thành phần hữu cơ có trong dung dịch. Đỉnh 880 cm<sup>-1</sup> trong vùng 750 cm<sup>-1</sup> đến 900 cm<sup>-1</sup> là mode dao động đối xứng stretching Si-O-Si. Điều này cho thấy trong quá trình điều chế dung dịch (thực hiện phản ứng thủy phân và ngưng tụ), chúng tôi đã tạo được cầu nối kim loại-oxide-kim loại trong dung dịch sol.



Hình 1 : Phổ Raman dd TEOS



Hình 2 : Phổ Raman dd TBOT

Tương tự, đỉnh 156 cm<sup>-1</sup> trong hình 2 cũng nói lên mối liên kết kim loại-oxide-kim loại được hình thành trong dung dịch sol TBOT.

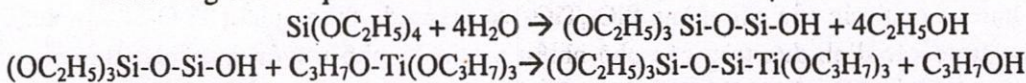
Đối với các màng đa thành phần, hai alkoxide kim loại nói trên Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (Tetra-n-propylorthotitanate) và Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (Tetraethylorthosilicate) cho thủy phân trong nước với chất xúc tác là acid HCl 0.05M. Trong quá trình thủy phân hai alkoxide trên được trộn theo các tỷ lệ hợp phần như ở Bảng 1.

Do tốc độ thủy phân của Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> rất chậm so với tốc độ thủy phân của Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, chúng tôi thực hiện thủy phân Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> trước, sau đó thêm dần Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> vào, tiếp tục tiến hành thủy phân cho đến khi dung dịch đạt độ trong xanh. Độ trong xanh này tăng hay giảm phụ thuộc vào tỉ lệ phần trăm của Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> trong hỗn hợp nhiều hay ít.

Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (ml)	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (%)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (ml)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (%)
0	0%	10	100%
2	20%	8	80%
3	30%	7	70%
4	40%	6	60%
5	50%	5	50%
6	60%	4	40%
7	70%	3	30%
8	80%	2	20%
10	100%	0	0%

Bảng 1: Tỷ lệ hợp phần Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> / Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

Phản ứng mô tả quá trình hình thành cầu nối kim loại của Ti và Si với Oxy như sau<sup>[1,2,3]</sup>:



Quá trình thủy phân và kết hợp sẽ tiếp tục cho đến khi hình thành các cầu nối Ti-O-Si trong hỗn hợp dung dịch và là cơ sở để hình thành màng oxide đa thành phần TiOSi.



Các màng Ti-O-Si với các tỉ lệ hợp phần khác nhau, sau khi được ủ nhiệt ở 450°C trong 6 giờ, có độ bám dính tốt và độ trong suốt cao. Các màng được đo phổ truyền qua trong vùng bước sóng từ 350 đến 1100nm bằng máy UVVIS-530 (hình 6).

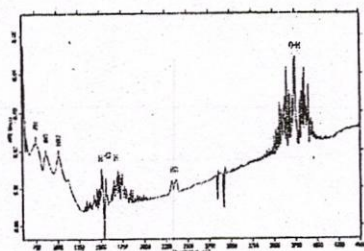
Hàm lượng dung môi thêm vào hỗn hợp để điều chỉnh độ nhớt của dung dịch trước khi dùng để phủ màng có ảnh hưởng đến chất lượng màng tạo thành. Chúng tôi đã tiến hành tạo màng đa thành phần này với các hàm lượng dung môi pha vào khác nhau, Với hàm lượng dung môi không thích hợp sẽ xảy ra hiện tượng tách lớp tạo thành hai màng khác nhau. Do giới hạn của bài viết, vấn đề này chúng tôi sẽ đề cập đến trong những bài báo sau. Các màng tạo được có độ bám dính trên đế thủy tinh rất tốt ( $>25\text{kg/cm}^2$ ), màng gần như trong suốt trong vùng khả kiến, nhất là đối với màng TEOS.

### 3. Kết quả và thảo luận :

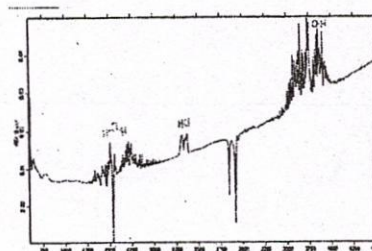
#### a) Màng $\text{SiO}_2$ và $\text{TiO}_2$ :

Để đánh giá các thành phần hữu cơ còn lại trên màng sau quá trình ủ nhiệt, chúng tôi tiến hành đo phổ ATR của các màng  $\text{SiO}_2$  (hình 3) và  $\text{TiO}_2$  (hình 4) trong vùng  $750\text{ cm}^{-1}$  đến  $4500\text{ cm}^{-1}$ .

Vùng từ  $1300\text{ cm}^{-1}$  mô tả sự hấp thụ của HCl (dao động bending H-O-H), từ  $2300$  đến  $2400\text{ cm}^{-1}$  là sự hấp thụ của HCl và  $3600$  đến  $3900\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến sự hấp thụ của các gốc O-H (dao động stretching). Tất cả các vùng trên đều xuất hiện ở cả hai phổ vì các phản ứng thủy phân và ngưng tụ trong hai dung dịch sol TEOS và TBOT đều cần dùng nước để thủy phân và acid HCl làm chất xúc tác và đều cho các sản phẩm phụ có gốc O-H. [2,4,5]



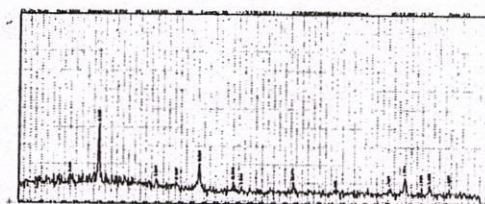
Hình 3 : Phổ ATR của màng  $\text{SiO}_2$



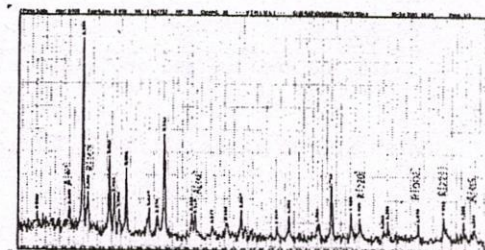
Hình 4 : Phổ ATR của màng  $\text{TiO}_2$

Các đỉnh  $751\text{ cm}^{-1}$ ,  $865\text{ cm}^{-1}$ ,  $1012\text{ cm}^{-1}$  trong vùng  $750\text{ cm}^{-1}$  đến  $1300\text{ cm}^{-1}$  (hình 5) rất rõ, đáng tiếc chúng tôi chưa có tài liệu tra cứu về chúng. Vì đặc tính tương đối xốp của các màng được tạo bằng phương pháp sol-gel, nên khả năng hấp thụ các thành phần có trong môi trường (ví dụ hơi nước) của màng có thể xảy ra nhiều hay ít là do độ xốp của màng. Các thành phần acid HCl và các nhóm rượu (có trong quá trình điều chế sol) không bị mất đi trong quá trình ủ nhiệt ( xem phổ ATR, hình 3 và 4 ).

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên cấu trúc màng  $\text{TiO}_2$  rất rõ rệt. Khi nhiệt độ ủ thấp ( $450^\circ\text{C}$ ) màng vô định hình. Nhiệt độ ủ  $650^\circ\text{C}$ , phổ nhiễu xạ tia X có một đỉnh anatase nhỏ [A(101)]. Chúng tôi sử dụng đế sứ làm nền (nền được ủ ở nhiệt độ  $900^\circ\text{C}$  trong 6 giờ) và không có đỉnh nào đặc trưng cho  $\text{TiO}_2$  trong phổ nhiễu xạ tia X (hình 5a). Màng  $\text{TiO}_2$  dẫn xuất từ TBOT phủ lên chúng được ủ nhiệt ở  $850^\circ\text{C}$  trong 6 giờ thì xuất hiện khá nhiều đỉnh Rutile [R(110), R(220), R(002), R(221)] và Anatase [A(101), A(112)] trong phổ nhiễu xạ tia X (hình 5b). Với nhiệt độ ủ cao, thì cấu trúc tinh thể dạng Anatase trong màng sẽ



Hình 5a : Phổ nhiễu xạ tia X của đế sứ ủ nhiệt  $900^\circ\text{C}$  trong 6 giờ



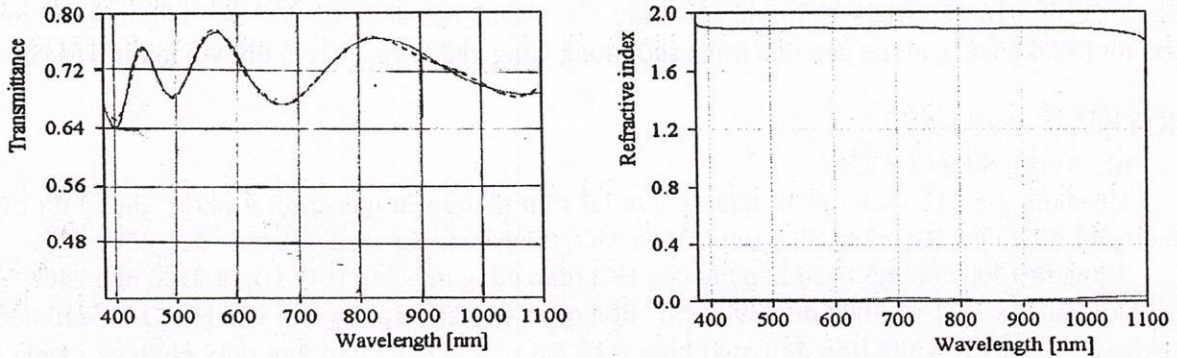
Hình 5b : Phổ nhiễu xạ tia X của màng  $\text{TiO}_2$  trên đế sứ ủ nhiệt  $850^\circ\text{C}$  trong 6 giờ



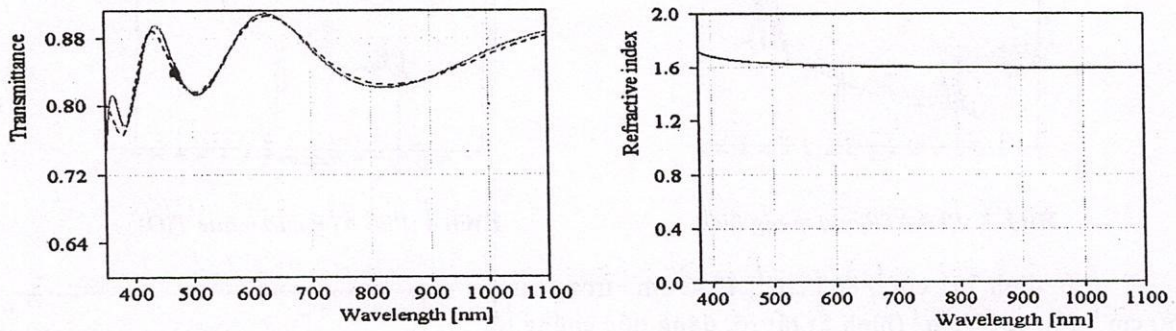
chuyển thành dạng Rutile<sup>[2,6]</sup>.

Ngoài ra còn một số đỉnh nhỏ, lạ mà chúng tôi chưa có điều kiện tra cứu, có thể các đỉnh này xuất hiện là do sự phản ứng của một số chất của đế sứ với các thành phần có trong dung dịch TPOT (dùng tạo màng TiO<sub>2</sub>) tạo ra trong quá trình ủ ở nhiệt độ cao.

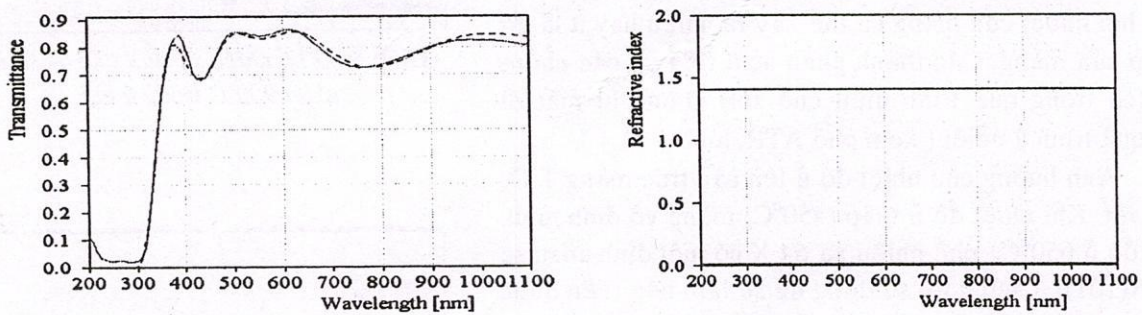
**b) Màng đa thành phần:**



**Hình 6 a:** Phổ truyền qua thực nghiệm và tính toán và Đồ thị chiết suất của màng TiO<sub>2</sub> 100% (n=1,9 tại 550nm; d=588 nm)



**Hình 6 b:** Phổ truyền qua thực nghiệm và tính toán và Đồ thị chiết suất của màng TiO<sub>2</sub> 50% (n=1,63 tại 550nm; d=389 nm)



**Hình 6 c:** Phổ truyền qua thực nghiệm và tính toán và Đồ thị chiết suất của màng hai lớp SiO<sub>2</sub> 100% trên màng TiO<sub>2</sub> 100%

Riêng với màng SiO<sub>2</sub> (0%TiO<sub>2</sub>) có chiết suất vào cỡ của chiết suất đế nền thủy tinh, khó phát hiện được các đỉnh giao thoa khi đo phổ truyền qua. Để khảo sát chiết suất của màng SiO<sub>2</sub>, chúng tôi phủ trước lên nền thủy tinh màng TiO<sub>2</sub> có chiết suất cao biết trước, sau đó phủ màng SiO<sub>2</sub>. Đo phổ truyền qua và mô phỏng hệ màng hai lớp này, chúng tôi xác định được chiết suất của màng SiO<sub>2</sub> vào

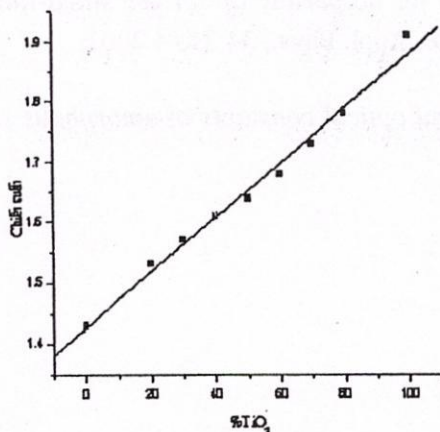


khoảng 1,44. Hình 6 a,b,c trình bày một số phổ truyền qua thực nghiệm ( đường liền nét ) và tính toán ( đường chấm chấm ) của hệ màng hai lớp  $TiO_2-SiO_2$  này.

Chiết suất của các màng Ti-O-Si với các tỉ lệ hợp phần khác nhau được xác định bằng phương pháp hình bao của Swanepoel<sup>[8]</sup> dựa trên các cực đại và cực tiểu của các đỉnh giao thoa trong phổ truyền qua (hình 6). Phương pháp của Swanepoel áp dụng để tính chiết suất cho các màng điện môi rất hữu hiệu đặc biệt là khi trên phổ truyền qua có nhiều đỉnh cực đại và cực tiểu giao thoa.

Để có kết quả tin cậy hơn, chúng tôi cũng tiến hành xác định các chiết suất của màng Ti-O-Si nói trên bằng phần mềm chuyên dụng SCOUT<sup>[7]</sup>. Bằng cách chọn mô hình thích hợp và thay đổi đồng thời các thông số cần khảo sát sao cho phổ tính toán trùng tốt nhất với phổ thực nghiệm, có thể xác định được chiết suất và độ dày của màng. Kết quả xác định chiết suất của màng từ hai phương pháp trên khá trùng hợp (bảng 2). Điều này làm tăng độ tin cậy cho các kết quả tính được.

$TiOSi$  theo các tỉ lệ phần trăm của  $Ti(OC_3H_7)_4$  trong dung dịch, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc của chiết suất vào tỉ lệ phần trăm của  $Ti(OC_3H_7)_4$  (hình 7). Đồ thị thu được là đường thẳng.



Hình 7: Đồ thị của chiết suất phụ thuộc vào tỉ lệ phần trăm của  $Ti(OC_3H_7)_4$

% $TiO_2$	Chiết suất (P P hình bao)	Chiết suất (Mô phỏng)
100	1.91	1.91
80	1.78	1.77
70	1.73	1.75
60	1.68	1.69
50	1.64	1.64
40	1.61	1.62
30	1.57	1.59
20	1.53	1.54
0	1.43	1.43

Bảng 2

Từ các chiết suất tính toán được của các màng Sự phụ thuộc tuyến tính của chiết suất vào tỉ lệ phần trăm của  $Ti(OC_3H_7)_4$  trong một khoảng rộng từ 1,45 (100% $SiO_2$ ) đến 1,95 (100% $TiO_2$ ) giúp cho việc tạo một màng trong suốt có chiết suất bất kỳ nằm trong khoảng 1,45 đến 1,95 trở nên dễ dàng vì chỉ cần sử dụng hai alkoxide kim loại  $Ti(OC_3H_7)_4$  và  $Si(OC_2H_5)_4$  với tỉ lệ thích hợp. Điều này rất thuận lợi cho việc tạo hệ màng đa lớp với các màng đòi hỏi có chiết suất khác nhau.

**Lời cảm ơn**

Chúng tôi xin cảm ơn Chương trình Nghiên cứu cơ bản thuộc Hội Đồng Khoa Học Tự Nhiên – Bộ Khoa Học và Công Nghệ đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện đề tài nghiên cứu này.

**THE TRANSPARENT DIELECTRIC THIN FILM WITH ADJUSTED REFRACTION INDEX FROM 1,4 TO 1,95**

Tran Quang Trung, Le Khắc Bình, Truong Quang Nghia

**ABSTRACT:** By Sol-gel method the  $TiOSi$  compound thin films is deposited on glass substrate from solution with two alkoxide components Tetraethylorthosilicate  $Si(OC_2H_5)_4$  and Tetra-n-propylorthotitanate  $Ti(OC_3H_7)_4$ . Some properties of thin films are determined by transmission



spectrum, X ray diffraction, ATR and Raman spectroscopy. The datum are calculated by SCOUT software. Results show that with the TiOSi thin films, there is a linear dependence of refractive index (from 1.43 to 1.95) on percentage concentration ratio of two alkoxides in the prepared process.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. John B. Wachtman and Richard A. Haber. *Ceramic Films and Coatings*, Noyes Publication, 1993.
2. Richard M. Laine. Sol-Gel Processing, Section D, *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, Martinus Nijhoff Publishers, 1988.
3. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc, 1990.
4. Sol-Gel Processing, Part 2, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, John Wiley & Sons, Inc, 1984.
5. V. B. Prokopenko et al. *Surface segregation of transition metals in sol-gel silica films*. J. Phys. D : Appl. Phys. **33**, No 24, 2000.
6. Wenxiu Que et al. *Effects of titanium content on properties of sol-gel silica-titania films via organically modified silane precursors*. J. Phys. D : Appl. Phys., **34**, No 4 2001.
7. M.Theiss. *SCOUT tutorials*, 1998.
8. R. Swanepoel. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. J.Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16. 1983.