

MÀNG GƯƠNG NÓNG TRUYỀN QUA QUANG XÚC TÁC $TiO_2/TiN/TiO_2$

Lê Trần⁽¹⁾, Nguyễn Duy Nhuận⁽¹⁾, Ngô Hùng Cường⁽²⁾, Nguyễn Hữu Chí⁽¹⁾
Trần Tuấn⁽¹⁾

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

(2)Trường PTTH Trần Khai Nguyên

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 05 tháng 03 năm 2009)

TÓM TẮT: *Màng gương nóng truyền qua, có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến và phản xạ cao trong vùng hồng ngoại. Mạng $TiO_2/TiN/TiO_2$ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng Magnetron D.C trên đế thủy tinh Corning và thủy tinh kiềm, đóng vai trò như màng gương nóng truyền qua. Ngoài ra lớp TiO_2 trên cùng có tính chất quang xúc tác. Tuy nhiên, sự phụ thuộc đáng kể của đặc tính quang xúc tác vào bề dày màng của lớp TiO_2 trên cùng lại là một trở ngại. Thực nghiệm cho thấy độ dày tốt nhất để có tính quang xúc tác tốt thông thường là từ 300nm trở lên.*

Trong công trình này, chúng tôi tìm ra được mối liên hệ giữa các bề dày màng qua tính toán lý thuyết và thực nghiệm kiểm chứng. Mạng tạo được vừa có tính quang xúc tác tốt, vừa có tính chất gương nóng truyền qua với bề dày lớp TiO_2 trong ~40-300nm, lớp TiN ~16-35nm và lớp TiO_2 ngoài cùng từ 300nm trở lên.

1. GIỚI THIỆU

Tính chất quang học của gương nóng truyền qua [1,2,3] là truyền qua cao trong vùng khả kiến (bước sóng: $380nm \leq \lambda \leq 760nm$) và phản xạ cao vùng hồng ngoại (bước sóng: $\lambda \geq 760nm$). Mạng gương nóng truyền qua có thể chế tạo theo ba hướng [4]:

- Màng đa lớp “điện môi/kim loại” hoặc “điện môi/kim loại/điện môi”.
- Màng kim loại có độ phản xạ hồng ngoại cao như màng kim loại Ag, Au, Cu...
- Màng vật liệu bán dẫn có đặc tính phản xạ hồng ngoại cao như ZnO; SiN; PbO; Bi_2O_3 ; SnO_2 ; In_2O_3 ... Hoặc những chất bán dẫn pha tạp như $SnO_2:F$; $SnO_2:Sb$; AZO; GZO; ITO...

Tuy nhiên, màng kim loại thường không bền về nhiệt, cơ và hóa học. Màng bán dẫn phản xạ cao ở vùng bước sóng $\lambda > 2000$ nm, rất xa so với cực đại phổ bức xạ năng lượng mặt trời. Mạng đa lớp có khả năng khắc phục được nhược điểm của màng bán dẫn pha tạp là có vùng bước sóng phản xạ rộng $\lambda > 760$ nm nhưng bền hơn màng kim loại về cơ, nhiệt và hóa học. Một số công trình đã nghiên cứu màng đa lớp “điện môi/kim loại/điện môi” như $TiO_2/Au/TiO_2$; $TiO_2/Ag/TiO_2$ [5]; $SiO_2/Al/SiO_2$ [6]... Tuy nhiên, lớp kim loại giữa vẫn còn nhược điểm về độ bền như đã nói trên và vì thế làm tính chất quang của màng thay đổi theo thời gian. Vì vậy, công trình này thay thế lớp giữa bằng lớp TiN - có tính chất quang học như vàng và bền về cơ, nhiệt và hóa học. Mạng đa lớp $TiO_2/TiN/TiO_2$ có tính chất quang học ổn định và qui trình chế tạo màng đơn giản vì chỉ cần dùng duy nhất một nguồn phun xạ với bia Ti.

Lớp truyền qua TiO_2 trên cùng đóng vai trò như màng khử phản xạ nhằm tăng độ truyền qua ở vùng khả kiến của gương nóng và có độ bền về mặt cơ, hoá và nhiệt cũng như đặc tính quang xúc tác rất tốt của nó. Đặc biệt, thủy tinh được phủ lớp TiO_2 có đặc tính tự làm sạch và

chống đọng nước đã bước đầu được ứng dụng trong ngành kiến trúc xây dựng và công nghiệp ô tô.

Tuy nhiên, như đã giới thiệu, khả năng quang xúc tác cũng như tính khử phản xạ phụ thuộc rất lớn vào độ dày màng [7,8]. Vì vậy, mục đích của đề tài này là dựa vào bài toán tổng quát hệ màng đa lớp được xây dựng từ lý thuyết Fresnel và phương pháp ma trận [8], kết hợp với các thông số chiết suất và hệ số tắt của TiN, TiO₂ được khảo sát từ thực nghiệm để xây dựng hệ màng đa lớp lý thuyết, và dùng kết quả đó định hướng cho thực nghiệm đối với các trường hợp cụ thể.

2. THỰC NGHIỆM

Màng đa lớp TiO₂/TiN/TiO₂ được thực hiện bằng phương pháp phun xạ Magnetron I.D.C. Đế là thủy tinh Corning và thủy tinh kiềm. Bia làm bằng vật liệu Titan độ tinh khiết (99.1%), màng TiO₂ được chế tạo trong hỗn hợp khí Argon nguyên chất (99.999%) và khí hoạt tính oxygen (99.99%) theo tỉ lệ O₂/Ar=8%, màng TiN được chế tạo trong hỗn hợp khí Argon nguyên chất (99.999%) và Nitơ (99.99%) theo tỉ lệ N₂/Ar=10%. Hỗn hợp khí được trộn lẫn trong bình thép không rỉ theo tỉ lệ cho trước và được đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim. Khoảng cách tối ưu giữa bia và đế là 4.5 cm, điều này đã được nghiên cứu trong [9].

Lớp TiO₂ trong cùng được chế tạo ở áp suất 10⁻³ Torr để bề mặt của màng mịn và khử phản xạ tốt do chiết suất màng cao. Lớp TiO₂ ngoài cùng được tạo ở áp suất 1,3.10⁻² Torr để bề mặt màng gồ ghề và như thế màng tạo được có tính chất quang xúc tác tốt. Cả hai lớp TiO₂ được chế tạo ở nhiệt độ 300°C để màng có cấu trúc tinh thể. Lớp TiN được tạo ở áp suất 3.10⁻³ Torr ở nhiệt độ 200°C cho màng có độ phản xạ cao ở vùng hồng ngoại, có chiết suất bé, hệ số tắt lớn và như thế thích hợp làm lớp giữa cho hệ màng đa lớp như đã nêu trên [9].

Tính chất của gương nóng được xác định qua phổ truyền qua UV-Vis và phổ phản xạ hồng ngoại. Tính chất quang xúc tác của màng được xác định bằng phương pháp đo sự phân hủy của Metylen Blue (MB) dưới điều kiện ánh sáng Hg. Đo độ truyền qua của mẫu (đã ngâm trong dung dịch MB nồng độ 1mM/l trong một giờ) trước (T₀) và sau (T) khi chiếu đèn thủy ngân → khả năng phân hủy $\Delta ABS = \ln(T/T_0)$. Bề dày màng, chiết suất TiO₂ được xác định bằng phương pháp Swanapoel [10], bề dày, chiết suất và hệ số tắt lớp TiN được xác định bằng phương pháp Ellipsometer, cấu trúc màng được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất quang xúc tác của màng TiO₂

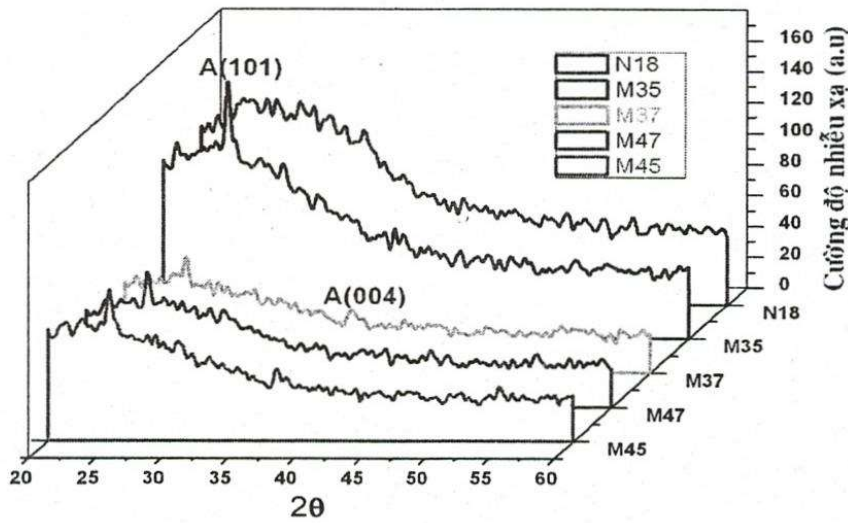
Màng TiO₂ có tính chất quang xúc tác rất tốt, đã và đang được nhiều tác giả trong và ngoài nước nghiên cứu, tới thời điểm này, đề tài này vẫn còn nhiều vấn đề mới lạ và vẫn hấp dẫn đối với các nhà khoa học. Trong công trình này, chúng tôi chỉ tìm bề dày tối ưu của màng TiO₂ để màng có tính quang xúc tác tốt nhất theo điều kiện tạo màng: cường độ dòng phun xạ 0,45A, áp suất phun xạ 13mTorr, ở khoảng cách bia đế 4.5 cm, nhiệt độ đế 350°C như công trình [9] đã đề cập. Chúng tôi đã khảo sát sự phân hủy của MB phụ thuộc vào bề dày màng và tìm ra kết quả như trong bảng 1.

Từ bảng 1 ta nhận thấy, màng có bề dày khoảng 360nm có độ phân hủy MB cao nhất. Kết hợp phổ nhiễu xạ Tia X-hình 1, và ảnh AFM hình 2, ta rút ra kết luận rằng, màng có bậc tinh thể anatase thấp ứng với bề dày ngưỡng ~360nm có tính quang xúc tác tốt nhất. Điều này giải thích rằng: màng có cấu trúc tinh thể vô định hình khi bề dày nhỏ hơn bề dày ngưỡng, khi đó diện tích hiệu dụng bề mặt nhỏ nên quang xúc tác kém. Khi bề dày lớn hơn bề dày ngưỡng,

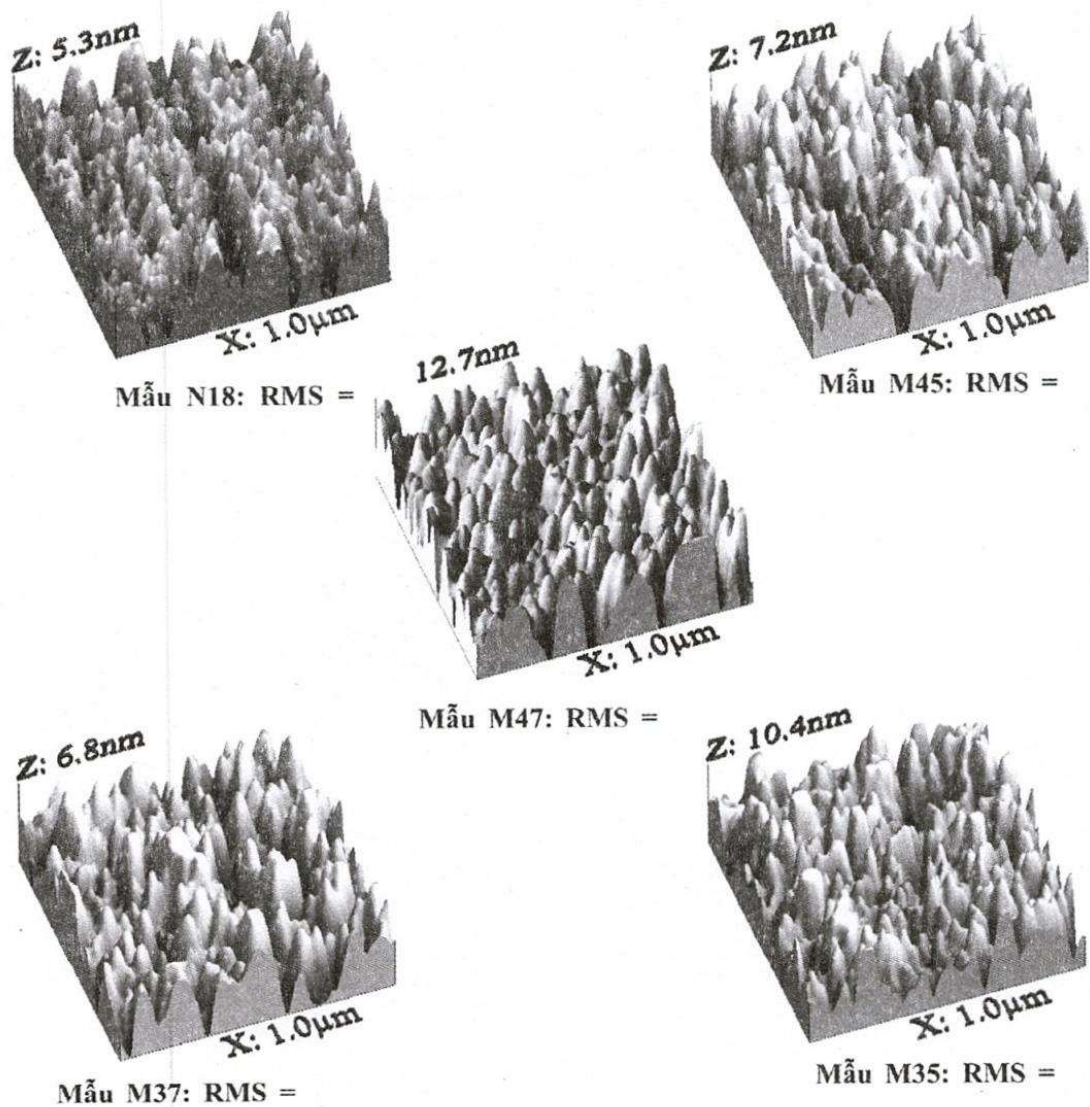
diện tử và lỗ trống không có cơ hội tới bề mặt trước khi bị tái hợp do chiều dài khuếch tán của chúng nhỏ hơn bề dày màng và đồng thời diện tích hiệu dụng bề mặt màng giảm nên tính quang xúc tác giảm. Vì vậy, màng đạt được bề dày ngưỡng, sẽ giảm tối đa số điện tử, lỗ trống bị tái hợp trước khi khuếch tán đến bề mặt. Ngoài ra, bề dày ngưỡng đủ lớn để màng hình thành nên tinh thể Anatase và có diện tích hiệu dụng bề mặt lớn nhất.

Bảng 1

Bề dày (nm)	Kích thước hạt (nm)	RMS (nm)	Δ ABS
200	Vô định 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. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO₂ với các bề dày khác nhau.

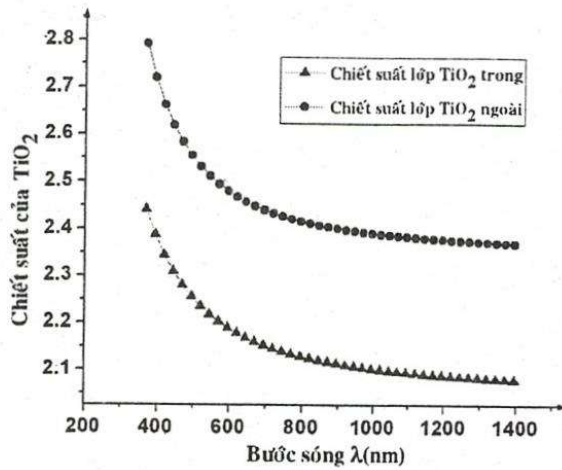


Hình 2. Ảnh AFM của các màng TiO_2 thay đổi theo bề dày

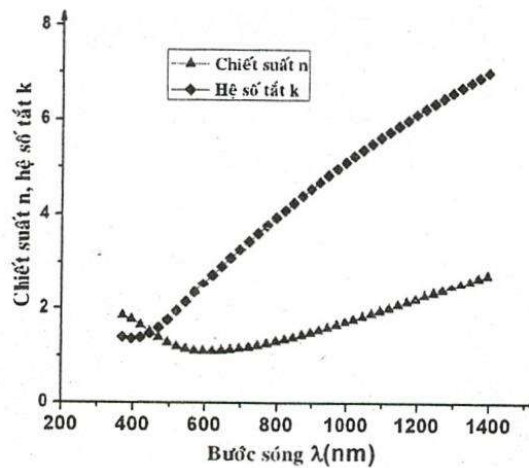
3.2. Thông số quang của màng TiO_2 , TiN

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

Phổ truyền qua UV-vis của các màng TiO_2 được đo bằng máy quang phổ V350 của phòng Vật lý kỹ thuật cao trường đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM. Dựa vào phổ truyền qua, tính độ dày và chiết suất của màng bằng phương pháp Swanapoel [10] và được kiểm tra lại bằng phần mềm Scout, từ đó hiệu chuẩn chiết suất của màng theo bước sóng có dạng Cosi như hình 3. Phương pháp tính Swanapoel được lập trình bằng ngôn ngữ Matlab.



Hình 3. Chiết suất n của TiO₂ thay đổi theo bước sóng.



Hình 4. Chiết suất n, hệ số tắt k của TiN thay đổi theo bước sóng.

3.2.2. Xác định độ dày màng TiN

Độ dày, chiết suất n và hệ số tắt k của màng TiN được xác định bằng phương pháp Ellipsometer. Kết quả được trình bày trong hình 4.

3.2.3. Tính toán lý thuyết phổ truyền qua và phản xạ của màng đa lớp TiO₂/TiN/TiO₂

Từ kết quả ở phần 3.2.1 và 3.2.2, tìm được chiết suất n, k của các lớp màng TiO₂ trong, lớp TiN và lớp TiO₂ ngoài, ở bước sóng 550nm như được trình bày trong bảng 2:

Dựa vào kết quả thực nghiệm từ bảng 1 và sử dụng lý thuyết ma trận O.S.HEAVENS [8], tính toán để tìm ra bề dày thích hợp của từng lớp sao cho truyền qua cao ở bước sóng 550 nm như trình bày ở bảng 3, từ đó mô phỏng phổ lý thuyết truyền qua và phản xạ của màng đa lớp theo bước sóng như trình bày ở hình 5.

Bảng 2

Màng	TiO ₂ ngoài	TiN	TiO ₂ trong
n	2.3	1.13	2.5
k	0	2.18	0

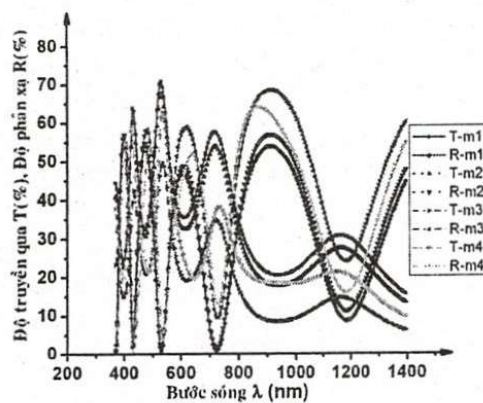
Từ phổ truyền qua, phổ phản xạ mô phỏng từ lý thuyết ma trận như trình bày trong hình 5, cho thấy màng m3 và m4 cho hệ số phản xạ cao và có vùng bước sóng phản xạ rộng bao trùm cả vùng bức xạ năng lượng mặt trời đồng thời màng có độ truyền qua trên 40% trong vùng ánh sáng khả kiến, bề dày lớp TiN tối ưu nhỏ hơn 35 nm, vì bề dày lớp này quá lớn làm cho độ truyền qua của màng thấp hơn 40%. Cả hai loại màng đều có bề dày lớp TiO₂ trên cùng khoảng 360 nm, thích hợp cho ứng dụng quang xúc tác như đã nêu trên. Tuy nhiên, màng m4 cho độ truyền qua trên 50% cao hơn so với màng m3, mặc dù vùng phổ phản xạ cho thấy màng có hiện tượng giao thoa, vì vậy chọn màng đa lớp m4 là tối ưu với bề dày 364nm/26nm/257nm/thủy tinh.

Bảng 3

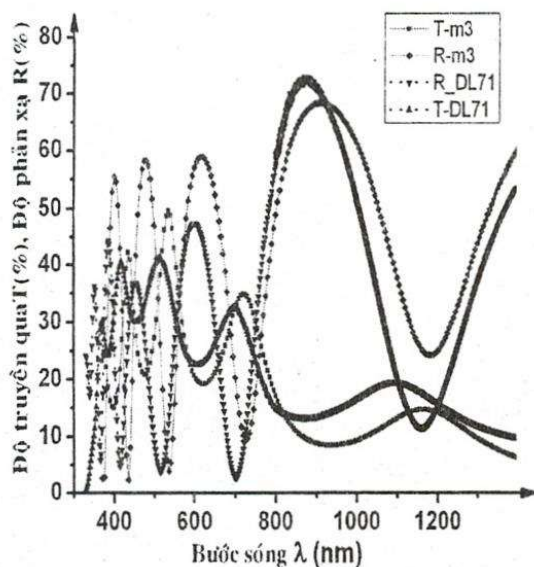
Màng	TiO ₂ ngoài	TiN	TiO ₂ trong	T _{max}	Tên màng
Bề dày (nm)	368	22	38	58.49	m1
	367	24	37	56.43	m2
	365	35	34	43.21	m3
	364	26	257	54.23	m4

3.2.4. Phổ truyền qua và phản xạ của màng đa lớp TiO₂/TiN/TiO₂ được tạo từ thực nghiệm

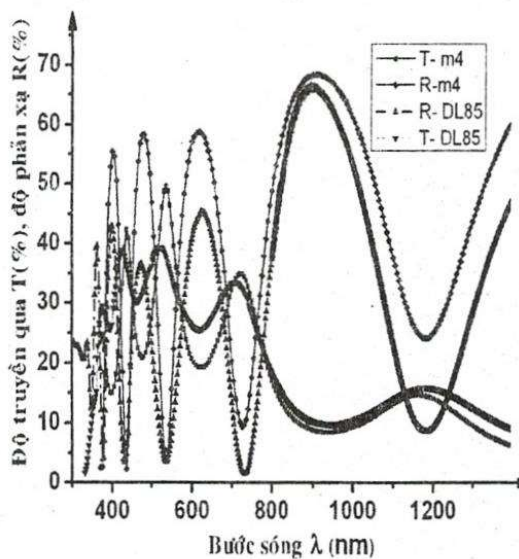
Từ kết quả mô phỏng ở phần 3.2.3, chúng tôi tiến hành thực nghiệm với thông số như màng m3 và m4. Màng nhận được có kết quả khá phù hợp với kết quả mô phỏng từ lý thuyết. Kết quả này được thể hiện rõ trong hình 5 và hình 6.



Hình 5. Phổ truyền qua và phản xạ của màng đa lớp mô phỏng từ lý thuyết.



Hình 6. Phổ phản xạ và truyền qua lý thuyết và thực nghiệm của màng đa lớp m2 và DL71.



Hình 7. Phổ phản xạ và truyền qua lý thuyết và thực nghiệm của màng đa lớp m4 và DL85.

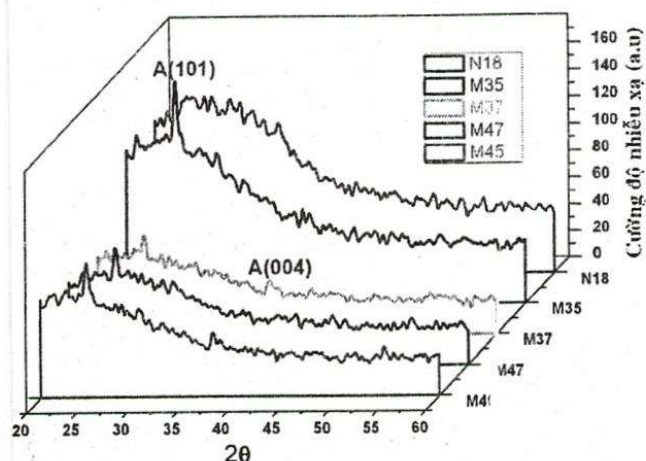
Màng DL71 và màng DL85 từ hình 5 và hình 6, có lớp TiN đều được tạo ở thể phun xạ ngưỡng cỡ 550 V, áp suất phun xạ toàn phần $p = 3.10^{-3}$ torr với tỉ lệ khí $N_2/Ar = 10\%$ như đã đề cập trong công trình [9], Màng TiO_2 ngoài được tạo ở cường độ dòng phun xạ ngưỡng $I = 0,45A$, áp suất $p = 1,3.10^{-2}$ torr như đề cập ở trên để màng có tính quang xúc tác tốt, trong khi lớp TiO_2 trong được chế tạo ở cường độ dòng phun xạ $I = 0,5A$, áp suất phun xạ $p = 10^{-3}$ torr để màng có chiết suất lớn và bề mặt màng mịn nhằm tăng khả năng phản xạ và làm lớp đệm chắc chắn. Cả hai lớp màng TiO_2 đều được tạo với tỉ lệ $O_2/Ar = 0,08$.

3.3. Một số màng đa lớp khác đã thực hiện

Phổ nhiễu xạ tia X và độ phân hủy MB của một số màng đa lớp được trình bày trên Hình 8 và bảng 4. Có thể thấy rằng các mẫu tạo được có tính lặp lại cao về khả năng quang xúc tác, và tính qui luật như đã đề cập trong phần (III.1). Tương ứng với pha anatase là mặt mạng A(101). Ở vị trí này, đỉnh phổ càng thấp các màng càng có tính quang xúc tác càng lớn. Ngoài ra, do lớp TiO_2 ngoài phát triển trên lớp TiN, tốt hơn là nó phát triển trên thủy tinh vì thủy tinh là vô định hình. Vì vậy, màng đa lớp $TiO_2/TiN/TiO_2$ có cấu trúc tinh thể tốt hơn so với màng đơn lớp TiO_2 trên đế thủy tinh, điều này được biểu hiện rõ qua sự suất hiện mặt A(004) của một số màng đa lớp.

Bảng 4. Độ phân hủy MB của các màng đa lớp

Mẫu	ΔABS
DL87	0.17
DL89	0.19
DL90	0.25
DL71	0.23
DL66	0.18



Hình 8. Phổ nhiễu xạ tia X của các màng đa lớp.

4. KẾT LUẬN

Tim được bề dày ngưỡng $\sim 360\text{nm}$ của lớp TiO_2 ngoài, vừa có được tính chất quang xúc tác tốt, vừa thoả mãn tính gương nóng truyền qua.

Xây dựng được bài toán lý thuyết ma trận đối với màng đa lớp, cụ thể là 3 lớp $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ kết hợp với số liệu thực nghiệm chiết suất n , hệ số tắt k của từng lớp. Cũng từ lý thuyết ma trận, mô phỏng dạng phổ truyền qua của gương nóng $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$.

Phổ phản xạ và truyền qua của gương nóng $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ từ thực nghiệm, khá trùng khớp với phổ mô phỏng từ lý thuyết, và độ lặp lại trong thí nghiệm khá cao.

Màng gương nóng $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ tạo được vừa đáp ứng được tính chất của màng gương nóng truyền qua vừa có tính chất quang xúc tác ngang bằng với màng đơn lớp TiO_2 đã nêu.

5. HƯỚNG PHÁT TRIỂN

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

Thay lớp ngoài cùng TiO_2 bằng lớp TiO_2 pha tạp N_2 để tăng tính quang xúc tác của màng ở vùng ánh sáng khả kiến.

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

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

(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 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 TiO_2 layer thickness of 40-300 nm, the middle TiN layer thickness of 16-22 nm and the top TiO_2 layer of above 350 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [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 SnO₂ 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]. Trần Văn Phương, *Tạo Màng Bằng Phương Pháp Phún Xạ Phản Ứng Magnetron DC*, Hội nghị Vật Lý Chất Rắn lần thứ 5-2007, (2007).
- [10]. R.Swanepoel, *Determination Of The Thickness And Optical Constants Of Amorphous Silicon*, J.Phys,E:Sci. Instrum, Vol 16, (May 1983).