

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

I H C QU C GIA TP.HCM
TR NG I H C KHOA H C T NHIÊN

KHOA V T LÝ
BM V T LÝ NG D NG

www.mientayvn.com

SERMINAR PPTN

NGHIÊN C U CH T O MÀNG WO_3 B NG PH NG PHÁP
PHÚN X MAGNETRON

GVHD : T.S LÊ TR N

HVTH : Tr n Th M H nh

TP.H Chí Minh, tháng 05/2010

Chương 1 MTS TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIU IONS CWO₃

I. Giới thiệu về vật liệu ionics:

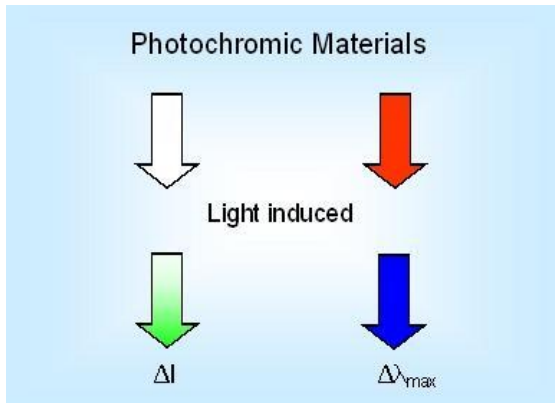
1. Vật liệu biến quang:

Vật liệu biến quang là những vật liệu có đặc trưng cơ bản là sự biến đổi tính chất quang (truyền quang, phản xạ, hấp thụ và chiết suất) dưới tác động của điện trường, ánh sáng hay nhiệt độ.

Tùy thuộc và trường tác động có thể phân loại những vật liệu này thành các nhóm chính như sau:

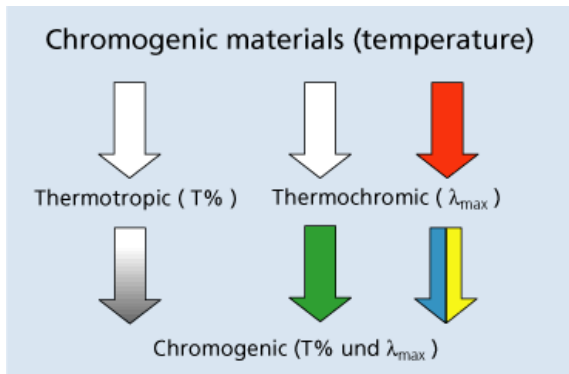
- Quang sắc: là loại vật liệu có thể thay đổi tính chất quang dưới tác động của photon hay ánh sáng (photochromic)

Hình minh họa 3.1



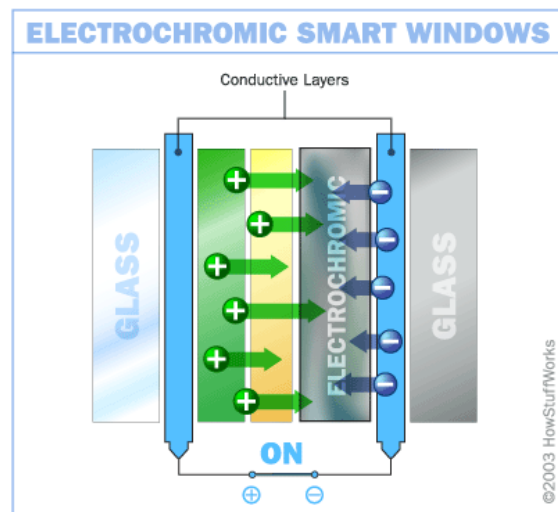
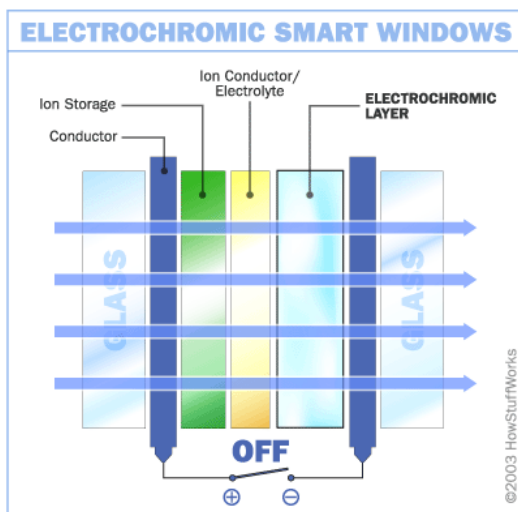
- Nhiệt sắc: sự thay đổi tính chất điện và quang của vật liệu dưới tác động của nhiệt độ (thermochromic)

Hình minh họa 3.2



- **hiệu ứng i n s c**: là loại vật liệu có thể thay đổi tính chất quang dưới tác động của điện trường. (electrochromic)

Hình minh họa 3.3



2. Hiệu ứng i n s c:

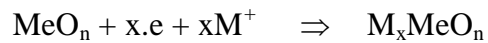
Hiệu ứng i n s c là hiện tượng vật lý xảy ra ở một nhóm vật liệu có khả năng thay đổi tính chất quang một cách thuận nghịch dưới tác động của điện trường. Thay đổi chi phối phân bố các điện trường trên chúng.

Biểu hiện của hiệu ứng i n s c là sự thay đổi truyền qua hay phản xạ của vật liệu khi áp dụng điện trường thích hợp lên chúng. Hiện tượng thay đổi này phụ thuộc tính chất thuận nghịch khi hiện tượng phân bố.

4. Cơ chế xảy ra hiệu ứng i n s c:

Quá trình i n s c xảy ra trong các vật liệu i n s c vô cơ là kết quả của sự trao đổi ion và điện tử làm thay đổi mức oxy hóa của các tâm kim loại. Quá trình này xảy ra theo phản ứng oxi hóa:

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay



Không màu

Nhu m màu

Trong ó MeO_n là oxit kim lo i i n s c

M^+ là cation (th ãng Na^+ , Li^+ , ...)

3.V t li u i n s c và s phân lo i v t li u i n s c :

V t li u i n s c là v t li u có tính ch t quang c bi t trong vùng ánh sáng th y c. Nh ãng v t li u này có kh ãn ãng *bi n ãi màu thu n ãng ch t* tr ãng th ái trong su t n tr ãng th ái nhu m màu khi c áp i n th th ích h p.

D a vào v t li u và chi u phân c c c a i n tr ãng áp vào g ây ra hi u ãng i n s c, ta có th chia v t li u i n s c ra làm hai lo i : v t li u i n s c anot và v t li u i n s c catot.

a.V t li u i n s c catot :

Là lo i v t li u khi i n c c làm vi c c phân c c âm, quá trình kh ãy ra, k t qu v t li u nhu m màu. Quá trình này t ãng ãng v i các khuy ch tán các cation (H^+ , Na^+ , ...) t ch t i n ly vào trong v t li u cùng v i vi c tiêm i n t c ãn b ãng i n tích.

Khi i n c c làm vi c phân c c d ãng, ãy ra quá trình oxy hóa d ãn ãn quá trình t y màu. Quá trình này t ãng ãng v i cation và i n t ã ãm nh p vào v t li u trong quá trình nhu m i ra kh i v t li u. V t li u i n s c catot g m các oxit : W, Ti, V, Ta,

b. V t li u i n s c anot :

Là lo i v t li u mà quá trình nhu m màu ãy ra khi i n c c làm vi c c phân c c d ãng, ãng v i quá trình oxy hóa, có s ã thoát ra c a các cation và các i n t .

Quá trình ãi màu ãy ra khi ãi chi u phân c c c a i n tr ãng, ãy ra quá trình kh t ãng ãng v i vi c ãm nh p ãng c l i ãng th i c a các cation và i n t vào trong i n c c. V t li u i n s c anot g m các oxit : Ni, V, Cr, Fe, Co,

Tuy nhiên v ãn có v t li u v a mang tính ch t i n s c catot và anot nh ãi oxit c a ãnguyên t Vanadi.

II. V t li u i n s c catot oxit vonfram WO_3

WO_3 là oxit c a kim lo i chuy n ti p Vonfram thu c phân nhóm B, nhóm VI là bán d ãn lo i n có ãr ãng vùng c m là 3,2 eV. ãi u ki n ãnh th ãng , WO_3 trong su t trong

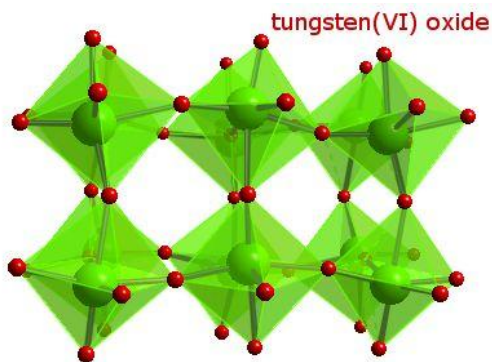
Thư cảm xin chào lên diễn đàn tại: www.myyagy.com/mientay

vùng khả kiến. Các sắc là dựa vào tính truyền qua cao trạng thái tự kết hợp với hiệu ứng nhuộm màu xảy ra rất lớn trong vùng ánh sáng khả kiến.

Tính ưu việt của WO_3 dưới trạng thái vô nh hình hay tinh thể nó thể hiện tính chất nổi bật.

1. Các đặc trưng cơ bản về cấu trúc tinh thể WO_3

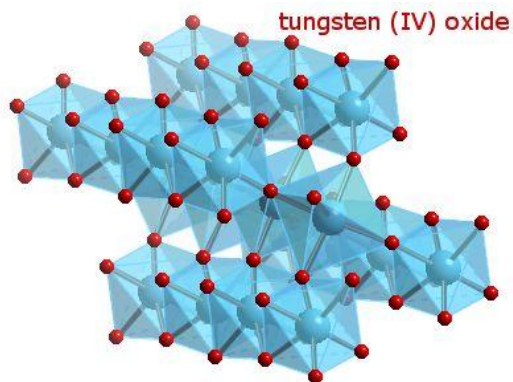
WO_3 có cấu trúc perovskit.



Trong cấu trúc màng tinh thể WO_3 , vonfram kết hợp với oxy để hình thành cấu trúc cao nhất với hóa trị 6. WO_3 hình thành trên cơ sở một ion W tâm kết hợp với 6 ion oxy tạo thành 6 phối tử bát diện. Trong cấu trúc màng tinh thể lý tưởng này, độ liên kết $W=O$ là không đổi, góc liên kết $W-O-W$ là 180° .

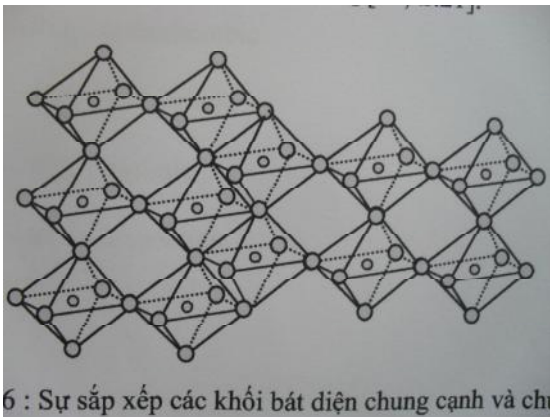
Trong thực tế WO_3 có xu hướng hình thành các pha bất hợp thể do có phần lớn màng kết tủa thành chất kết hợp thể, tức là trong màng tồn tại các vị trí khuyết oxy và các biểu diễn để hình thành WO_{3-y} trong đó y là hằng số khuyết oxy. Do đó hợp thể này mang cấu trúc bát diện chung c như WO_2 .

Hình 3.5



Trong sơ đồ này đã nêu rõ sự thay đổi của các góc liên kết W-O-W và dài liên kết W=O. Vì vậy trong cấu trúc tinh thể xuất hiện những sai lệch và hình thành các kênh trống dẫn rỗng vì thế điện tích dương hay âm. Chính các sai lệch mạng và các kênh trống dẫn rỗng tạo ra các khoang trống để dễ dàng xâm nhập các ion có kích thước nhỏ (Na^+ , Li^+ , ...) và sẽ bắt giữ các ion này bên trong màng dẫn điện hữu cơ.

Hình 3.6



2. Tính chất quang của màng mỏng oxit vonfram

Khi chiếu tia cực tím ion và điện tử, màng oxit vonfram có truyền qua cao trong vùng khả kiến. Ngược lại khi các ion kích thước nhỏ như proton (H^+) hay các ion kim loại kiềm (Li^+ , Na^+ ...) đi vào màng thì truyền qua của chúng giảm đáng kể.

Màng oxit vonfram khi mới chế tạo có màu vàng nhạt truyền qua trong vùng nhìn thấy là 90%. Trong quá trình chế tạo, đi vào trong suốt có pha tạp WO_3 thì trong suốt nhìn thấy các ion H^+ , Li^+ , Na^+ ...

Khi tiến trình phân cực âm lên đi vào làm việc, các ion trong suốt nhìn thấy bị hút vào trong màng WO_3 , đồng thời bù trừ điện tích, đi vào trong suốt có pha tạp đi vào. Quá trình đi vào các ion và điện tử vào trong màng WO_3 có mô tả bằng phương trình sau (phương trình phản ứng trên catot).

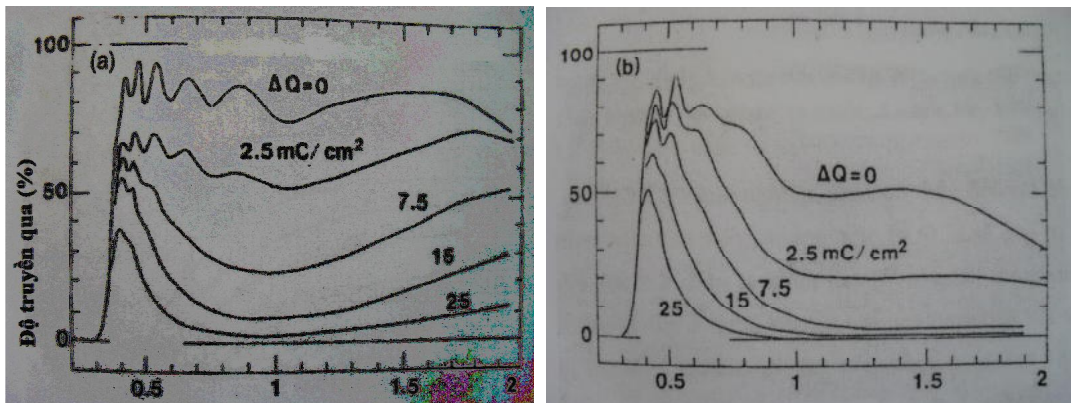


Trong đó M^+ là các H^+ , Li^+ , Na^+ . Chất vonfram - màng M_xWO_3 hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy, có màu xanh xám, truyền qua thấp. Sự thay đổi tính chất quang

c a màng trong quá trình i n s c c kh o sát b ng vì c xác nh s thay i truy n qua c ng nh ph n x trong vùng nhìn th y và vùng h ng ngo i.

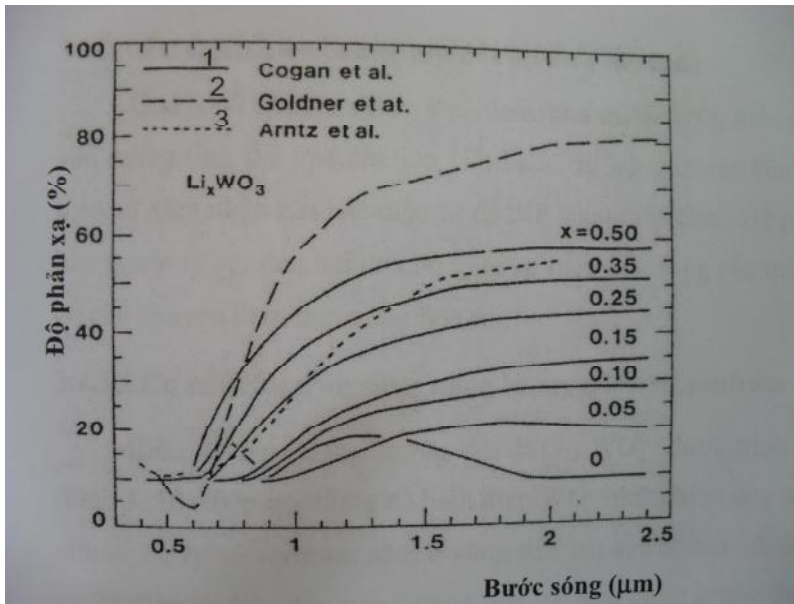
Hình 3.7 trình bày ph truy n qua c a màng WO_3 ph thu c vào m t c a ion H^+ tiêm vào trong màng. Có th nh n ra ph truy n qua c a màng thay i r t l n trong vùng ánh sáng nhìn th y. truy n qua c a màng ang t ch l n h n 80% khi ch a nhu m màu gi m xu ng còn kho ng 30% sau khi ã c nhu m màu.

Hình 3.7



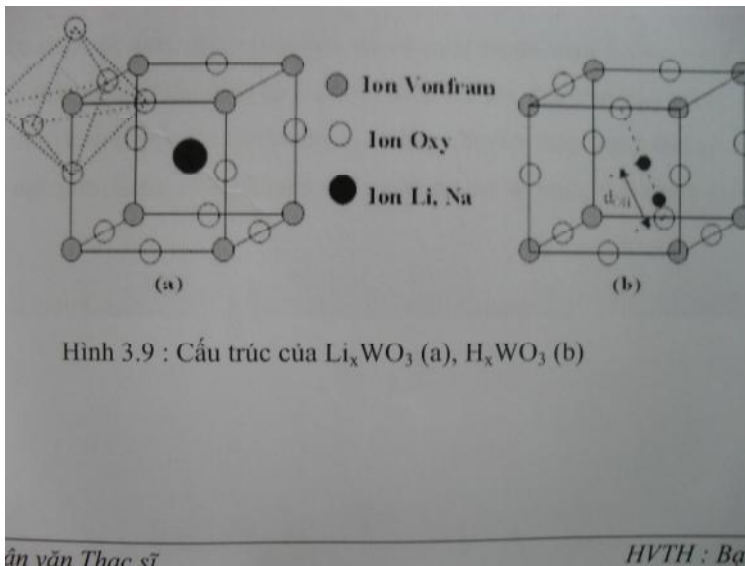
Quá trình này có tính ch t thu n ngh ch, ngh a là khi o chi u i n tr ng các ion và i n t s thoát kh i i n c c làm vì c, l p WO_3 l i tr nên trong su t. S thay i ph ph n x t ng ng trong vùng h ng ngo i c a màng trong quá trình tiêm các ion Li^+ vào .

Hình 3.8



Các kết quả nghiên cứu cho thấy vị trí của ion Li^+ sau khi cấy vào màng nhúng nguyên tố Li sẽ ở vị trí trung tâm của perovskit. Ngược lại, vị trí của ion H^+ sau khi cấy vào màng nhúng nguyên tố hydro không ở vị trí trung tâm của ô mạng mà liên kết với các nguyên tố oxy tạo thành nhóm OH có khoảng cách bằng d_{OH} .

Hình 3.9



3. Giới thiệu ngắn gọn về nhu cầu màu và tỷ lệ màu

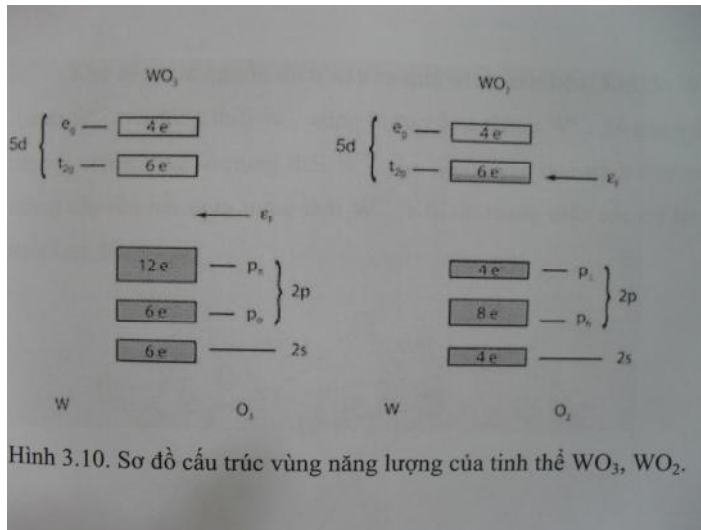
Quá trình nhuộm màu và tẩy màu của màng WO_3 diễn ra khi có sự xâm nhập vào mạng tinh thể của các ion H^+ , Li^+ ... thông qua các kênh mạng dẫn rỗng kéo theo sự xâm

Thư mục xin chào lên địa chỉ: www.myyagy.com/mientay

nhập các điện tử cân bằng tích. Vì thích cho quá trình này, nên ta xét hai cách ghép thay thế cấu trúc vùng năng lượng và cách chuyển điện tích vùng hóa trị.

a. Cấu trúc vùng năng lượng của oxit Vonfram

Biểu đồ cấu trúc vùng năng lượng của WO_3 , WO_2 , được trình bày trong hình 3.10



Hình 3.10. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể WO_3 , WO_2 .

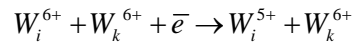
Bên trái biểu đồ năng lượng của WO_3 , hình vẽ cho thấy vùng hóa trị của oxit vonfram nằm ở vùng d của các orbital 5d, 6s và 6p. Trong WO_3 có 24 điện tử trong vùng hóa trị. Khi năng lượng các orbital hình thành tạo ra vùng t_{2g} và vùng p_{π} là 3,2 eV. Chính bằng cách dài liên kết $W=O$ là liên kết trong suốt trong vùng khả kiến. Khi có một electron mới gia nhập năng lượng. Bởi vì, oxit có cùng số điện tử vùng hóa trị, nó không có điện tử vùng d. Mạng trạng thái trong suốt.

Một electron sẽ chuyển lên orbital 5d vùng d khi áp dụng thích hợp điện trường, ion xen vào mạng ion s. Mạng chuyển sang trạng thái nhuộm màu. Khi có các ion đi ra khỏi mạng mà electron sẽ chuyển xuống vùng con mạng chuyển sang trạng thái trong suốt lại.

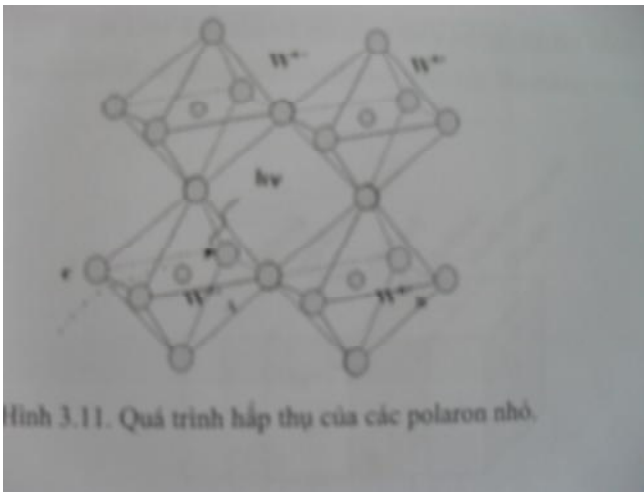
Hình bên cạnh biểu đồ năng lượng của WO_2 . Trong WO_2 có 16 điện tử trong vùng hóa trị và một electron nằm ở vùng d. Mạng trạng thái trong suốt. Khi áp dụng điện trường, ion xen vào mạng ion s. Khi có một electron mới gia nhập năng lượng, electron sẽ chuyển xuống vùng con mạng chuyển sang trạng thái trong suốt lại.

b. Cách chuyển điện tích vùng hóa trị và các chuyển động polaron

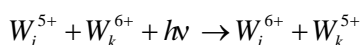
Màng WO_3 chất bán dẫn có tính chất bán dẫn p theo $W^{4+}, W^{5+}, W^{6+}, W$. Khi áp dụng phân cực âm vào, các nguyên tử cho thấy vị trí các nút mạng của W^{6+} bị biến thành bởi bất kỳ các ion tạp chất nào và trở thành tâm màu W^{5+} và gây nên sự biến dạng xung quanh vị trí của chúng tạo thành các polaron nhỏ.



Khi hấp thụ các photon có bước sóng trong vùng ánh sáng khả kiến các ion W^{6+} di chuyển trong mạng tinh thể từ nguyên tử vonfram này sang vị trí nguyên tử vonfram khác, lúc đó các polaron sẽ chuyển từ vị trí nguyên tử vonfram này sang vị trí vonfram khác bên cạnh.



Màng chuyển sang trạng thái nhuộm màu.



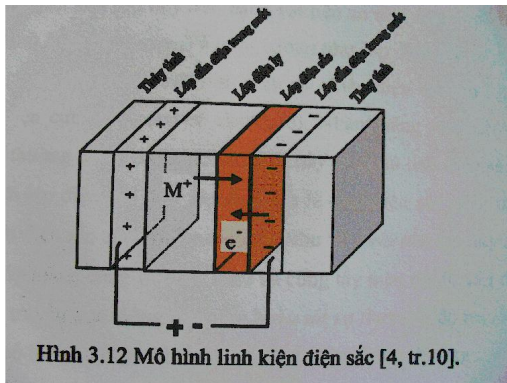
(Trong suốt) (Nhũ màu)

Khi chiếu sáng xảy ra quá trình oxy hóa. Khi đó W^{4+} sẽ oxy hóa thành W^{5+} và ngược lại W^{5+} cũng oxy hóa thành W^{6+} . Sự chuyển đổi W^{5+} tăng lên như một kết quả của nó phụ thuộc vào quá trình oxy hóa W^{4+} . Khi màng chuyển từ trạng thái W^{6+} . Khi đó màng trở nên trong suốt như ban đầu.

III. Linh kiện in s c

1. Cấu trúc linh kiện in s c

Linh kiện pin có thể chế tạo và bố trí theo nhiều cách khác nhau tùy nhiên liệu chúng ta có. Cấu tạo của các lớp màng mỏng có thể như hình 3.12



Hình 3.12 Mô hình linh kiện điện sắc [4, tr.10].

Các lớp có liên quan đến trên (thông thường là thụ tinh)

- Trước tiên thụ tinh có thể là lớp dẫn điện trong suốt. Đây là những vật liệu có truyền qua cao và có tính dẫn điện tốt, thông thường chế tạo bằng các vùng có mức năng lượng phát xạ như, như hình FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$), AZO ($\text{ZnO} : \text{Al}$), ATO ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$), và ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$)
- Tiếp theo là lớp pin, đây là lớp vật liệu chính hình thành nên lớp linh kiện pin, có tính quy tắc nhất và hiệu suất của linh kiện. Chức năng của lớp pin là lớp pin quy tắc nhất về các tính chất, quang, nhiệt và khả năng ion hóa của pin.
- Tiếp theo là màng dẫn ion (chất điện ly), chúng có thể là chất rắn, lỏng hay chất lỏng. Nó đóng vai trò làm nguồn cung cấp ion đi vào hoặc thoát ra khỏi màng pin. Cấu tạo của lớp màng này là có độ dẫn ion cao và độ dẫn điện thấp. Nếu không thì độ dẫn điện sẽ rất thấp. Hiện nay áp dụng yêu cầu của linh kiện pin thì lớp này phải là trong suốt (không làm ảnh hưởng đến tính thẩm mỹ của linh kiện) nên thì chất dẫn ion thích hợp nhất chính là chất điện ly rắn.
- Tuy nhiên để nâng hiệu suất của pin thì ta có thể thêm lớp tích trữ ion và các bit của lớp này làm bằng vật liệu có tính pin khi có hiệu suất của pin càng cao. Và cũng giống như lớp pin, đây là lớp dẫn điện tốt nhất và ion. Trong một linh kiện có nhiều pin thì lớp này thường xem là pin của pin như nâng cao hiệu suất của linh kiện thì ta thường chế tạo lớp tích trữ ion này cũng có tính pin như có tính pin của pin (khi lớp pin là chất pin của pin thì lớp này đóng vai trò là chất pin của pin anốt).

Thư cảm xin chào lên địa chỉ: www.myyagy.com/mientay

Như vậy với cấu tạo này ngay khi ta có thể làm cho hai lớp này cùng nhuộm màu và cùng thay đổi màu, do đó vẫn giữ được tính năng ánh sáng truyền qua thông qua vì cấu trúc thay đổi truyền qua các linh kiện in-sic có hiệu quả hơn nhiều so với linh kiện thông thường.
Cấu tạo thông thường của linh kiện in-sic: thủy tinh / ITO / NIO / AlF₄ / WO₃ / ITO / thủy tinh

2. Nguyên tắc hoạt động

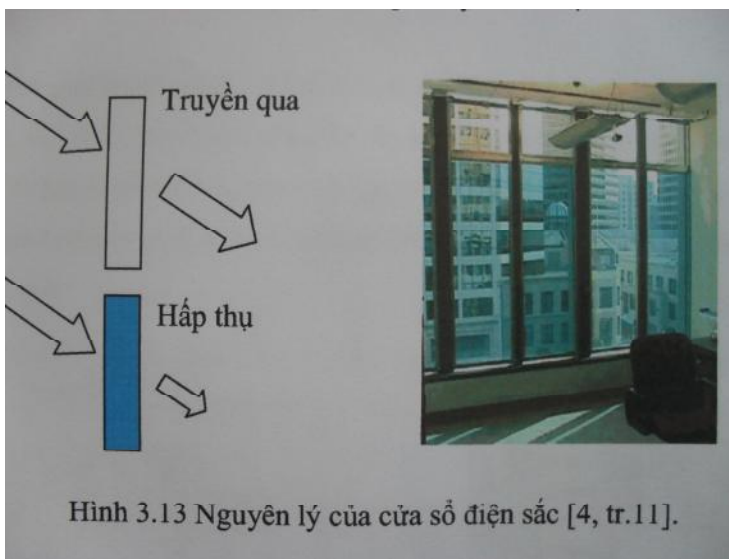
Khi áp dụng điện trường lên các điện trở trong suốt, các ion sẽ đi vào hoặc thoát ra khỏi lớp in-sic để thay đổi tính chất quang mà cấu trúc là sự thay đổi màu sắc, qua đó thể hiện tính chất đặc trưng của linh kiện. Đó là các linh kiện có khả năng biến đổi truyền qua và phản xạ thông qua sự thay đổi năng lượng truyền qua và phản xạ.

IV. Mục tiêu nghiên cứu của linh kiện in-sic

1. Các thông minh

Linh kiện in-sic đặc biệt quan tâm vì khả năng nghiên cứu của nó rất thiết thực trong thị trường hàng ngày của chúng ta, hiện hình là trong các công trình xây dựng có tính tiên tiến cao (cao cấp cao cấp), cấu trúc là sử dụng linh kiện in-sic chế tạo các thông minh. Bằng cách thay đổi điện trường vào linh kiện ngay khi ta có thể điều chỉnh được tính năng ánh sáng truyền qua mọi cách dễ dàng, linh hoạt và liên tục sao cho phù hợp với yêu cầu đặt ra.

Hình 3.13



Hình 3.13 Nguyên lý của cửa sổ điện sắc [4, tr.11].

a. Cấu trúc của các in-sic:

Cấu trúc của các thiết bị quang điện tử có thể chia thành các loại sau:

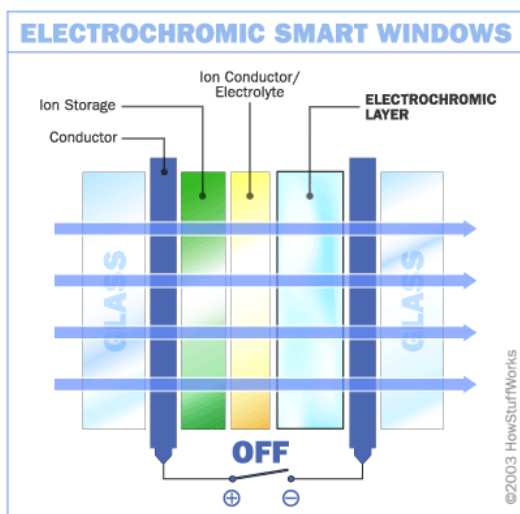
- Pano thụ tinh học plastic
- Lớp oxit dẫn (đóng vai trò oxit dẫn)
- Lớp pin các chất (thường là màng WO_3)
- Chất điện ly (lớp dẫn ion)
- Lớp điện tử
- Lớp oxit dẫn thứ hai (đóng vai trò là điện cực thứ hai)
- Pano thụ tinh học plastic thứ hai

b. Nguyên tắc hoạt động của các thiết bị

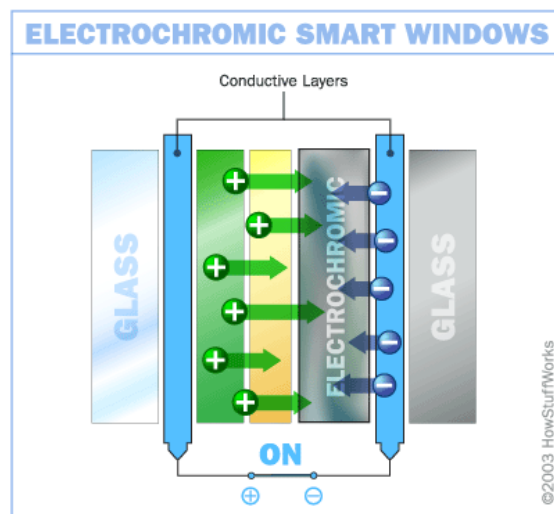
Nguyên tắc áp dụng vào hai thiết bị minh họa hình bên dưới:

- Khi đóng công tắc như hình 3.14a: lượng ánh sáng truyền qua gần như toàn phần
- Khi công tắc bật như hình 3.14b: lượng ánh sáng truyền qua các tấm kính

Ta có thể ghi nhận các hiện tượng sau: Áp dụng điện thế thích hợp (bật công tắc) khi có ion sẽ di chuyển nhanh giữa các lớp pin và lớp pin các chất kèm theo điện tích tích tụ vào tấm màng dẫn điện trong suốt làm thay đổi tính chất quang, cụ thể đây là thay đổi màu (lúc này các tấm kính có màu) do có hiện tượng phản xạ ánh sáng truyền qua các tấm kính.



When switched off, an electrochromic window remains transparent



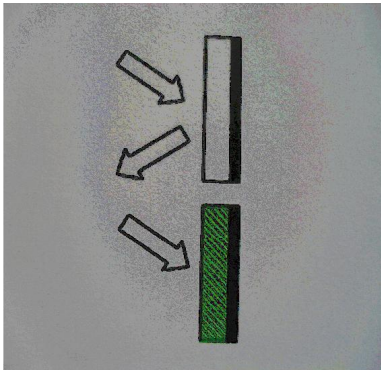
When switched on, a low volt of electricity makes the electrochromic window translucent

2. Kính chống lóa chống phản xạ :

Chúng ta có thể thay thế phần vỏ của linh kiện bằng cách thay thế một trong hai phần của vỏ của linh kiện bằng một phần vỏ kim loại. Linh kiện này được dùng trong vỏ của kính chống lóa, chống phản xạ cho các loại ô tô, xe tải ...

Khi ánh sáng chiếu vào kính, kính thường sẽ có màu tím thì ánh sáng làm chói mắt.

Hình 3.15



Chương 2 TH CÔNG NGHỆ MÀNG VÀ PHƯƠNG PHÁP

CHUYÊN MÀNG WO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN X MAGNETRON RF

I. Hình thức chân không tạo màng:

Trong phần này, quá trình chế tạo màng được tiến hành trong hình thức buồng màng tự pha hơi trong chân không mã hiệu UNIVEX 450 (hình 4.1) do hãng LEYBOLD của các nước liên bang sản xuất. Đây là hình thức hiện đại và chính xác cao. Dưới đây là các hình thức sau:

Buồng chân không: làm bằng inox có đường kính 450 mm cao 500mm. Nhiệt độ buồng có thể thay đổi bằng cách điều chỉnh trên thành ngoài của buồng và nhiệt độ của buồng chế tạo. Trong buồng có hình thức buồng màng:

Phương pháp phun bột: là phương pháp phun bột vào buồng chân không để tạo thành màng. Phương pháp này phù hợp để chế tạo sao cho buồng chân không phun bột trở thành buồng chế tạo các chi tiết

khác trong buồng chân không. Nguồn điện dành cho quá trình phóng điện khí này là nguồn DC có thể điều chỉnh được trong khoảng từ 0 – 2 kV. Dòng phóng điện có thể đạt đến 60mA.

Bộ phận phóng xạ: gồm 3 buồng magnetron phẳng, dạng tròn có đường kính 75mm có thể hoạt động với nguồn điện cao tần 1 chiều (DC) hoặc cao tần khoảng 13,6 MHz (tần số vô tuyến RF). Các nguồn này khi hoạt động có thể đạt công suất tối đa khoảng 300W và có thể điều chỉnh được nhằm tối ưu trong ba thông số: công suất hoạt động hiệu suất hoặc dòng phóng điện phóng xạ.

Màng mỏng: màng này có thể quay quanh trục có thể điều chỉnh vị trí các buồng magnetron cũng như các phóng điện. Màng có nhiệt độ trong buồng và nhiệt độ của nó có thể giảm xuống giá trị trong khoảng nhiệt độ phòng đến 350 °C trong chân không. Tuy nhiên bộ phận nhiệt này có nhược điểm là không cho phép hoạt động khi hệ thống phóng xạ tạo màng làm việc với nguồn điện cao tần (kỹ thuật phóng xạ RF). Đây là hạn chế mang tính nguyên tắc của thiết bị này.

Thiết bị đo đạc: thiết bị này có mã hiệu XTM/2. Máy hoạt động dựa vào nguyên tắc dao động của tinh thể thạch anh trực tiếp bộ phận màng ngay trong quá trình màng đang lắng đọng pha hơi.

Hình 4.1



Hình 2.11. Hệ tạo màng Unives 400

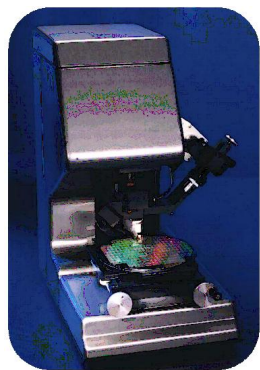
Bộ i u ch nh áp su t riêng ph n : g m áp k cho phép xác nh áp su t trong bu ng v i chính xác cao trong kho ng 10^{-7} torr n 10^{-1} torr , l u l ng k v i nh y 0,1 sccm và hai van kim ch nh tinh có th i u ch nh áp su t trong bu ng có giá tr tùy ý.

H b m chân không : h g m hai b m m c n i ti p nhau. B m s c p là b m quay đ u là hi u TRIVAC D 40 B có v n t c b m là $46\text{m}^3/\text{gi}$. B m th c p là b m phân t c h c hi u TURBOVAC 1100 có v n t c b m là $10501/\text{s}$. H b m này có t o c chân không n kho ng 10^{-7} torr. Th i gian h t o chân không trong bu ng c ng khá ng n. T áp su t khí quy n, h b m t o chân không trong bu ng có th t n 10^{-6} torr trong kho ng th i gian 30 phút.

II. Các h thi t b o:

Các thi t b o h u h t là các thi t b m i, hi n i, chính xác, thu c các c quan nghiên c u u ngành Vi t Nam. ây ch nêu m t s thi t b chính ã c s đ ng.

1. H thi t b o dày :



M t trong nh ng y u t c n quan tâm khi kh o sát c u trúc màng ó là t c l ng ng c a màng đ a vào vi c xác nh dày màng và th i gian l ng ng màng. dày c a màng WO_3 t o ra c o t i phòng thí nghi m c a khoa Khoa h c V t li u Tr ng i h c Khoa h c T nhiên , b ng thi t b Stylus Profiler Dektak6M model 2210 BenchMate v i chính xác r t cao.

2. H thi t b o ph truy n qua và ph ph n x .

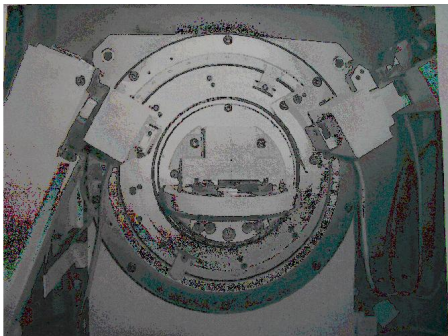
kh o sát r ng vùng c m c a v t li u màng c n đ a vào ph truy n qua và ph ph n x c a các màng. truy n qua và ph n x c a các m u c o trên máy quang ph UV – 2501 c a phòng thí nghi m Hoá phân tích, khoa đ c i h c y đ c tp HCM .

Máy có chính xác cao. Sai s c a b c sóng trong kho ng $\pm 2\text{nm}$. Thang b c sóng c kh o sát trong vùng 300 – 800 nm .



3. Hình thức báo cáo thí nghiệm XRD.

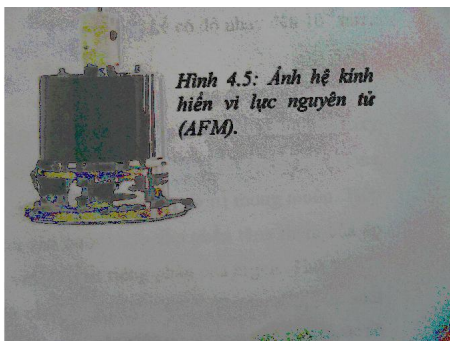
Cấu trúc màng được khảo sát dựa vào phép phân tích nhiễu xạ tia XRD



4. Hình thức báo cáo thí nghiệm Raman

Thực hiện tại phòng thí nghiệm Công nghệ nano, Viện Công nghệ TPHCM

Hình thức báo cáo kết quả AFM hình 4.5



Thực hiện tại phòng thí nghiệm Vật lý nano, Viện Công nghệ TPHCM

III. Quy trình chế tạo màng

1. X lý bề mặt:

Các chi tiết của màng là loại thủy tinh thông thường có kích thước 25mmx 55mm có thể chịu nhiệt trên 400⁰C. Trước khi tiến hành chế tạo màng cần phải rửa sạch bề mặt bằng dung dịch giấm và nước, bề mặt trước khi màng cần phải được xử lý tẩy rửa thật sạch các tạp chất bên trong phòng sạch theo các bước:

Thư cảm xin chào lên địa chỉ email: www.myyagy.com/mientay

- Trước tiên ngâm rửa bình dung dịch NaOH tẩy rửa các tạp chất bám dính trên bề mặt. Sau đó rửa sạch NaOH bằng nước cất.
- Rửa lại trong nước cất bằng máy rửa siêu âm.
- Sấy khô trong lò kín
- Cuối cùng là đưa vào môi trường phóng xạ trong khí kén trong buồng chân không khoảng 15 phút trước khi chuẩn bị phún xạ bằng màng.

2. **Thiết lập hệ thống khí làm việc**

Khí làm việc là hỗn hợp khí Ar (có tinh khiết 99,999%) chiếm thể tích 1 lít và một thể tích nhỏ khí hỗ trợ oxy (tinh khiết cũng 99,999%).

Hệ thống này được kết nối vào buồng chân không theo thể tích mol và áp suất riêng phần nhằm mong muốn bằng hai van kim loại kép với kích thước van chính là 10^{-7} torr. Quá trình trộn khí được tiến hành lần lượt như sau:

Sau khi phóng xạ khí làm sạch bề mặt, khí trong buồng được hút sạch và áp suất buồng chân không đạt khoảng 10^{-6} torr.

Một van kim loại kép khí oxy vào buồng kép với vị trí van chính làm giảm thể tích tích tụ hút buồng của bơm Turbo để áp suất riêng phần của khí oxy đạt giá trị mong muốn.

Tiếp theo mở van kim loại kép khí Ar vào buồng sao cho phần tăng thêm của áp suất tổng cộng của hỗn hợp khí bằng với áp suất riêng phần của khí Ar.

Thật đáng ngạc nhiên hai loại khí này vào buồng là cần thiết vì trong môi trường áp suất riêng phần của oxy nhỏ hơn nhiều so với Ar nên vị trí của áp suất này thực sự có kết quả chính xác hơn.

3. **Thiết lập thí nghiệm phún xạ tạo màng**

Màng WO_3 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron trong hỗn hợp khí Ar – Oxy trên đế thủy tinh thông thường và một số đế thủy tinh đặc biệt như trong suốt ITO. Khoảng cách giữa đế và bia cũng gần như 5cm trong lúc phún xạ tạo màng.

Để vị trí bia phún xạ là loại bia gốm WO_3 không dẫn điện thì phải dùng kết cấu phún xạ RF. Trong trường hợp này bước phải chú ý không được phép hoạt động trong thời gian ngắn cao tần làm việc và do đó thiết bị không thể gia nhiệt cao hơn nhiệt độ phòng.

Do vậy màng kết tinh tốt, màng sau khi phồng nở nhiệt độ và thời gian phù hợp.

Điều kiện nhiệt độ, tính chất cấu trúc của màng phù hợp với yêu cầu nghiên cứu như: truyền qua của màng, độ dày màng, trạng thái tinh thể màng, ... thì các thông số như: tốc độ màng, áp suất làm việc của hệ thống khí, áp suất riêng phần của oxy, công suất phún xạ, thời gian phún xạ, nhiệt độ, ... cũng là điều kiện cho phù hợp.

Hình 4.6



Chương 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

KHẢO SÁT MÔ HÌNH SẢN XUẤT NHANH NGUYÊN CÁCH TÍNH CHẤT CỦA MÀNG

1. Ảnh hưởng của áp suất tổng của hệ thống khí lên tốc độ sản xuất màng

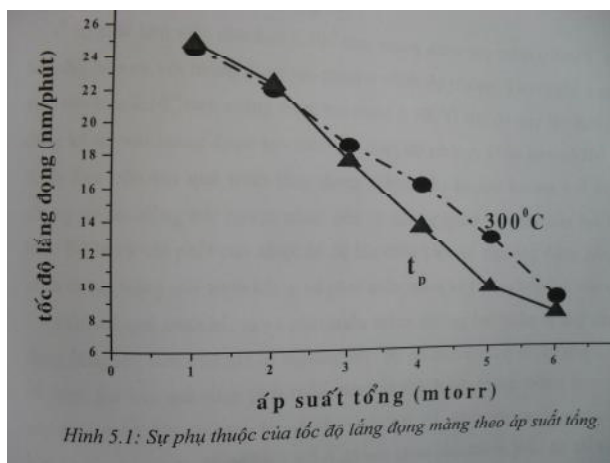
Bảng 5.1 Tốc độ sản xuất màng theo áp suất tổng và nhiệt độ

Nhiệt độ °C	Áp suất Torr	Độ dày màng nm	Tốc độ sản xuất nm/phút
300	1.10^{-3}	740	24.67
	2.10^{-3}	670	22.33
	3.10^{-3}	570	19
	4.10^{-3}	500	16.67

	5.10^{-3}	400	13.33
	6.10^{-3}	280	9.33
Nhi t phòng	1.10^{-3}	750	25
	2.10^{-3}	680	22.67
	3.10^{-3}	540	18
	4.10^{-3}	420	14
	5.10^{-3}	300	10
	6.10^{-3}	250	8.33

Trong m c này các màng oxit vonfram c l ng ng b ng ph ng pháp phún x magnetron RF t bia g m WO_3 . Trong h n h p khí làm vi c Ar và O_2 v i t l mol không i ($P_{Ar}/PO_2 = 5$), công su t phún x 100W th i gian l ng ng màng là 30 phút. T c l ng ng c a màng c d a vào k t qu o dày c a chúng và c trình bày b ng 5.1

Trên hình 5.1 là th bi n di n s ph thu c c a t c l ng ng màng theo áp su t làm vi c c a h n h p khí ng v i hai tr ng h p nhi t khác nhau ; tr ng h p th nh t nhi t phòng $26^{\circ}C$ trong su t 30 phút l ng ng màng và tr ng h p th hai là c un nóng n $300^{\circ}C$ r i ng ng c p nhi t và b t u phún x (RF) t o màng. Trong tr ng h p th hai này, nhi t gi m d n t $300^{\circ}C$ lúc b t u l ng ng (t o m m) xu ng n kho ng $120^{\circ}C - 130^{\circ}C$ lúc k t thúc .



Dựa vào bảng số liệu 5.1 và hình 5.1 trên ta nhận thấy rằng khi áp suất tăng thì tốc độ lắng đọng của màng giảm. Điều này có thể giải thích rằng khi áp suất làm việc tăng, quãng đường do trung bình của các phân tử 'hạt' WO_3 'sử dụng' theo biểu thức:

$$\lambda_1 = \frac{1}{N_v \cdot \pi \cdot (a_1 + a_2)^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{v_2^2}{v_1^2}}}$$

Trong đó λ_1 là quãng đường do trung bình của một hạt khí (hạt) (WO_3) có bán kính a_1 vận tốc v_1 vận động không liên tục, chuyển động trong khí thể hai (hỗn hợp Ar và O_2) có nồng độ N_v bán kính a_2 vận tốc v_2 . Do vậy xác suất va chạm giữa các phân tử 'hạt' WO_3 và các phân tử khí làm việc (hỗn hợp Ar và O_2) trên mặt phẳng lắng đọng, sự phân tử 'hạt' lắng đọng là tốc độ lắng đọng của màng trên bề mặt lắng đọng.

Áp suất làm việc nhỏ hơn 2.10^{-3} torr, màng lắng đọng ở $300^\circ C$ cho độ nhẵn nhụi so với màng lắng đọng ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên áp suất lớn hơn 2.10^{-3} torr, màng lắng đọng thành $300^\circ C$ cho độ nhẵn nhụi thấp hơn so với màng lắng đọng ở nhiệt độ phòng.

Điều này có thể giải thích dựa trên hai quá trình lắng đọng màng: một là lắng đọng phân tử và một là lắng đọng hạt. Sự lắng đọng phân tử có tác động ngược nhau nên sự lắng đọng của hai loại màng trên. Đó là sự chi phối nhiệt độ lên điều kiện vận động của các phân tử 'hạt' trong quá trình kết tủa và phát triển màng lên bề mặt lắng đọng.

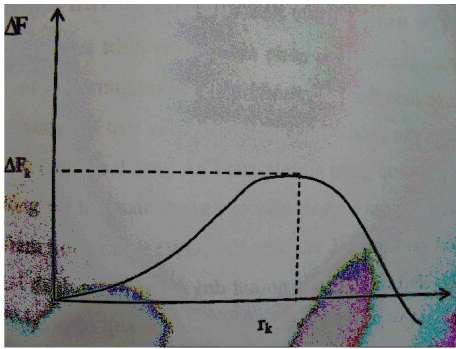
Điều kiện quá trình kết tủa và phát triển màng, nhiệt độ phân tử bay nên phải có nồng độ lớn hơn một giá trị ngưỡng nào đó mới có thể xuyên qua màng tham gia vào quá trình phát triển màng và thành lập màng. Nhiệt độ lắng đọng này phụ thuộc vào nồng độ lắng đọng thì ΔF_k là một hằng số vận tốc lắng đọng bán kính r_k như trên hình 5.2

Đó là một số phụ thuộc giữa vận tốc lắng đọng do ΔF theo bán kính r của các hạt tham gia lắng đọng trong quá trình lắng đọng màng thể hiện như sau:

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu_{mam} - \mu_{hoi}) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_{mam}$$

μ_{mam}, μ_{hoi} là thế hóa học của các hạt các pha trước và sau lắng đọng, v_c là vận tốc lắng đọng, σ_{mam} là sức căng bề mặt ngoài của màng.

Hình 5.2



Giá trị ΔF_k có thể biểu diễn dưới dạng

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{mam}^3}{\left[\frac{KT}{v_c} \ln \frac{P_{hoi}}{P_{baohoa}} \right]^2}$$

ở P_{hoi} là áp suất riêng phần của các phân tử, P_{baohoa} là áp suất hơi bão hòa nhiệt của vật liệu các phân tử.

Như vậy nhiệt độ cao hơn, sự ngưng tụ ngoài σ_{mam} của mầm sẽ nhỏ hơn, đồng nghĩa rằng giá trị ΔF_k sẽ giảm đi. Có nhiệt độ cao sẽ nhỏ hơn so với nhiệt độ phòng. Điều này cho thấy sự kết thúc phép tham gia tạo màng trên có nhiệt độ cao 300°C nhỏ hơn so với trên có nhiệt độ phòng và do đó màng dày hơn. Sự dày hơn này có thể thấy rõ từ các lớp màng thành phần hay áp suất làm việc của các phân tử khí Ar và O_2 cao như trên hình 5.1

Trong quá trình kết tinh và phát triển màng, khi nhiệt độ cao hơn đồng nghĩa với việc kết tinh của vật liệu màng thì trạng thái tinh thể sẽ thành lập và màng cho cấu trúc bó chặt. Ngược lại nhiệt độ thấp, màng sẽ thành lập pha vô định hình có cấu trúc xốp làm cho màng có độ dày lớn hơn so với trạng thái màng kết tinh. Điều này cũng đã được thể hiện rõ trên hình 5.1 vùng có các lớp màng cao do áp suất của các phân tử khí làm việc thấp.

2. Ảnh hưởng của áp suất riêng phần oxy lên hình thái màng.

Trong quá trình phóng điện phân tử tạo màng oxit vonfram từ bia gốm WO_3 , khí làm việc trong buồng chân không cần thiết phải có sự tham gia của oxy. Mặc dù sự bổ sung khí oxy vào môi trường chân không này có ảnh hưởng xấu đến hiệu suất ion hóa (tạo ion Ar^+) của plasma trong quá trình phóng điện khí tuy nhiên nó lại đóng vai trò

quan trọng trong việc tính toán oxy hóa vonfram, thông số áp suất riêng phần của oxy hóa vonfram trong màng (WO_x với $x \leq 3$) trên bề mặt oxy hóa cao nhất.

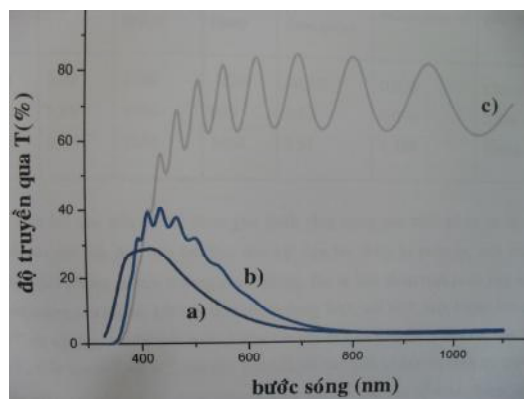
Ảnh hưởng của áp suất riêng phần của oxy lên tính chất màng, chúng ta khảo sát phụ thuộc qua các màng chế tạo ở các áp suất riêng phần của oxy (P_{O_2}) khác nhau. Thông số cần cho là có tác động chính lên hệ số truyền qua màng là tỉ lệ giữa áp suất riêng phần của oxy P_{O_2}/C (mtorr/(nm/s)). Trên hình 5.3 là phụ thuộc qua các màng chế tạo ở các áp suất riêng phần của oxy P_{O_2}/C khác nhau. Các thông số chế tạo của các màng trong bảng này được trình bày trong bảng 5.2

Hình 5.3 và bảng 5.2 cho thấy rằng ở áp suất riêng phần của oxy P_{O_2}/C thấp như mẫu a ($P_{O_2}/C = 0$) và mẫu b ($P_{O_2}/C = 0,096$ mtorr/(nm/s)), truyền qua các màng trong vùng từ 300nm đến 1200nm khá thấp (dưới 40%). Truyền qua các màng giảm nhanh theo bước sóng và các ánh sáng có bước sóng dài hơn 400nm đến 1200nm.

Vì ánh sáng khi truyền qua màng chế tạo ở áp suất riêng phần của oxy thấp nên phần ánh sáng còn lại có nồng độ thấp trung phần tử vùng xanh và tím. Kết quả là màng có màu xanh nhạt (dưới ánh sáng trắng).

Khi tăng áp suất riêng phần của oxy lên $P_{O_2}/C = 0,328$ mtorr/(nm/s) (mẫu c), truyền qua các màng trong vùng từ 400nm đến 1200nm tăng đáng kể, màng trong suốt. Phụ thuộc qua các màng có dạng 'gợn sóng' và hiệu ứng này cho thấy có hiện tượng giao thoa về chùm ánh sáng truyền qua màng. Hiện tượng giao thoa này là do chiết suất của màng có giá trị gần bằng với các ánh sáng có bước sóng dài.

Hình 5.3



Bảng 5.2

Mẫu	P_{O_2}	Thời gian	đày	Tốc độ	P_{O_2}/C	Màu sắc
-----	-----------	-----------	-----	--------	-------------	---------

	(mmtorr)	phún x (giây)	màng (nm)	màng (nm/giây)	mtorr/ (nm/s)	c a màng
a)	0.00	1200	120	0.1	0.00	Chàm m
b)	0.05	1800	939	0.52	0.096	Xanh m
c)	0.2	1800	1094	0.61	0.328	Trong su t

Các k t qu trên có th gi i thích r ng, trong quá trình phún x , do s b n phá c a các ion Ar^+ trên bia làm cho v t li u bia WO_3 b phân ly, m t ph n oxy c gi i phóng ra môi tr ng chân không. Do b th t thoát m t ph n oxy nên h p th c màng sau khi tái k t h p trên có d ng WO_x v i $x < 3$. M t l ng l n các ion W^{6+} t v t li u bia b m t m t s liên k t v i oxy và chuy n thành các ion W^{4+} và W^{5+} . Các ion W^{4+} và W^{5+} này còn liên k t v i các hóa tr i n t nh x quanh nó.

Các electron này có th chuy n sang ion W^{6+} k bên hình thành ion W^{5+} ho c chuy n lên vùng d n WO_3 . S d ch chuy n này ch h p th photon mà không b c x nên s nhu m màu x y ra. Nh v y các nút W^{4+} và W^{5+} óng vai trò làm các tâm màu h p th m nh ánh sáng trong vùng kh ki n và h ng ngo i. M t khác l theo gi i thích c a S.K Deb , các v trí khuy t oxy trong màng có tính ch t b y i n t và c ng t ng t nh các ion W^{4+} và W^{5+} chúng tr thành các tâm màu.

Trong vùng kh ki n ánh sáng b các màng này h p th vùng m nh h n nhi u so v i vùng tím (nh m u b và c trên hình 5.3) nên ánh sáng còn l i i ra kh i màng cho ta có c m giác có màu vùng xanh n chàm .

Màng thi u h t càng nhi u oxy, m t tâm màu càng cao, m t quang c a màu càng l n và k qu là màng càng xanh m c ng nh cho ta c m giác màu c a màng càng b d ch v vùng tím.

m u a m c dù dày màng bé nh t nh ng l i thi u h t oxy nhi u nh t, nghĩa là s ion W^{4+} và W^{5+} trên m t n v di n tích màng a là cao nh t do ó màng có truy n qua kém nh t. Ng c l i, m u c có dày l n nh t (g n b ng v i m u b) nh ng l i c cung c p oxy oxy hóa h u h t các nguyên t W thành W^{6+} nên truy n qua c a màng c cao nh t. ‘ ng bao’ i qua các nh c c i c a ph truy n qua c a m u c trong vùng b c sóng dài n m ngang g n v i ph truy n qua c a th y tinh (kho ng 91%) và màng trong su t.

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

K t qu trên c ng cho th y khi môi tr ng t o màng c cung c p thêm oxy thì quá trình ph n ng tái t o liên k t gi a W và O c t ng c ng.

Tuy nhiên có m t i m c bi t i v i quá trình oxy hóa này là ph n ng không x y ra trên quăng ng các phân t oxit vonfram bay t bia n mà ch x y ra ngay trên b m t màng và trong quá trình l ng ng màng.

Nh v y i v i t c l ng ng màng l n (công su t phún x cao ; áp su t làm vi c c a h n h p khí nh) thì áp su t riêng ph n c a khí oxy c ng ph i l n oxy hóa hoàn toàn các nguyên t W ngay trong quá trình l ng ng màng.

i v i h t o màng UNIVEX – 450, công su t phún x cho phép i v i bia g m WO₃ là 100W vì công su t ngu n phún x RF cao h n 100W bia có d u hi u b n t vì nhi t.

M t khác, l ng ng màng v i t c l ng ng cao thì c n thi t ph i t o màng áp su t làm vi c th p nh ng ch gi i h n là 10⁻³ torr vì áp su t làm vi c nh h n 10⁻³ torr thì vi c phún x t o màng s khó n nh.

i v i hai thông s t o màng trên thì th c nghi m ã xác nh c t c l ng ng màng trên cách bia 5cm là khonag3 0,414nm/s ; áp su t riêng ph n c a oxy c n thi t màng trong su t là $P_{O_2} \geq 0,1\text{mtorr}$ ($P_{O_2} / C = 0,242\text{ mtorr}/(\text{nm/s})$) ; v i áp su t riêng ph n oxy th p $P_{O_2} \leq 0,05\text{mtorr}$ ($P_{O_2} / C = 0,12\text{ mtorr}/(\text{nm/s})$) , màng có màu xanh m.Các giá tr này c tóm t t rên b ng 5.3

B ng 5.3

Bia phún x	WO ₃
Công su t phún x	100W
Kho ng cách bia	5cm
Áp su t h n h p khí Ar +O ₂	10 ⁻³ torr
Áp su t oxy riêng ph n	≥ 10 ⁻⁴ torr

3. nh h ng c a t c l ng ng màng lên s k t tinh trong giai o n t o m m c a màng

Trong phần khảo sát này, WO_3 được lắng đọng trên đế tinh vi cùng nồng độ lắng đọng xúc tác là $50Wh$. Nhiệt độ ban đầu là $350^\circ C$ ngay sau quá trình lắng đọng, do quá trình chuyển nhiệt không duy trì nên nhiệt độ của đế không tăng mà thậm chí giảm.

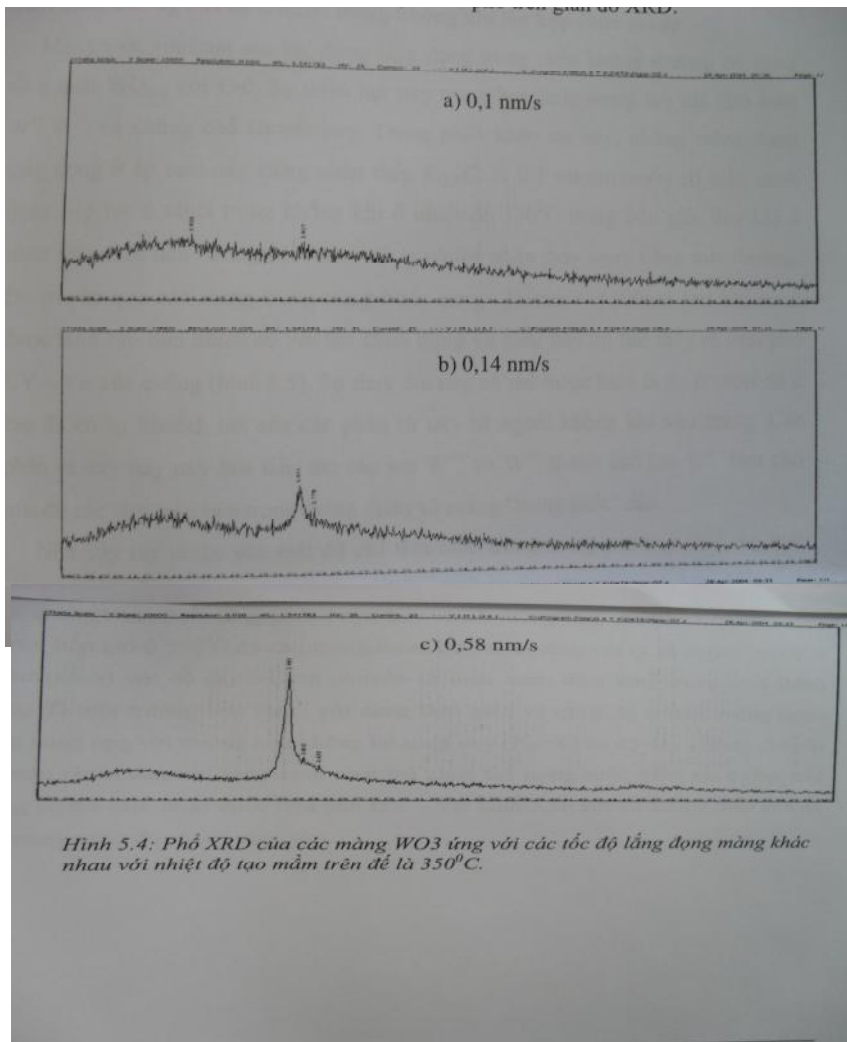
Tốc độ lắng đọng thay đổi bằng cách thay đổi công suất lắng đọng hoặc áp suất làm việc của hệ thống khí. Áp suất riêng phần oxy lớn ($P_{O_2}/C > 0,3 \text{ mtorr}/(\text{nm/s})$) màng thu được có hình thái tốt và trong suốt. Màng sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD) để phân tích và lựa chọn kim loại.

Các phép nhiễu xạ tia X này được trình bày trên hình 5.4 cho thấy rằng ở vị trí màng có tốc độ lắng đọng thấp $0,1 \text{ nm/s}$ màng thu được không cho thấy bất kỳ nhiễu xạ nào. Tốc độ lắng đọng $0,14 \text{ nm/s}$ màng cho thấy nhiễu xạ với cường độ rất thấp về mặt định lượng (001). Tốc độ lắng đọng cao $0,58 \text{ nm/s}$ màng cho thấy nhiễu xạ (001) với cường độ khá cao.

Sự khác biệt về trạng thái tinh thể này có thể là do sự thích ứng trong quá trình lắng đọng màng nhiệt độ cao ban đầu nhiệt độ tinh thể hóa của WO_3 và sau đó giảm dần.

Sự kết tinh trong màng xảy ra trong giai đoạn đầu của quá trình lắng đọng màng khi mà nhiệt độ vẫn còn cao hơn nhiệt độ tinh thể hóa của WO_3 . Trong khoảng thời gian ngắn đầu tiên tốc độ lắng đọng màng càng cao thì độ dày của lớp WO_3 kết tinh càng lớn và màng sẽ cho thấy nhiễu xạ càng cao. Ngược lại nếu tốc độ lắng đọng màng quá thấp thì độ dày của lớp màng có chứa pha WO_3 tinh thể sẽ rất nhỏ và thậm chí không thể hiện được nhiễu xạ trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD).

Hình 5.4



4. nh h ng c a s ã nh t trong không khí lên h p th c và tr ng thái k t tinh c a màng

a. nh h ng c a s ã nh t không khí lên h p th c màng

Màng oxit vonfram sau khi c l ng ã ng trong chân không th ã ng có d ã ng t ã ng quát WO_{3-x} v i $x > 0$. S ã th i u h t oxy trong h p th c màng t o các tâm màu W^{4+} và W^{5+} và nh ã ng c khuy t oxy. Trong ph ã n kh o sát này, nh ã ng màng c l ng ã ng áp su t oxy riêng ph ã n th p ($P_{O_2} / C < 0,1$ mtorr/ (nm/s)) có màu xanh c t i p t c ã nh t trong không khí ã nh t 350°C trong 4 gi . Sau khi ã nh t màng tr ã nh t trong su t h ã n \ và ta có th ã nh ã n th y ã ng ã ng m t th ã ng. tr ã y ã n qua c a màng trong vùng b ã c

sóng 350nm – 1100nm sau khi nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi lúc chế tạo và hiện tượng này có thể thấy rõ trên phổ UV-Vis của chúng. (hình 5.5)

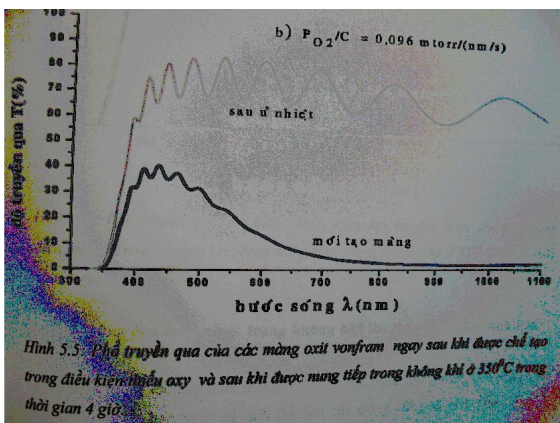
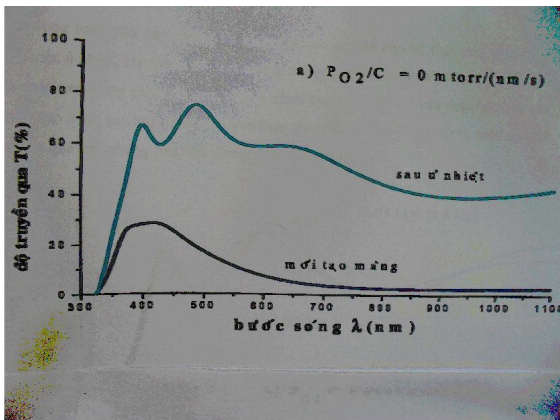
Sự thay đổi này có thể hiểu là do nhiệt độ cao đã có sự khuếch tán của các phân tử oxy từ ngoài không khí vào màng. Các phân tử oxy này oxy hóa tiếp tục các ion W^{4+} và W^{5+} thành các ion W^{6+} làm cho mất đi các tâm màu bên trong màng germanium và màng trong suốt dần.

Như vậy tùy thuộc vào mật độ các tâm màu trong màng cao hay thấp mà thời gian nhiệt luyện cần phải có để phù hợp. Với thời gian 4 giờ ở $350^{\circ}C$ tốc độ màng chế tạo bằng phương pháp $P_{O_2}/C = 0,096 \text{ mtorr}/(\text{nm/s})$

Với độ dày 940nm chuyển từ xanh tím sang trong suốt (hình 5.5a)

mật độ trung bình khác, cùng với thời gian và nhiệt độ trên, màng chế tạo bằng phương pháp với trung bình không bổ sung oxy ($P_{O_2} = 0$) có độ dày 120nm chuyển từ màu chàm tím sang xanh nhạt mà chế tạo trong suốt. Màu xanh nhạt này cũng có thể cảm nhận trên phổ UV-Vis hình 5.5b với sự xuất hiện của một vùng sóng dài so với vùng tím.

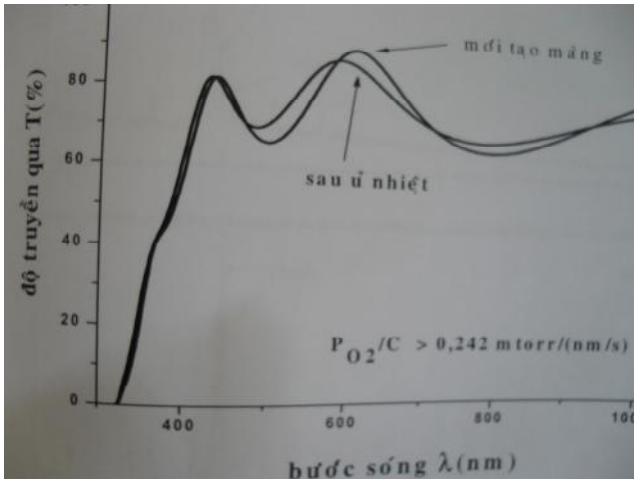
Hình 5.5



Hình 5.5: Phổ truyền qua của các màng oxit vonfram ngay sau khi được chế tạo trong điều kiện thiếu oxy và sau khi được mang tiếp trong không khí ở $350^{\circ}C$ trong thời gian 4 giờ.

Trong phần này không đi sâu vào nghiên cứu thí nghiệm thích hợp cho việc chế tạo, tuy nhiên vì vì màng đã trong suốt nhất là ngay áp suất oxy riêng phần cao, việc chế tạo trong không khí vẫn có thể xem là cần thiết cho việc chế tạo hợp chất oxit vonfram tinh khiết (WO_3) trong màng mỏng dù phải truyền qua các chất hữu cơ không tinh khiết.

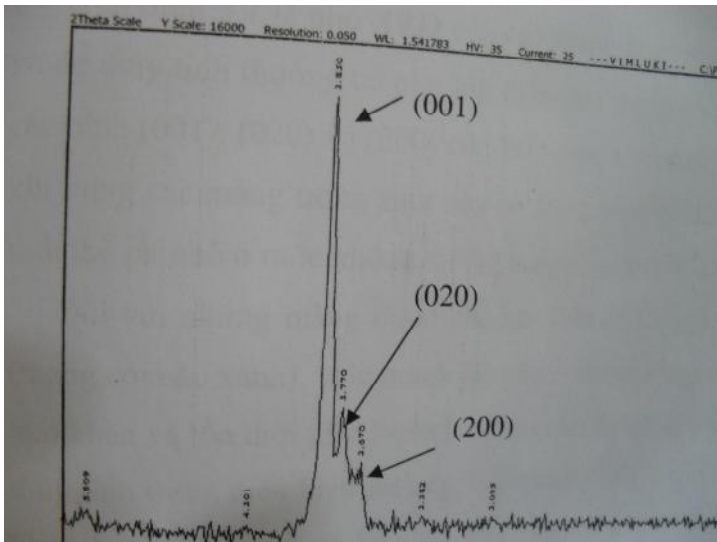
Hình 5.6



b. Ảnh hưởng của sự nhiệt trong không khí lên trạng thái kết tinh của màng

Ngoài ảnh hưởng lên hình thái màng như trên, quá trình nhiệt chế tạo cao hơn nhiệt độ tinh thể hóa của màng cũng giúp cho màng WO_3 trong suốt vô hình chuyển sang trạng thái tinh thể, các nhũ tương màng chế tạo ngay trên có nhiệt độ chế tạo phòng.

Hình 5.7



Trên hình 5.7 là phổ XRD của các màng oxit vonfram trên thủy tinh thông thường với các nh (001) (020) và (200) của WO_3 sau khi nung $350^\circ C$ trong 4 giờ. Trước khi nung các màng trong suốt này có trạng thái vô định hình hoặc chỉ chứa các hạt tinh thể rất nhỏ mà không thể hiện các nh ph nào trên giản XRD.

Hiện tượng màng chuyển trên thủy tinh trong điều kiện thiếu oxy (màng có màu xanh), việc hình thành pha tinh thể trong màng qua quá trình nhiệt học khó khăn và mất nhiều thời gian hơn rất nhiều so với màng trong suốt chuyển trên thủy tinh trong điều kiện oxy. Điều này cũng có thể giải thích là do có sự khuếch tán của oxy từ bề mặt vào bên trong màng oxy hóa tất cả các nút vonfram W^{6+} .

Quá trình này xảy ra liên tục và tốc độ khuếch tán kém dần theo sâu của màng. Chính trạng thái khuếch tán đã phá vỡ trạng thái cân bằng của tinh thể cho sự tồn tại của tinh thể và phát triển tinh thể WO_3 trên bề mặt màng.

Khi tốc độ khuếch tán của các phân tử oxy nhỏ và nếu màng dày, hợp chất WO_3 sẽ kết tủa ngay sát bề mặt màng trước tiên và sẽ kết tinh trên bề mặt màng sau làm chậm sự tiến thành hợp chất WO_3 bên trong của màng, điều này hình thành sự tồn tại thành hợp chất WO_3 và sẽ kết tinh vùng tiếp giáp màng – thủy tinh.

Thí nghiệm của phần này cho thấy màng oxit vonfram chuyển trên thủy tinh sau khi nung nóng nhiệt $350^\circ C$ trong không khí trong 4 giờ, trạng thái tinh thể của màng thể hiện sự tồn tại của các hạt tinh thể rất nhỏ trong màng vô định hình. Sự tồn tại của các hạt tinh thể rất nhỏ này chúng tôi không phát hiện được bằng phổ XRD nhưng có thể nhận biết được chúng trên phổ Raman.

c. Ảnh hưởng của sự nhiệt trong không khí lên hình thái bề mặt của màng

Sau khi màng oxit vonfram chuyển nhiệt trong không khí, ngoài việc hình thành của màng chuyển thể và sẽ kết tinh bên trong màng chuyển thể thì hình thái bề mặt của màng cũng có sự thay đổi đáng kể. Kết quả khảo sát bằng kính hiển vi điện tử AFM bề mặt của màng trước và sau khi nhiệt (hình 5.8)



a)

b)

Đưa vào nh AFM của màng trước khi nung (hình 5.8a) ta thấy bề mặt màng gốc phát triển trên nh nền nh nh dày c. Sau khi màng c i nung mngoài ko khí v i nhi t 350°C , khi ó màng k t tinh t h n và nh AFM cho th y hình thái trên bề mặt màng c ng b thay i nhi u (hình 5.8b).

Các nh nh nền dày c trên bề mặt màng chuyển thành các kh i l nh nh nhi u l n. i u này ch ng t các phân t oxit vonfram trong màng có s d ch chuyển trong th i gian nung tham gia vào quá trình k t tinh và tái liên k t theo h ng gi m sai h ng trong màng. Màng sau khi nung s cho c u trúc bó ch t h n.

K t qu này phù h p v i hi n t ng nh 950cm^{-1} trong ph Raman của màng không còn xu t hi n sau khi màng c nhi t và i u này c ng s c phân tích rõ ph n kh o sát c u trúc tinh th màng b ng ph ng pháp ph Raman.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Huỳnh Thành Đạt, Quang ph Raman – nhà xuất bản Đại học Quốc gia.
2. Lê Văn Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Tuấn, Huỳnh Thành Đạt ‘tạp chí phát triển khoa học và công nghệ’
3. Lê Khắc Bình, Nguyễn Nhật Khanh (2002) ‘Cơ sở vật lý chuyển r n’ nhà xuất bản Đại học Quốc gia Tp HCM – 2002
4. Lê Thị Bích Liên ‘Luận văn thạc sĩ’ Đại học Quốc gia HN
5. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Nguyễn Văn Tuấn, Đặng Ái Phương, Huỳnh Thành Đạt, Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung. Tạp chí khoa học công nghệ và phát triển, HQGTp HCM Chí Minh, Vol 8, No 1- 2005, trang 29 – 33.
7. Nguyễn Hữu Chí, Vật Lý và Kỹ Thuật Chân Không nhà xuất bản HTT Tp HCM 1995 trang 8