

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

TRẦN THỊ MAI THANH

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ KHẢ NĂNG
ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG ÔXIT VANADI GIÀU VO₂**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT LÝ

Thái Nguyên - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

TRẦN THỊ MAI THANH

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ KHẢ NĂNG
ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG ÔXIT VANADI GIÀU VO₂**

Chuyên ngành: QUANG HỌC

Mã số: 8.44.01.10

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TS. ĐỖ HỒNG THANH

Thái Nguyên - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tác giả xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân dưới sự hướng dẫn khoa học của TS Đỗ Hồng Thanh. Các kết quả nghiên cứu và các kết luận trong luận văn là trung thực. Việc tham khảo các tài liệu đã được trích dẫn và ghi nguồn theo đúng quy định.

Trường Đại học KHTN- ĐH Thái Nguyên không liên quan đến những vi phạm tác quyền, bản quyền do tôi gây ra trong quá trình thực hiện (nếu có)

Hải Phòng, ngày 05 tháng 10 năm 2018

Tác giả luận văn

Trần Thị Mai Thanh

LỜI CẢM ƠN

Với tấm lòng kính trọng và biết ơn, tôi xin được bày tỏ lời cảm ơn tới TS Đỗ Hồng Thanh, người đã tận tình hướng dẫn chỉ bảo tôi trong suốt quá trình làm luận văn này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến những thầy, cô giáo đã giảng dạy tôi trong hai năm qua của hệ đào tạo sau đại học, chuyên ngành Quang học tại Trường Đại học KHTN- ĐH Thái Nguyên. Những kiến thức, bài học mà tôi nhận từ các thầy, cô là hành trang quý báu giúp tôi hoàn thành luận văn và trưởng thành hơn trong công việc cũng như trong cuộc sống. Tôi xin cảm ơn các Thầy Cô ở các sở nghiên cứu, đào tạo đã tận tình giúp đỡ tôi trong quá trình thực nghiệm.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban Giám hiệu trường THPT Kiến An- nơi tôi đang công tác đã tạo điều kiện giúp đỡ sắp xếp công việc thuận lợi trong quá trình nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi muốn gửi lời cảm ơn sâu sắc tới tất cả bạn bè, đồng nghiệp nơi tôi công tác đã tạo điều kiện cho tôi có thời gian học tập, làm việc và nghiên cứu. Đặc biệt, tôi xin cảm ơn những người thân trong gia đình, những người đã luôn động viên và giúp đỡ tôi vượt qua mọi khó khăn trong quá trình nghiên cứu, học tập.

Trong quá trình nghiên cứu thực hiện đề tài, do thời gian nghiên cứu có hạn nên Tôi không tránh khỏi những thiếu sót, Tôi rất mong được các thầy, cô giáo góp ý để đề tài được hoàn thiện hơn

Xin trân trọng cảm ơn!

Hải Phòng, ngày 05 tháng 10 năm 2018

Tác giả luận văn

Trần Thị Mai Thanh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC CHỮ TẮT	v
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ĐIOXIT VANADI VO ₂ ..	4
1.1. Cấu trúc mạng tinh thể và điện tử	5
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của đioxit vanadi (VO ₂).....	5
1.1.2. Cấu trúc điện tử của ôxit vanadi	6
1.2. Chuyển pha bán dẫn kim loại.....	7
1.3. Tính chất nhiệt sắc của màng mỏng VO ₂	11
1.4 Các phương pháp chế tạo màng mỏng.....	15
1.4.1. Bốc bay chân không bằng thuyền điện trở.....	15
1.4.2. Bốc bay bằng chùm tia điện tử (electron-beam-deposition).....	16
1.4.3. Phún xạ cao áp một chiều và cao tần (Dc-sputtering, Rf-sputtering)...	16
1.4.4. Lắng đọng pha hơi hoá học (Chemical vapor deposition-CVD)	18
1.4.5. Phương pháp sol-gel.....	19
1.4.6. Phun thủy nhiệt	19
1.4.7. Phun điện cao áp một chiều	20
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO MÀNG MỎNG VÀ CÁC PHÉP ĐO NGHIỆN CỨU TÍNH CHẤT MÀNG MỎNG ĐIOXIT VANADI VO ₂	22
2.1. Cấu tạo của hệ phun áp suất.....	22
2.2. Dung dịch phun	22
2.3. Hoạt động của hệ phun áp suất	23

2.3.1. Các bộ phận chính của hệ phun áp suất	23
2.4. Các phép đo đặc sử dụng để khảo sát tính chất của màng mỏng ôxit vanadi.....	26
2.4.1. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X	26
2.4.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua	27
2.4.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét	29
2.4.4. Thiết bị Micro-Raman để khảo sát phổ dao động phân tử (tán xạ Raman).....	33
2.4.5. Khảo sát phổ truyền qua.....	34
CHƯƠNG 3. KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT QUANG VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG VO₂ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN ÁP SUẤT	37
3.1. Khảo sát cấu trúc bề mặt và cấu trúc tinh thể của màng VO ₂	37
3.2. Phổ tán xạ Raman.....	40
3.3. Tính chất quang và cấu trúc vùng năng lượng của màng VO ₂	41
3.4. Tính chất điện và quang trong chuyển pha BD-KL - hiệu ứng nhiệt sắc của màng VO ₂	44
3.4.1. Tính chất điện.....	45
3.4.2. Tính chất nhiệt sắc	46
KẾT LUẬN	49
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	50

DANH MỤC CÁC CHỮ TẮT

BDKL	Bán dẫn kim loại
NĐP	Nhiệt độ phòng
NĐCP	Nhiệt độ chuyển pha
KL - ĐM	Kim loại - điện môi

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Hệ mạng đơn tà của màng mỏng VO ₂ với ô cơ sở (a) và cấu trúc mạng (b) ...	5
Hình 1.2 Cấu trúc tinh thể VO ₂ mạng đơn tà (a) và mạng tứ giác (b)	6
Hình 1.3 Độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ của tinh thể.....	8
Hình 2.1 Cấu tạo của hệ phun áp suất hoàn chỉnh.....	22
Hình 2.2 Bình phun áp suất.....	24
Hình 2.3 Sơ đồ của một đầu phun áp suất.....	25
Hình 2.4 Sự phản xạ của tia X trên các mặt phẳng Bragg.....	26
Hình 2.5 Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua khi chụp ảnh hiển vi điện tử.....	28
Hình 2.6 Giản đồ kính hiển vi điện tử quét chụp ảnh bề mặt mẫu	30
Hình 2.7 Sơ đồ tán xạ Raman.....	33
Hình 2.8 Sơ đồ nguyên lý đo phổ truyền qua và phổ phản xạ	35
Hình 2.9 Hệ đo phổ truyền qua UV/VIS-NIR Jasco V570.....	35
Hình 3.1 Ảnh FE- SEM chụp mặt cắt của màng VO ₂ trên đế thủy tinh chế tạo bằng phương pháp phun áp suất trước (a) và sau ủ nhiệt (b).....	38
Hình 3.2 Ảnh FE- SEM chụp bề mặt của màng VO ₂ chế tạo bằng phương pháp phun áp suất chưa ủ nhiệt (a) và phun kết hợp ủ nhiệt (b).....	38
Hình 3.3 Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng ôxit vanadi phun không ủ (A) và phun kết hợp kết tinh ủ nhiệt tại 450°C trong 30 phút (B).....	40
Hình 3.4 Phổ tán xạ Raman của màng mỏng VO ₂ trước (a) và sau khi ủ (b). 41	
Hình 3.5 Phổ truyền qua tại nhiệt độ phòng của màng VO ₂ trước (a) và sau khi ủ nhiệt (b)	42
Hình 3.6 Đồ thị hàm $(\alpha hv)^{1/2}$ phụ thuộc năng lượng photon, để xác định độ rộng vùng cấm E _g của màng VO ₂	43

Hình 3.7 Sơ đồ cấu trúc vùng của VO ₂ NĐP nhỏ hơn NĐCP (a) và khi được đốt lên nhiệt độ lớn hơn NĐCP (b).	44
Hình 3.8. Điện trở phụ thuộc vào nhiệt độ của màng VO ₂ phun kết hợp ủ nhiệt tại 450°C, 1/2 giờ.	46
Hình 3.9 Phổ truyền qua tại nhiệt độ 30 °C (< τ _c) và 100 °C (> τ _c) của màng VO ₂ chế tạo bằng phương pháp phun áp suất và ủ nhiệt tại 450°C, trong 1/2 giờ.....	47
Hình 3.10. Sơ đồ mô tả ứng dụng kính phủ lớp VO ₂	48

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trình độ công nghệ chế tạo màng mỏng trong nước và trên thế giới ngày càng cao và gắn liền với thực tiễn sản xuất. Trong số vật liệu màng mỏng thì ôxit Vanadi được quan tâm và nghiên cứu ngày càng nhiều bởi chúng có khả năng và triển vọng ứng dụng rất phong phú [3; 10; 11].

Có ba loại ôxit được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn cả là điôxit vanadi (VO_2), penta-ôxit vanadi (V_2O_5) và hỗn hợp ôxit vanadi (VO_x). Trong vùng nhiệt độ chuyển pha, màng mỏng ôxit vanadi có khả năng biến đổi nhiệt - điện - quang thuận nghịch [1; 2; 3]. Do đó, chúng có thể ứng dụng vào các lĩnh vực: tự động hóa, vi điện tử, điều tiết ánh sáng, cửa sổ thông minh. Ôxit vanadi không hợp thức có tính chất điện phụ thuộc nồng độ khí NO_2 , CO và hơi cồn. Do sự thay đổi đó, màng mỏng ôxit vanadi còn có triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực sensor khí để báo khí độc, báo khí dễ cháy góp phần giữ gìn bảo vệ môi trường. Màng mỏng ôxit vanadi còn có khả năng tích trữ proton và ion kích thước nhỏ như Li^+ , bởi vậy việc chế tạo các pin ion rắn và các linh kiện hiển thị điện sắc có thể thực hiện được trên cơ sở ôxit vanadi bằng việc cấy liti.

Do bản chất đa dạng về hóa trị của vanadi và sự phức tạp về thành phần hóa học của ôxit vanadi, cho nên việc nghiên cứu công nghệ chế tạo, sự hình thành cấu trúc và tính chất quang còn nhiều vấn đề cần được giải quyết [10; 12]. Nghiên cứu về sự hình thành tinh thể màng mỏng ôxit vanadi giàu VO_2 là cần thiết đóng góp vào sự hiểu biết về công nghệ, lý thuyết và lĩnh vực ứng dụng thực tiễn loại ôxit này.

So với các phương pháp lắng đọng màng mỏng [2; 4; 13] thì lắng đọng bằng phương pháp phun điện cao áp trong không khí dưới điều kiện áp suất khí quyển thông thường sẽ cho phép sản xuất đại trà [6; 7; 8], mang tính thời