

MÀNG QUANG XÚC TÁC TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON DC

Vũ Thị Hạnh Thu⁽¹⁾, Nguyễn Hữu Chí⁽¹⁾, Lê Văn Hiếu⁽¹⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾,
Phạm Kim Ngọc⁽¹⁾

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

(2) ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 30 tháng 11 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 26 tháng 02 năm 2008)

TÓM TẮT: *Màng quang xúc tác TiO_2 được nghiên cứu và chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng trên đế thủy tinh có cấu trúc tinh thể cao và diện tích hiệu dụng lớn, đặc biệt là đạt được cấu trúc anatase ở nhiệt độ để tương đối thấp $T_s = 446$ K. Những đặc trưng về cấu trúc, bề mặt, tính chất quang của màng được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi lực phân tử AFM và phổ UV-vis. Tính quang xúc của màng được kiểm tra bằng khả năng tương tác với dung dịch Methylene Blue (MB) dưới ánh sáng tử ngoại. Kết quả là tìm được điều kiện tối ưu để tạo màng có tính quang xúc tác lớn là: tỷ lệ khí O_2 : Ar = 0.06, công suất phun xạ $P_s = 275$ W, khoảng cách bia đế $h = 4$ cm, áp suất phun xạ $p = 13$ mtorr, độ dày màng $d = 660$ nm và nhiệt độ đế $T_s = 485$ K. Những màng TiO_2 này còn có thể sử dụng nhiều lần mà lượng chất hữu cơ Methylene Blue MB bị phân hủy hầu như không đổi.*

1. GIỚI THIỆU

Vấn đề nghiên cứu vật liệu quang xúc tác TiO_2 được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới quan tâm. Qua nghiên cứu các tài liệu cho thấy các công trình nghiên cứu tập trung về hai dạng TiO_2 : bột và màng^[1,2].

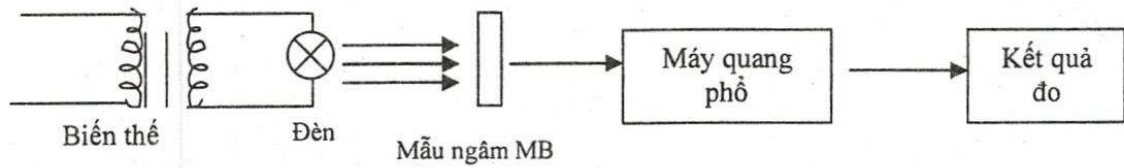
Trong số những vật liệu bán dẫn, thì TiO_2 đã thu hút rộng rãi sự chú ý của nhiều nhà khoa học do khả năng ứng dụng của nó. Khả năng ôxy hóa mạng của lỗ trống được sản sinh bởi photon; tính trơ hóa học; và tính không độc hại của TiO_2 đã làm cho nó trở thành vật liệu quang xúc tác hàng đầu. Khả năng ôxy hóa mạnh của TiO_2 khi hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda < 387$ nm - như ánh sáng mặt trời hay ánh sáng đèn thủy ngân. Từ quan điểm ứng dụng, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu chủ yếu trên 3 lĩnh vực: hiệu ứng khử mùi, hiệu ứng khử trùng và hiệu ứng tự làm sạch với 2 dạng bột và màng TiO_2 ^[5,7]. Dù bất cứ dạng nào, để độ hoạt động quang xúc tác lớn, ít nhất cũng cần 2 thông số liên quan: diện tích phản ứng bề mặt phải lớn và vận tốc tái hợp của electron e^- và lỗ trống h^+ phải nhỏ. Đây là vấn đề rộng lớn của các nhà hóa học và vật lý^[3,8].

1.1. Hệ tạo màng mỏng TiO_2 ^[9,10]

Hệ phun xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng được bố trí sao cho nam châm ở giữa có cường độ không đủ mạnh để kéo các đường sức từ phát ra từ các nam châm vòng ngoài. Thuận lợi của hệ là để luôn bị đốt nóng bởi ion dưới sự gia tốc của thế nổi V_f nên màng thu được có cấu trúc tinh thể sớm trong quá trình chế tạo.

Hệ gồm: vỏ ngoài inox kích thước $91 \times 91 \times 51$ mm³, vỏ trong $81 \times 81 \times 41$ mm³; áo nước làm lạnh bia bằng đồng dày 3 mm, đường kính 15 mm; từ trường $250 \div 350$ Gauss bằng nam châm vĩnh cửu Ferit; bia Titanium (99,99%) $80 \times 80 \times 6$ mm³. Khí phun xạ là ($O_2 + Ar$).

1.2.Hệ đo quang xúc tác MB^[4,6]



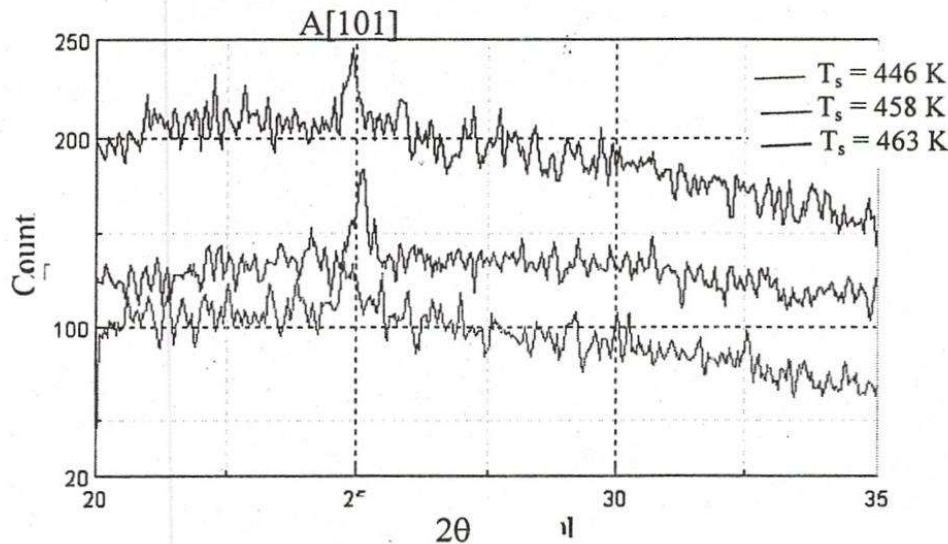
Hình 1. Sơ đồ bố trí hệ đo quang xúc tác

Màng quang xúc tác TiO₂ sau khi được tạo ra, ngâm trong dung dịch MB nồng độ 1mM/l trong 1h. Sau 30 phút để khô trong bóng tối, màng được chiếu dưới ánh sáng UV của đèn cao áp thủy ngân có công suất hiệu dụng 50W. So sánh độ truyền qua của màng trước (T_i) và sau khi chiếu sáng (T_f) ta được lượng MB bị phân hủy: $\Delta_{ABS} = \ln \frac{T_f}{T_i}$. Sai số của phép đo $\Delta X =$

0.008.

2.KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Trong phần nghiên cứu này, trên hệ phún xạ magnetron không cân bằng chúng tôi đã tạo được những màng quang xúc tác TiO₂ có cấu trúc tinh thể anatase khá sớm, ở nhiệt độ để nhỏ hơn 473 K (hình 2). Đây là ưu điểm lớn nhất của hệ phún xạ không cân bằng, vì có thể tạo màng trên đế thủy tinh thông thường và không cần ủ nhiệt sau khi chế tạo.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO₂ với đỉnh anatase [101] ở nhiệt độ chế tạo thấp.

Qua khảo sát nhiều màng quang xúc tác TiO₂ với những điều kiện khác nhau về tỷ lệ khí (mol O₂/Ar), dòng phún xạ I_p, khoảng cách bia để h, áp suất phún xạ p. Chúng tôi thấy rằng khi thay đổi các điều kiện tạo màng này thì làm bậc tinh thể và diện tích bề mặt hiệu dụng cũng bị và ảnh hưởng đến tính quang xúc tác của màng.

2.1.Khảo sát theo tỷ lệ mol O₂/Ar

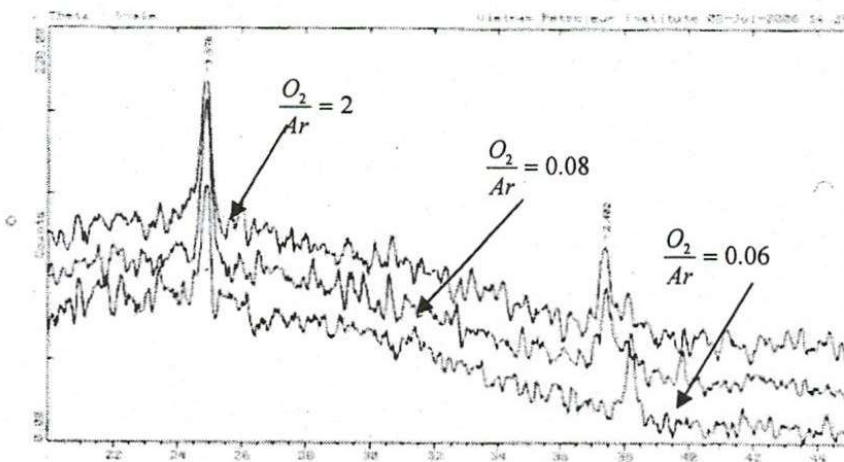
Các nghiên cứu trên thế giới về đã tìm ra những tỷ lệ khí phún xạ O₂/Ar tối ưu cho màng quang xúc tác TiO₂ như 2/1; 0,08 và 0,06. Và chúng tôi muốn thử nghiệm các tỷ lệ này trên hệ

phún xạ thực tế tại phòng thí nghiệm của mình, kết quả cho thấy ở tỷ lệ 0,06 thì màng có tính quang xúc tác tốt nhất.

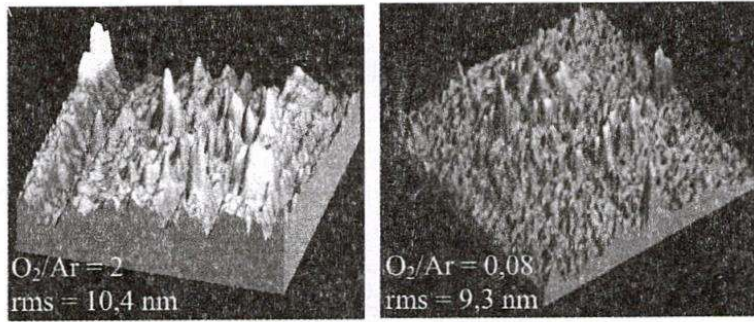
Bảng 1. Màng TiO₂ được chế tạo với các thông số: I_p=0.5A, t = 60 phút, p= 13mtorr, h=4cm; lần lượt thay đổi tỉ lệ khí O₂/Ar: 0.06; 0.08; 2.

O ₂ /Ar	d(nm)	n	σ _f (Gpa)	(hkl)	D(A ⁰)	ΔABS
0.06	544	2.29	-5.9	A(101)	263	0.256
				A(112)		
0.08	660	2.28	-5.9	A(101)	247	0.215
				A(103)		
2	846	2.29	-6.2	A(101)	219	0.243
				A(103)		

Qua bảng 1 và hình 3 ta thấy rằng, bậc tinh thể và tính quang xúc tác cao nhất ở tỷ lệ khí O₂/Ar là 0,06; tính quang xúc tác thấp nhất ở tỷ lệ khí 0,08 (nhưng bậc tinh thể cao hơn tỷ lệ O₂/Ar là 2). Điều này cho thấy rằng tính quang xúc tác không chỉ phụ thuộc vào bậc tinh thể mà còn phụ thuộc vào một yếu tố khác, đó là diện tích hiệu dụng bề mặt (hay độ gồ ghề trung bình). Rõ ràng diện tích hiệu dụng của tỷ lệ 0,08 thấp hơn tỷ lệ 2 (hình 4)



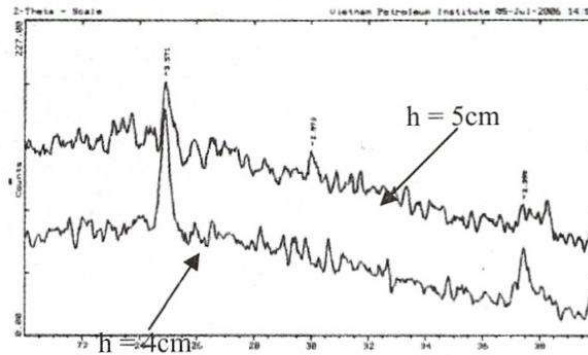
Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO₂ với các điều kiện phún xạ trong bảng 1.



Hình 4. Ảnh AFM của 2 tỷ lệ khí với rms là độ gồ ghề trung bình

2.2. Khảo sát theo bậc tinh thể

Giữ cố định các thông số, muốn tăng bậc tinh thể, ngoài việc tăng dòng phun xạ ta có thể giữ dòng phun xạ cố định và hạ khoảng cách bia để. Điều này được minh họa bởi hình 5.



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của 2 mẫu có $h = 5\text{cm}$ và $h = 4\text{cm}$

Ở $h = 4\text{ cm}$, quãng đường đến đế của hạt phun xạ ngắn, các ion được gia tốc bởi thế nổi V_f lớn nên các hạt phun xạ lắng đọng trên đế với năng lượng cao hơn ở $h = 5\text{ cm}$. Vì vậy màng có bậc tinh thể cao hơn.

Ở $h = 4\text{ cm}$, I_p thích hợp lớn nhất là $0,6\text{ A}$. Nếu I_p cao hơn $0,6\text{ A}$ thì đế bị bắn phá bởi các hạt có năng lượng lớn làm màng bị nhiễm bẩn.

Nếu $h = 5\text{ cm}$, muốn có bậc tinh thể tương đương với $h = 4\text{ cm}$ đòi hỏi phải có dòng phun xạ lớn đến một mức cho phép (khoảng $0,8\text{ A} - 0,9\text{ A}$). Tuy nhiên, khả năng này chỉ được thực hiện khi bia được giải nhiệt tốt.

Nếu hạ khoảng cách bia để h xuống thấp ($h < 4\text{ cm}$) \rightarrow màng bị nhiễm bẩn.

Nếu tăng khoảng cách bia để h lớn hơn ($h > 5\text{ cm}$) \rightarrow màng có bậc tinh thể thấp (có thể vô định hình).

Cả hai điều này đều dẫn đến tính quang xúc tác kém.

2.3. Khảo sát theo diện tích hiệu dụng

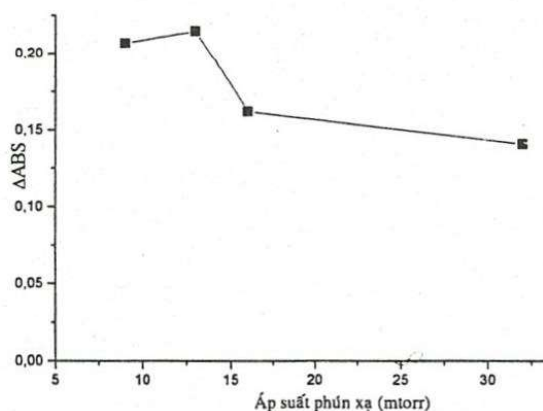
Diện tích hiệu dụng là một trong những yêu cầu quan trọng nhất trong việc chế tạo màng quang xúc tác TiO_2 . Diện tích hiệu dụng này có liên quan đến bậc tinh thể và các thông số như độ dày, áp suất, tỷ lệ khí... Khi áp suất p càng lớn, năng lượng lắng đọng của các hạt trên đế càng giảm (do bị va chạm nhiều lần trong quá trình đến đế). Mặt khác, khi áp suất p tăng, thế nổi V_f giảm, bậc tinh thể của màng giảm.

Theo bảng 2 và hình 7 thấy rằng khi p càng tăng, độ dày và bậc tinh thể càng giảm, nhưng lượng MB bị phân hủy cao nhất ở áp suất $p = 13$ mtorr. Điều này cho thấy rằng tính quang xúc tác không chỉ phụ thuộc vào bậc tinh thể mà còn phụ thuộc vào diện tích hiệu dụng bề mặt (độ gồ ghề trung bình).

Ở áp suất $p = 9$ mtorr mặc dù màng có bậc tinh thể ($D = 29$ nm) cao hơn ở áp suất $p = 13$ mtorr ($D = 24,7$ nm) nhưng diện tích hiệu dụng kém hơn (cấu trúc vùng 1 trong giản đồ Thornton).

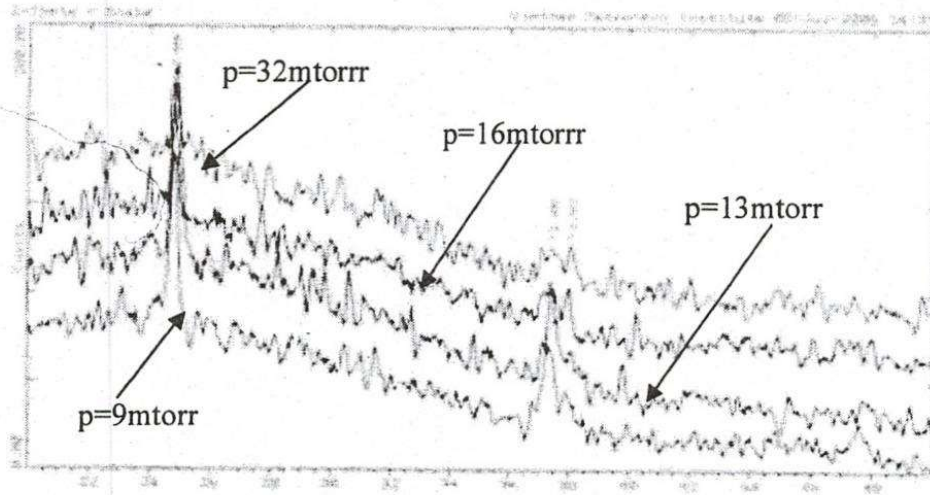
Bảng 2. $h = 4$ cm, $O_2/Ar = 0.08$, $t=60$ phút, $I_p=0.5A$

p(mtorr)	d(nm)	$T_s(^{\circ}C)$	$\sigma_f(Gpa)$	(*) ΔABS	(hkl)	$D(A^{\circ})$
32	389	210	-7.1	0.141	A(101)	219
16	504	207	-5.9	0.162	A(101)	239
13	660	215	-7.1	0.215	A(101) A(103)	247
9	737	210	-7.4	0.207	A(101) A(103)	290



Hình 6. Lượng MB bị phân hủy theo áp suất phún xạ.

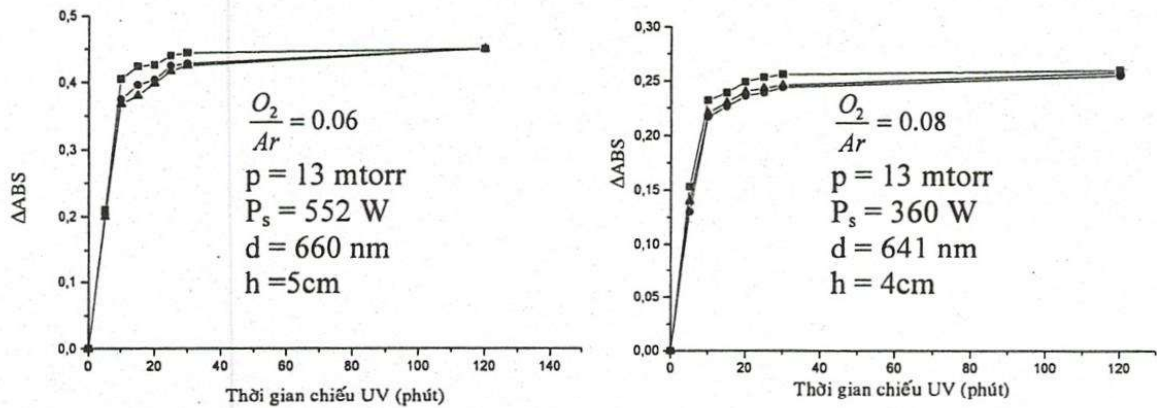
Ở áp suất $p > 13$ mtorr, mặc dù màng có diện tích hiệu dụng cao nhưng bậc tinh thể lại thấp nên tính quang xúc tác thấp hơn áp suất $p = 13$ mtorr. Như vậy, ở áp suất $p = 13$ mtorr màng có tính quang xúc tác tốt nhất (vừa có bậc tinh thể cao vừa có diện tích hiệu dụng lớn).



Hình 7. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO₂ với các áp suất phun xạ khác nhau

2.4. Khả năng tái sử dụng

Khi khảo sát tính quang xúc tác của nhiều mẫu, chúng tôi thấy rằng lượng MB bị phân hủy lần đầu và các lần sau gần bằng nhau. Điều này được minh chứng ở hình 8



Hình 8. Lượng MB bị phân hủy ở 3 lần thí nghiệm.

Từ hình 8 cho thấy màng quang xúc tác TiO₂ có khả năng tái sử dụng lớn. Về mặt kinh tế và thực tiễn, đây là một ưu điểm vượt trội so với bột quang xúc tác TiO₂ trong việc sử dụng hấp thụ chất bẩn hữu cơ nhiều lần và lâu dài.

3. KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Những kết quả nhận được và bàn luận trên chứng tỏ rằng, màng quang xúc tác TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng DC trên hệ magnetron không cân bằng sẽ thu được màng có cấu trúc tinh thể anatase sớm (Ts = 446 K) và diện tích hiệu dụng lớn.

Để có tính quang xúc tác tốt, màng TiO₂ được chế tạo ở các thông số : O₂/Ar = 0,06; Ps = 275 W, h = 4cm; p = 13 mtorr; t = 60 phút; T = 488 K. Trong đó ta có thể tăng Ip = 0,8A – 0,9 A và h = 5cm nếu bia được giải nhiệt tốt.

Tuy có thể tái sử dụng nhiều lần nhưng hạn chế lớn của màng quang xúc tác này là chỉ có thể sử dụng 5% lượng UV trong ánh sáng mặt trời. Nếu có thể sử dụng ánh sáng khả kiến cho màng quang xúc tác TiO_2 (bằng cách pha tạp kim loại, N_2 ...) thì sẽ mở rộng phạm vi ứng dụng trong thực tiễn.

PHOTOCATALYTIC TiO_2 THIN FILMS FABRICATED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Vu Thi Hanh Thu⁽¹⁾, Nguyen Huu Chi⁽¹⁾, Le Van Hieu⁽¹⁾, Huynh Thanh Dat⁽²⁾,
Pham Kim Ngoc⁽¹⁾

(1) University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2) VNU-HCM

ABSTRACT: Titanium dioxide thin films that were deposited by unbalanced DC reactive magnetron sputtering on glass substrates have a high crystal structure and large surface area, especially getting the anatase phase at the fairly low temperature substrates $T_s = 446\text{K}$. The films were characterized by X-ray diffraction, atomic force AFM, UV-vis spectroscopy. The photocatalytic properties of TiO_2 thin films were tested with the degradation methylene blue MB under UV light irradiation. The best fabricated photocatalytic TiO_2 thin films were found with such parameters: gas ratio $\text{O}_2/\text{Ar} = 0,06$; sputtering power $P_s = 275\text{W}$ ($I_p = 0,5\text{ A}$; $V_p = 550\text{V}$); target – substrate distance $h = 4\text{cm}$; pressure $p = 13\text{ mtorr}$; film thickness $d = 660\text{ nm}$ and substrate temperature $T_s = 485\text{ K}$. These films also have a reused probability several times without decreasing amount of Methylene Blue (MB) degradation.

Keyword: TiO_2 thin film, photocatalytic.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Akira Fujishima, Tata N. rao, Donald A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews 1, page 1-21 (2000)
- [2]. Andrew Mill, Stephen LeHunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of photochemistry an photobiology, page 1-35 (2000)
- [3]. Arturo I Martinez, Dwright R. Acosta and Alcides A Lopez, *Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO_2 thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering*, Mexico (2004)
- [4]. Chamnan Randown, *Sumpun Wongnawa and Phadoong Boonsin*, Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide, Science Asia 30 (2004)
- [5]. K Takagi, T. Makimoto, H. Hiraiwa and T. Neigishi, *Photocatalytic, antifogging mirror*, J. Vac. Sci. Technol. A 19(6), (Nov/Dec 2001)
- [6]. M. John Plater, *A degradation of Methylene Blue*, Arkajusalus.
- [7]. Masao Kaneko Echiro Okcera, *Photocatalysis Science and technology*, Kodansha Springer. (2002)

- [8]. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemannt, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Cham. Rev, page 69-96 (1995)
- [9]. D.L Smith, *Thin film deposition*, New York (1995)
- [10]. Hans Bach, Dieter Krause, *Thin film on glass*, Verlag Berlin Heidelberg, Germany