

CƠ CHẾ PHA TẠP NITƠ VÀO TINH THỂ TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON DC

Vũ Thị Hạnh Thu⁽¹⁾, Đinh Công Trường⁽¹⁾, Nguyễn Hữu Chí⁽¹⁾, Lê Văn Hiếu,⁽¹⁾ Huỳnh Thành Đạt⁽²⁾, Phạm Kim Ngọc⁽¹⁾, Lê Đình Minh Trí⁽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: Những kết quả nghiên cứu về màng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng cho thấy có khả năng quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. Đặc trưng của màng được cho bởi phổ X-ray, phổ UV-vis. Nồng độ nitơ trong màng được xác định bằng phương pháp EDX. Tính quang xúc tác của màng được đo bằng khả năng phân hủy Methylene Blue hay MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O} = 373,5$). Kết quả cho thấy giảm độ rộng vùng cấm khi tăng nồng độ pha tạp nitơ do sự liên kết với orbital N 2p trong màng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. Công trình đồng thời đưa ra một cơ chế mới về sự pha tạp nitơ trong màng tinh thể anatase TiO_2 để thành lập màng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, điều này khác biệt với các cơ chế pha tạp trước đây [1,8]. Ngoài ra, màng thu được tối ưu ở điều kiện chế tạo: áp suất 13mtorr, công suất 240W, độ dày màng từ 600nm đến 700nm và tỷ lệ khí $\text{N}_2/\text{O}_2 = 4 - 5,5$.

1. GIỚI THIỆU

Như đã biết, bột và màng TiO_2 đã được nghiên cứu rộng rãi để làm vật liệu quang xúc tác. Nó có khả năng quang xúc tác lớn, độ bền hoá học cao, không độc hại và giá thành rẻ. Vì vậy, người ta đã tập trung nghiên cứu nó vào mục đích ứng dụng như làm mất mùi, tự làm sạch không khí và nước, và chống khuẩn [1]. Tuy nhiên, tinh thể TiO_2 có độ rộng vùng cấm lớn (3,2 – 3,8 eV), nên độ nhạy quang xúc tác chỉ nằm trong vùng ánh sáng tử ngoại với $\lambda < 380\text{nm}$, tức chỉ 5% năng lượng mặt trời trong vùng tử ngoại có khả năng kích hoạt phản ứng quang xúc tác. Để chuyển phản ứng quang xúc tác vào vùng ánh sáng khả kiến, ở đó nó chiếm 45% năng lượng mặt trời, người ta đã dùng các phương pháp như: a) pha tạp TiO_2 với kim loại chuyển tiếp để tạo những trạng thái trung gian trong vùng cấm của TiO_2 [2]; b) gắn kết chất nhạy quang bán dẫn hoặc chất hữu cơ có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến; c) thành lập TiO_x và d) pha tạp nitơ[1], cacbon[3], sulfur[4] hoặc fluorine[5] để thay thế O trong tinh thể anatase TiO_2 . Ba phương pháp đầu có năng suất và độ bền vật liệu thấp. Trong phương pháp cuối, pha tạp thay thế N là hiệu dụng nhất, vì trạng thái N(2p) của chúng nằm trong vùng cấm hẹp trên vùng hoá trị bằng cách trộn lẫn với trạng thái O(2p) [6]. Mặc dù chất pha tạp S cũng có vùng cấm hẹp tương tự, nhưng sẽ khó đưa vào tinh thể TiO_2 vì bán kính nguyên tử S lớn. Vì vậy, ngày nay các phòng thí nghiệm lý – hoá trên thế giới đều tập trung nghiên cứu phương pháp pha tạp nitơ vào TiO_2 để thành lập màng hay bột $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. Những hạt pha tạp anion này tốt hơn các hạt pha tạp kim loại chuyển tiếp về độ bền của vật liệu pha tạp, hiệu suất quang xúc tác lớn và dễ dàng trong công nghệ pha tạp.

Pha tạp nitơ vào TiO_2 có thể thực hiện bằng phương pháp phun xạ trong môi trường khí phản ứng N_2 [1,7,8], đốt nóng bột TiO_2 dưới dòng NH_3 ở nhiệt độ cao trong vài giờ [1,9], hoặc dùng hạt nhân nặng chứa N trong phương pháp Sol-gel [11]. Tuy nhiên, nồng độ pha tạp N trong các phương pháp trên đều rất nhỏ, cỡ 1 – 1,4at%. Gần đây nhất, người ta đã pha tạp N bằng phương pháp Ion-beam-assisted Deposition (IBAD) và đã nhận được nồng độ pha tạp khá lớn, cỡ 30at% ($x = 0,9$) [11].

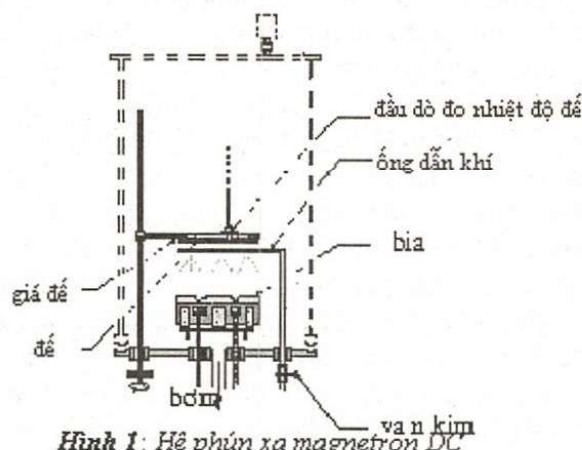
Với phương pháp phun xạ magnetron, tác giả [8] cho rằng, nồng độ pha tạp N bằng phương pháp này là nhỏ, cỡ 1,4at% vì pha tạp chủ yếu được qui định bởi phản ứng của ion N^+_2 năng lượng thấp, được thành lập trong plasma phun xạ. Phản ứng N^+_2 có khả năng thay thế O trong màng TiO_2 để thành lập màng $TiO_{2-x}N_x$. Nhưng do năng lượng ion N^+_2 thấp, nên lượng thay thế O của chúng bị giới hạn. Tuy nhiên, chính thực nghiệm của công trình này lại xác định được rằng, khi $F = f_{N_2} / (f_{N_2} + f_{O_2}) = 0,75$, ở đó f là vận tốc dòng khối lượng của khí tương ứng (với $f_{Ar} = 40$ sccm; $f_{O_2} = 6$ sccm đến 4 sccm với áp suất tổng cộng $p = 2.10^{-3}$ torr) thì thành phần pha tạp Nitơ đạt đến 20,8 at%. Nhưng khi đó màng lại có cấu trúc TiN với các vạch phổ (111) và (200).

Như ta đã biết, màng TiN dễ dàng được thành lập khi nhiệt độ đế T_s trong phun xạ magnetron lớn hơn $200^\circ C$. Vì công trình này thực hiện thí nghiệm với nhiệt độ đế $T_s = 250^\circ C$, nên khi tăng $F_{N_2} = 0,75$ thì màng dễ dàng chuyển sang cấu trúc TiN – phá vỡ hoàn toàn cấu trúc anatase của TiO_2 .

Công trình này của chúng tôi nhằm khắc phục nhược điểm vừa nêu trên, tức dùng hệ magnetron không cân bằng (không cần đốt nóng đế) để tạo màng $TiO_{2-x}N_x$ có cấu trúc tinh thể anatase ngay cả khi $F_{N_2} > 0,75$. Từ đó đưa ra một cơ chế mới về sự pha tạp N trong màng tinh thể anatase TiO_2 để thành lập màng $TiO_{2-x}N_x$.

2.THỰC NGHIỆM

Màng $TiO_{2-x}N_x$ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng DC magnetron không cân bằng. Bia là tấm kim loại Ti (99,95%) có kích thước $80 \times 80 \times 6$ mm³. Đế là tấm thủy tinh Corning, được làm sạch trước khi phủ màng bằng plasma phóng điện với $V = 103$ V. Khoảng cách bia-đế là 40mm. Áp suất tới hạn trong buồng chân không đạt 10-5 torr nhờ hệ bom khuếch tán dầu. Tỷ lệ áp suất p_{O_2}/p_{Ar} luôn giữ không đổi và bằng 0,08 [8]. Thành phần khí $F = p_{N_2}/p_{O_2}$ được thay đổi từ 0 đến 5,5 ($p_{\text{áp suất riêng phần}}$). Cấu trúc hệ phun xạ lắp đặt bên trong buồng chân không được xếp đặt như trong hình 1.

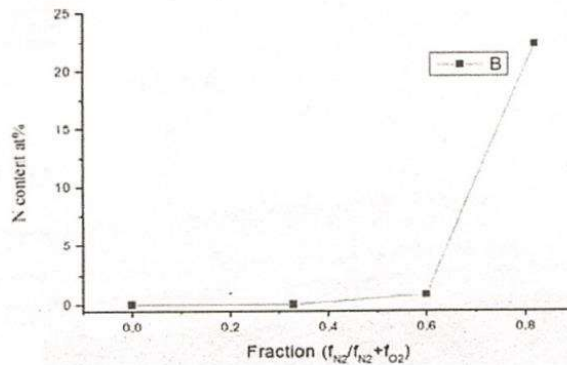


Hình 1: Hệ phun xạ magnetron DC

Khí làm việc là khí Argon (99,99%) và khí hoạt tính là khí oxy và nitơ (99,99%), chúng được trộn lẫn trong bình thép không rỉ theo tỉ lệ cho trước và được đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim.

Quá trình tạo màng được tiến hành với áp suất tổng cộng từ: 6 mtorr đến 15mtorr.

Công suất phún xạ: 120 đến 240(W).



Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ F_{N_2} lên nồng độ nitrogen.

Bảng 1. Các mẫu với tỷ lệ N_2 khác nhau

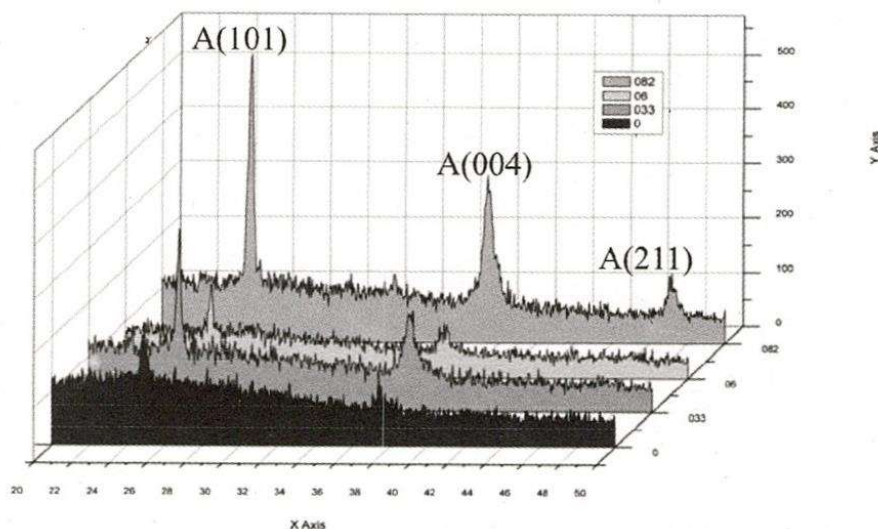
Tỷ lệ F_{N_2}	0	0.33	0.6	0.82
N at%	0	0	0.81	22.15
Ti at%	-	30.9	24.09	37.81
O at%	-	63.35	58.68	39.78
Ca at%	-	0.16	2.40	0.11
Si at%	-	5.59	14.02	0.15

Chúng tôi tiến hành chế tạo các mẫu với những tỷ lệ F_{N_2} khác nhau sau đó đo EDX và XRD thu được những kết quả ở bảng 1, hình 2 và hình 3. Ta nhận thấy khi tăng tỷ lệ N_2 thì thành phần pha tạp Nitơ tăng mạnh (22,15 at%) tại $F_{N_2} = 0.82$. Ngoài ra, từ phổ XRD ta thấy màng chưa chuyển sang cấu trúc TiN, cấu trúc anatase chưa bị phá vỡ. Điều này được giải thích là do chúng tôi sử dụng hệ magnetron không cân bằng nên nhiệt độ đế T_s thấp, cỡ 200oC.

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khí N_2 lên quá trình quang xúc tác, chúng tôi tiến hành đo khả năng phân huỷ MB các mẫu ứng với F_{N_2} :0; 0.33; 0.6 ; 0.88 thu được kết quả trong bảng 2 và hình 3.

Bảng 2: Ảnh hưởng của F_{N_2} lên tính quang xúc tác.

Tỷ lệ F_{N_2}	Ứng suất (Gpa)	Δabs
0	-7,1	-
0,5	-9,84	0,0538
0,33	-10,8	0.12
0,6	-11,08	0,092
0,88	-11,2	0.0283



Hình 3: Phổ XRD của màng ở những tỷ lệ N₂ khác nhau

Từ bảng 2 ta thấy tỷ lệ F_{N_2} ảnh hưởng rất nhiều lên tính quang xúc tác. Tuy nhiên, trong công trình này chúng tôi chỉ mới xác định được khoảng tối ưu của F_{N_2} trong khoảng 0.33 đến 0.8.

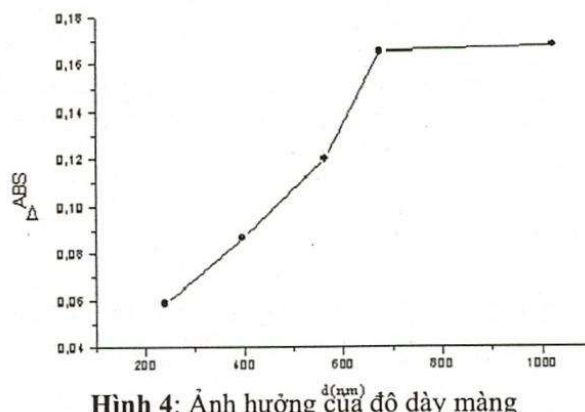
Ngoài ra, áp suất tổng cộng cũng ảnh hưởng lên tính quang xúc tác và đạt tối ưu ở 13mtorr. Ảnh hưởng của nó được cho trong bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của áp suất tổng cộng lên tính quang xúc tác.

Áp suất (mtorr)	Δ_{abs}
6	0,026
7,5	0,027
9	0,104
11	0,147
13	0,221
15	0,123

Bảng 4: Ảnh hưởng của độ dày màng lên tính quang xúc tác

Độ dày (nm)	Δ_{abs}
238	0,0585
397	0,0864
564	0,12
675	0,165
1022	0,167

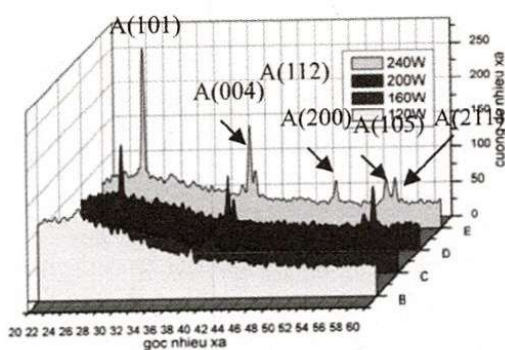


Hình 4: Ảnh hưởng của độ dày màng

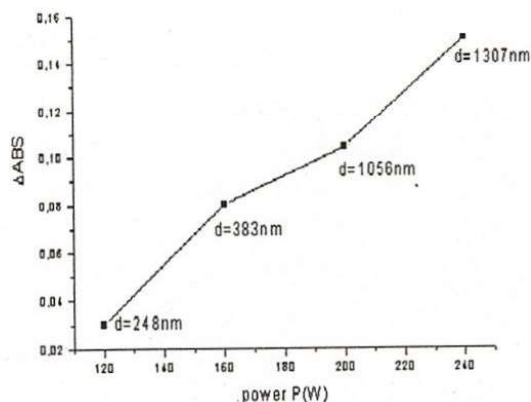
Một yếu tố ảnh hưởng lên tính quang xúc tác là độ dày màng, màng phải đủ dày để khả năng sinh cặp điện tử - lỗ trống cao, đồng thời phải đủ mỏng để các cặp điện tử - lỗ trống có thể di chuyển ra được bên ngoài và thực hiện quang xúc tác. Trong bài báo này chúng tôi tìm được độ dày ngưỡng khoảng 600 đến 700 nm, như được mô tả trong bảng 4 và hình 4.

Mặt khác, như đã biết, cấu trúc màng cũng phụ thuộc vào công suất phun xạ trong quá trình tạo mẫu. Để khảo sát sự phụ thuộc vào công suất phun xạ chúng tôi chế tạo các mẫu với công suất lần lượt là 120W, 160W, 200W và 240W. Kết quả XRD và tính quang xúc tác được mô tả trên hình 5 và hình 6.

Từ hình 5 cho thấy khi công suất tăng thì màng sẽ tinh thể hơn. Ở 240W xuất hiện thêm các vạch A(112), A(200), A(105) và do đó làm tăng khả năng quang xúc tác (hình 6).



Hình 5. XRD theo công suất phun xạ



Hình 6. Ảnh hưởng của công suất phun xạ

3.KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phún xạ phản ứng D.C magnetron không cân bằng chúng tôi đã pha tạp được nito 22,15 at% ở tỷ lệ $F_{N_2} > 0,75$. Khi đó, cấu trúc TiO_2 vẫn chưa bị phá vỡ để chuyển sang cấu trúc TiN . Màng mỏng TiO_2-xN_x có tính quang xúc tác với ánh sáng khả kiến tối ưu được chế tạo ở áp suất 13 mtorr, công suất 240W, độ dày màng từ 600nm đến 700nm và tỷ lệ khí F_{N_2} từ 0.33 đến 0.8.

NITROGEN DOPED TITANIUM DIOXIDE FILMS MECHANISM PREPARED BY REACTIVE DC MAGNETRON

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

(1) University of Natural Sciences, VNU-HCM, (2) VNU-HCM

ABSTRACT: Studying about $TiO_{2-x}N_x$ thin films fabricated by unbalanced DC reactive magnetron sputtering has showed that photocatalytic effects can be appeared under visible light. The characteristic films were tested by X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy. Nitrogen concentration thin films were examined by EDX methods. The photocatalytic properties of thin films were represented by Methylene Blue MB degradation ($C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O = 373,5$). The results showed that the band gap increase when N_2 concentration increase because of bonding with orbital 2p in $TiO_{2-x}N_x$ thin films. The studies also present a new mechanism on the Nitrogen doped in the anatase TiO_2 to fabricate TiO_2-xN_x thin films, that is perfectly different from the doped mechanism before [1,8]. Moreover, the best thin films were fabricated with such parameters: sputtering pressure 13mtorr, power 240W, film thickness from 600nm to 700nm and gas ratio $N_2/O_2 = 4-5,5$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R.Asachi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K. Aoki, Y.Tagu. *Science* 293, 269, (2001).
- [2]. V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat. *J. phys.chem.* B.105,1439 (2001)
- [3]. S.Khan, M.Al – Shahry, *W. Inglen: Science* 297, 2243, (2002)
- [4]. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tana ka, K. Asai. *Chem Lett.* 32, 330,(2003).
- [5]. J. C. Yu, J.G. Yu, M. K. HO, Z.T. Jiang, L.Z.Zhang; *Chem. Mater.* 14, 3808 (2002)
- [6]. Takeshi Morikawa, Ryoji Asahi, Takeshi Ohwaki, Koyu Aoki, Kenichi Suzuki, Yasunori Taga, *R&D Review of Toyota CRDL* Vol. 40 No. 3, (2005)
- [7]. T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano...*J. Phys. Chem.* B107, 5709, (2003).
- [8]. Ming – Show Wong, Hung Pang Chow, Tien – Syh Yang, *Thin Solid Films* 494 (2006), 244 – 249.
- [9]. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto; *J. Phys. Chem B.* 107, 5483 (2003).
- [10]. T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama... *Appl. Catal. B.* 42.,403 (2003)
- [11]. P.G. W, C. H. Ma, J. K. Shang; *Appl. Phys. A.* 81, 1411 – 1417 (2005)