

SỰ ẢNH HƯỞNG DÒNG PHÚN XẠ VÀ SỰ Ử NHIỆT LÊN TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC MÀNG TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC KHÔNG CÂN BẰNG

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

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

(2) ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 12 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 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 kính ảnh có cấu trúc tinh thể anatase sớm ở $185^{\circ}C$. Những đặc trưng về cấu trúc, hình thái bề mặt, tính chất quang của màng được khảo sát qua phổ XRD, kết quả AFM và phổ UV-VIS. Tính năng quang xúc tác của màng được xác định qua khả năng tẩy Methylene Blue (MB) dưới ánh sáng đèn (UVA). Kết quả cho những màng TiO_2 có bậc tinh thể cao và diện tích hiệu dụng bề mặt lớn; tính năng quang xúc tác của các mẫu mạnh hơn khi tăng dòng phun xạ hay ử nhiệt. Thực nghiệm cho thấy giải pháp tăng dòng phun xạ hiệu quả hơn và có ý nghĩa hơn về mặt công nghệ so với giải pháp ử nhiệt sau chế tạo.

Từ khóa: phổ truyền qua, dòng phun xạ, độ gồ ghề RMS.

1. GIỚI THIỆU

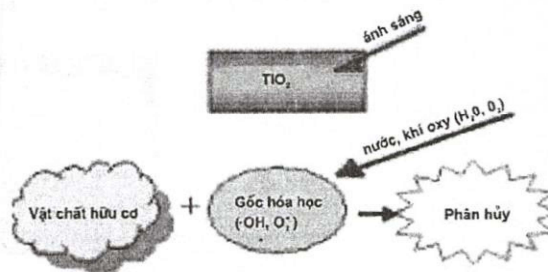
TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại sẽ xuất hiện các cặp điện tử - lỗ trống. Khi các cặp điện tử - lỗ trống này chưa bị tái hợp, chúng di chuyển ra bề mặt và tham gia vào một số các phản ứng hóa học. Hai phản ứng đặc trưng trong số đó là:

Phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ

Gốc hydroxyl và anion superoxyde tạo thành tại bề mặt có khả năng phân hủy cực mạnh hợp chất hữu cơ tạo thành CO_2 và H_2O . Ứng dụng: diệt trùng, diệt khuẩn, khử mùi, làm sạch không khí, ...

Phản ứng quang siêu thấm

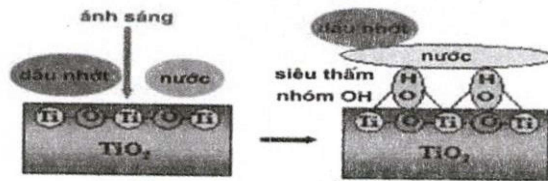
Tính siêu thấm do trên bề mặt TiO_2 xuất hiện các chỗ trống thiếu nguyên tử O khi bị chiếu UV, gây hiệu ứng hấp phụ mạnh các nhóm OH. Ứng dụng: tự làm sạch, chống sương bám ...



Hình 1. Sơ đồ phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ



Hình 2. Màng tế bào vi khuẩn bị phá thủng, hoạt chất cytoplasm khan hiếm gây tử vong



Hình 3. Màng tế bào vi khuẩn bị phá thủng, hoạt chất cytoplasm khan hiếm gây tử vong

Các ứng dụng của công nghệ quang xúc tác

1.1. Mục tiêu

Đánh giá hiệu quả của việc tăng dòng phun xạ đối với tính năng quang xúc tác của màng TiO_2 mà không cần xử lý nhiệt nhằm tối ưu hóa công nghệ sản xuất vật liệu.

1.2. Cơ sở

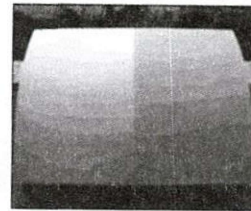
Phun xạ magnetron được sử dụng rộng rãi, nhiệt độ tạo màng thấp phù hợp cho nhiều loại đế khác nhau.

Hệ magnetron không cân bằng là hệ được bố trí sao cho từ cực giữa yếu hơn (hoặc mạnh hơn) so với từ cực xung quanh. Một số đường cảm ứng từ lượn uốn cong về đế. Các điện tử dịch chuyển dọc những đường này, kéo theo các ion phun xạ (hiện tượng khuếch tán lưỡng cực) làm tăng mật độ dòng hạt đến đế. Như vậy, đế được cấp nhiệt một cách liên tục từ các hạt phun xạ. Do đó, màng TiO_2 tạo thành vừa có diện tích hiệu dụng lớn, bậc tinh thể cao, vừa sớm thành hình pha anatase (một trong ba dạng cấu trúc tinh thể của TiO_2).

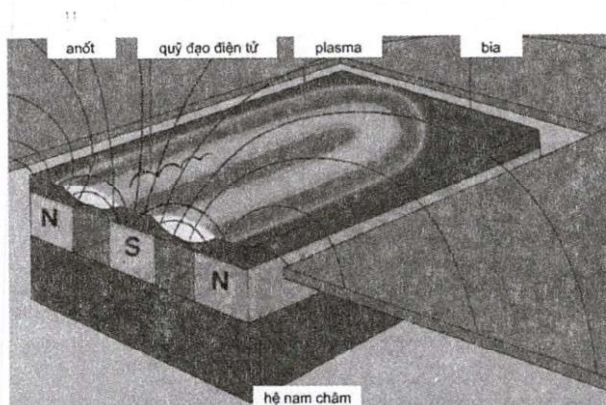
Ngâm màng TiO_2 trong dung dịch MB nồng độ 1mM/l trong 1^h. Sau 30 phút hong khô trong tối, màng được chiếu UVA. So sánh độ truyền qua của màng trước (T_i) và sau khi chiếu sáng trong 30 phút (T_f), ta đánh giá được lượng MB bị phân hủy: $\Delta_{abs} = \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$



Hình 4. Trang phục phủ TiO_2 chống khuẩn



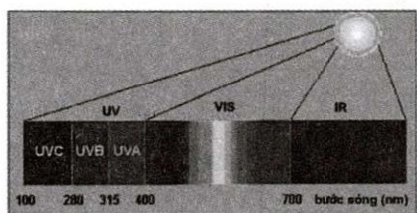
Hình 5. Tấm nhựa phủ TiO_2 tự làm sạch (nửa trái có phủ TiO_2)



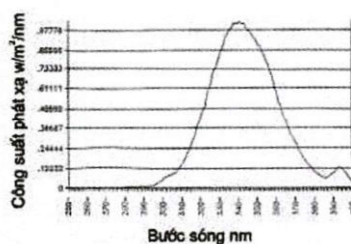
Hình 6. Mô hình hệ phun xạ magnetron



Hình 7. Sơ đồ hệ đo Δ_{abs}



Hình 8. Quang phổ liên tục



Hình 9. Phổ phát xạ của bóng đèn UVA



Hình 10. Bóng đèn UVA 220V-8W

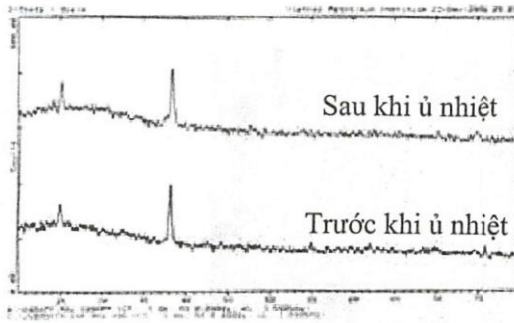
2. THỰC NGHIỆM

2.1 Khảo sát ảnh hưởng của dòng phun xạ

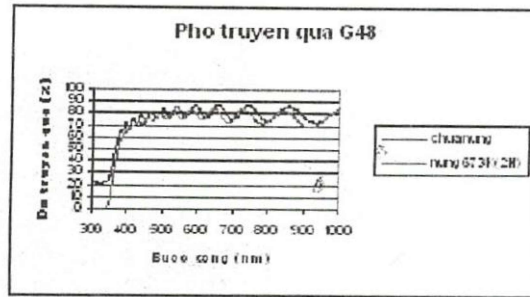
Khảo sát các mẫu có cùng điều kiện phun xạ, chỉ khác nhau về cường độ dòng phun xạ, chúng tôi thấy khi dòng phun xạ càng mạnh, tính năng quang xúc tác càng cao

Δ_{abs} của năm mẫu từ G48 (0,40 A), G49 (0,45 A), G50 (0,50 A), G51 (0,55 A), G52 (0,60 A) lần lượt là: 0,158; 0,171; 0,176; 0,196 và 0,294.

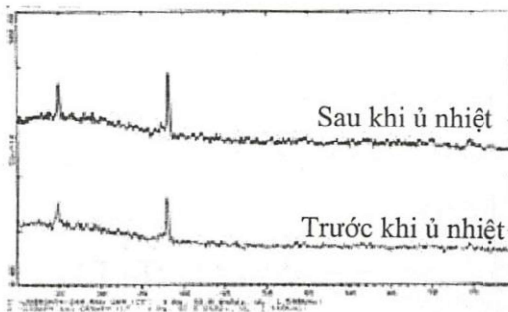
Chụp nhiễu xạ tia X và UV – VIS năm mẫu trước và sau khi nung được kết quả như loạt hình bên dưới, theo thứ tự từ trên xuống dưới là G48 đến G52.



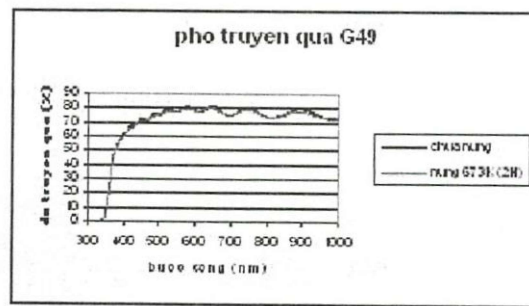
Hình 11



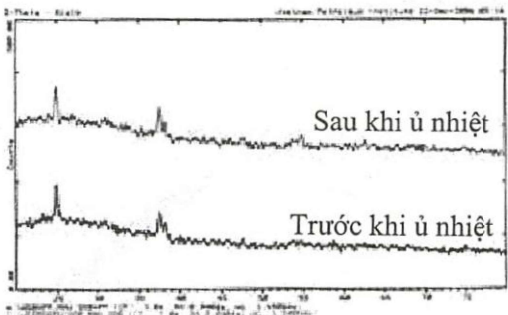
Hình 12



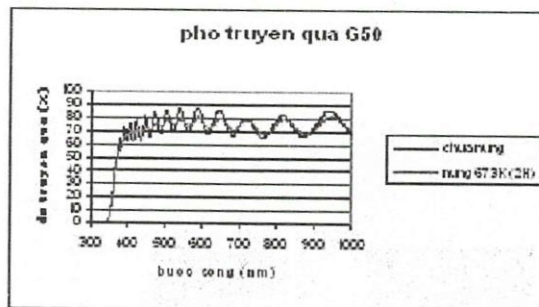
Hình 13



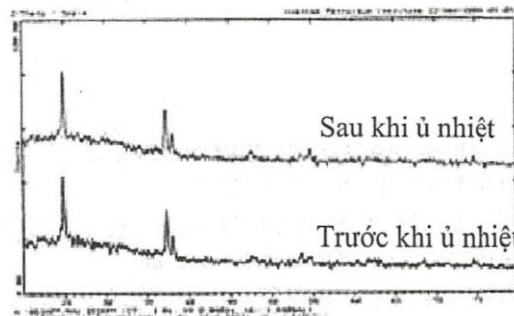
Hình 14



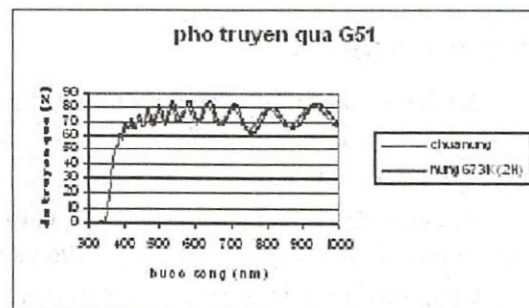
Hình 15



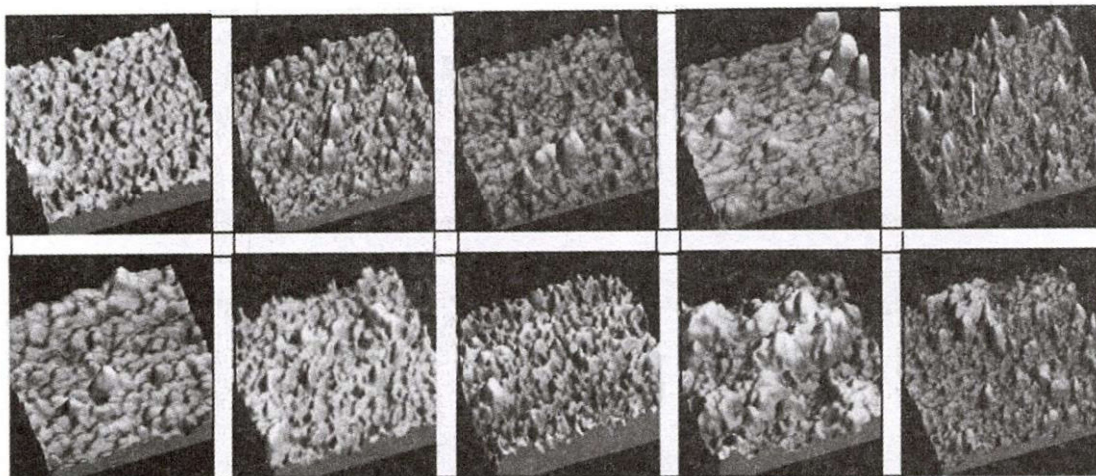
Hình 16



Hình 17

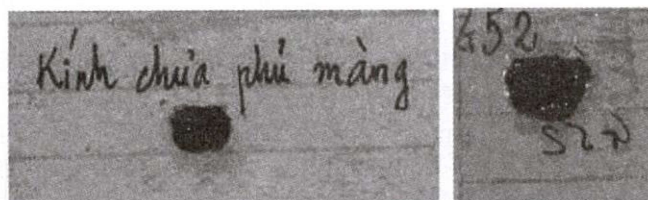


Hình 18

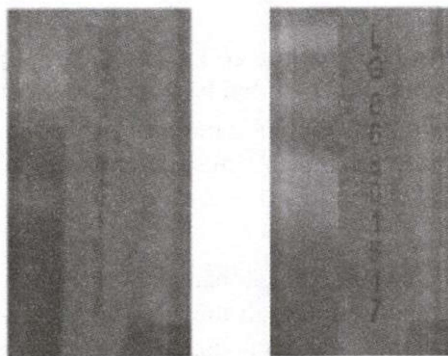


Hình 19. Ảnh AFM 3D (cùng scale) của năm mẫu trước và sau khi nung như loạt hình dưới đây (thứ tự từ trái sang phải: G48 → G52; thứ tự từ trên xuống dưới: chưa nung → đã nung).

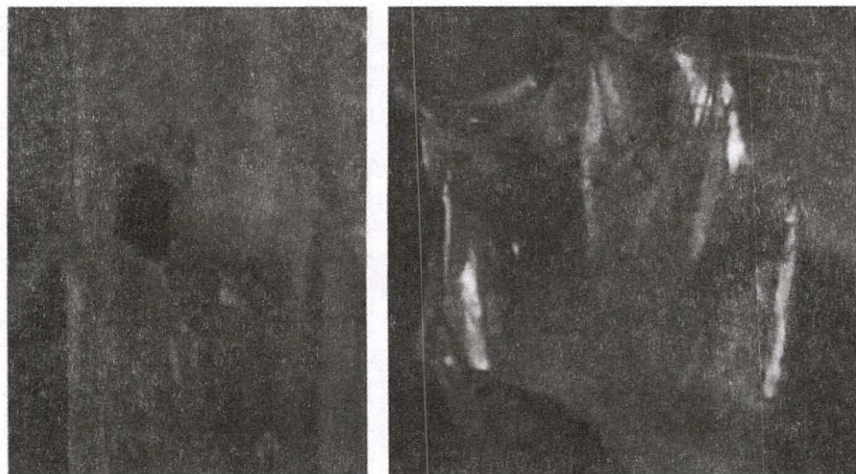
2.2 Khảo sát ảnh hưởng của sự ủ nhiệt



Hình 20. Khả năng tự làm sạch của mẫu sau khi ủ nhiệt



Hình 21. Kính ảnh chưa phủ màng bị sương bám (ảnh trái) và kính ảnh phủ TiO_2 chống sương bám: ánh sáng tán xạ không đáng kể nên nhìn được khá rõ số seri LG06801517 của tờ bạc polyme 20.000 đồng VN (ảnh phải)



Hình 22. Khả năng tự làm sạch khi có nước đi qua. Kính không có phủ màng (hình bên trái), kính có phủ màng (hình bên phải).

Nung năm mẫu lên nhiệt độ 673 K (tốc độ nung là 3 độ mỗi phút) và ủ trong 2 giờ.

Δ_{abs} của năm mẫu từ G48 (0,40 A), G49 (0,45 A), G50 (0,50 A), G51 (0,55 A), G52 (0,60 A) lần lượt là: 0,202; 0,230; 0,242; 0,258 và 0,300.

Năm mẫu TiO_2 trên để kính ảnh có điều kiện phun xạ $O_2/Ar = 0.06$, $h = 4cm$, $p = 13$ mTorr.

Chế tạo màng với dòng phun xạ mạnh, phổ XRD phản ánh kích thước hạt lớn hơn. Kết quả AFM cho thấy độ gồ ghề RMS của mẫu G52 khá lớn, rất thích hợp cho hiệu ứng quang xúc tác.

Bên cạnh tính năng phân hủy hợp chất hữu cơ, màng TiO_2 của chúng tôi chế tạo còn thể hiện khá rõ nét **tính năng quang siêu thấm**:

- Mẫu chưa ủ nhiệt của chúng tôi có **khả năng chống sương bám**. Cột số sêri rõ đều cho thấy màng khá đồng đều.

- Mẫu chưa ủ nhiệt của chúng tôi còn có **khả năng tự làm sạch**. Kính chưa phủ màng và kính đã phủ màng được cho bám dầu mỡ bụi bặm lấy từ cánh quạt hút gió nhà bếp.

Đặt kính chưa phủ màng dính bản dưới vòi nước chảy liên tục trong 10 phút, kính vẫn bản. Trong khi đó, kính đã phủ màng dính bản tự làm sạch dưới vòi nước chảy.

3. KẾT LUẬN

Thực nghiệm cho thấy màng TiO_2 chế tạo bằng kỹ thuật phun xạ phản ứng DC magnetron không cân bằng dễ thu được cấu trúc đa tinh thể anatase với diện tích mặt lớn. Màng có thể được tạo ra ở dòng phun xạ mạnh có tính năng quang xúc tác cao mà không phải xử lý ủ nhiệt.

Giải pháp tăng dòng phun xạ kính tế và hiệu quả, có thể ứng dụng trong công nghệ phủ màng quang xúc tác.

DEPENDENCE OF SPUTTERING CURRENT AND HEAT TREATMENT ON
PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF TiO₂ THIN FILMS DEPOSITED BY
UNBALANCED DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

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

(1) University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2) VNU-HCM

ABSTRACT: We have investigated the photocatalytic TiO₂ films deposited onto special glass substrates using unbalanced DC reactive magnetron sputtering technique. The goal of this study was to evaluate the efficiency of high sputtering currents without heat treatment in order to produce effectively photocatalytic-activity samples. Our films, even without substrate heating, are highly crystalline. XRD studies revealed a polycrystalline anatase phase appearing early at 185°C. Sample surfaces were scanned by a commercial model AFM. The optical properties were measured with the V-530 UV/VIS Spectrophotometer. The photocatalytic activities were affirmed through bleaching of Methylene Blue under UVA irradiation. As a result, high sputtering currents impressively prove the novel potential of TiO₂ film catalyst.

Keywords: Transmittance spectrum; sputtering current; RMS roughness.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Akira Fujishima, Tata N. rao, Donald A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of photochemistry and Photobiology C, Photochemmistry 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 TiO₂ 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]. D.L Smith – *Thin film deposition* – New York (1995)
- [6]. Hans Bach, Dieter Krause – *Thin film on glass* – Verlag Berlin Heidelberg – Germany
- [7]. K Takagi, T. Makimoto, H. Hiraiwa and T. Neigishi – *Photocatalytic, antifogging mirror* – J. Vac. Sci. Technol. A 19(6) (Nov/Dec 2001)
- [8]. M. John Plater – *A degradation of Methylene Blue* – Arkajusalus
- [9]. Masao Kaneko Echiro Okcera – *Photocatalysis Science and technology* – Kodansha Springer. (2002)
- [10]. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemannt – *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis* – Cham. Rev, page 69-96 (1995)

- [11]. Tozbjorn Lindgrem, Julius Mio – *Jphys. Chem. B*, 107, page 5709 -5716 (2003)
- [12]. Vũ Thị Hạnh Thu – *Báo cáo hội nghị Quang học – quang phổ toàn quốc* – TP Cần Thơ (2006)
- [13]. *Appl. Phys*, A.81, page 1411 – 1417 (2005)