

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON KHÔNG CÂN BẰNG DC

**Đinh Công Trường¹, Vũ Thị Hạnh Thu², Nguyễn Hữu Chí², Trần Tuấn², Lê Văn Hiếu²,
Lê Đình Minh Trí², Dương Chánh Nhân²**

¹ Khoa Vật Lý, Trường đại học Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM
481/64/14 Trường Chinh, P14, Q. Tân Bình, Tp.HCM; E-mail: congtruong103@yahoo.com

² Khoa Vật Lý, Trường đại học Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM

TÓM TẮT

Những kết quả nghiên cứu bước đầu 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. Màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron phản ứng với bia kim loại Titanium trong hỗn hợp khí argon, oxygen, và nitrogen. Cấu trúc của màng mỏng được phân tích bởi phổ X-ray. Tính chất quang của màng được đo bởi phổ UV-vis. Tính quang xúc tác của màng được đo bằng khả năng phân hủy Methylene Blue hay MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}_3\text{H}_2\text{O} = 373,5$) là hóa phẩm sinh học hữu cơ màu lam. Đặc tính giảm độ rộng vùng cấm được quan sát theo sự tăng của nồng độ pha tạp. Sự giảm độ rộng vùng cấm do sự liên kết với orbital N 2p trong màng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Từ khoá (Keywords): IBAD, MB, MOCVD.

GIỚI THIỆU

Các loại oxide của các chất như Ti, V, Zn, Cr, ... được nghiên cứu rất nhiều như những loại bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn hoặc quang bán dẫn, do khả năng tương tác các điện tử và lỗ trống với các ánh sáng từ ngoại trên bề mặt oxide. Những ứng dụng của các chất bán dẫn này rất nhiều và rộng như quang xúc tác, quang điện xúc tác trong nước, pin mặt trời, cảm biến quang điện, ... Vật liệu titanium oxide (TiO_2) được biết đến trong ứng dụng quang xúc tác bởi các tính chất đặc biệt về diện tích bề mặt, hấp thụ ánh sáng mặt trời và hiệu suất quang (tạo cặp điện tử - lỗ trống khi hấp thụ quang).

Khi TiO_2 hấp thụ ánh sáng từ ngoại ($\lambda < 385 \text{ nm}$), các điện tử, lỗ trống được sinh ra. Những điện tử và lỗ trống này di chuyển trên bề mặt tạo ra các phản ứng quang xúc tác khi chúng biến oxyzen và nước trong không khí thành các gốc hydroxyl hoạt tính (OH) và gốc ion peroxide (O_2^-), các gốc này oxy hóa và phân ly nhiều chất hữu cơ. Nhờ đó, nó có các ứng dụng diệt khuẩn, làm sạch không khí, tự làm sạch bề mặt, ...

Hầu hết quang xúc tác TiO_2 được chế tạo dưới dạng bột bằng các phương pháp lý hóa khác nhau. Tuy nhiên, ở dạng bột, một số nhược điểm biểu hiện

như sự di chuyển của các hạt TiO_2 lơ lửng khi quang xúc tác trong chất lỏng làm tăng sự kết dính của các hạt TiO_2 và khó di chuyển. Vì vậy, nghiên cứu màng TiO_2 đang được chú ý bằng các phương pháp như electron beam, ion beam (IBAD), phun xạ magnetron và MOCVD (metal organic chemical vapor deposition).

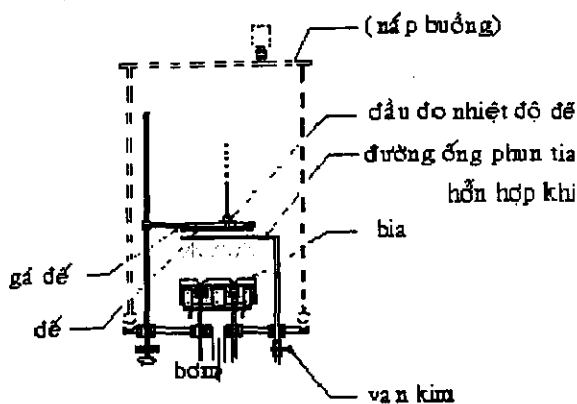
Tuy nhiên, ánh sáng từ ngoại chỉ là một phần nhỏ trong phổ mặt trời. Vì vậy, cần phát triển hướng nghiên cứu quang xúc tác với ánh sáng khả kiến. Bốn phương pháp chủ yếu để đạt được mục đích này là: pha tạp ion kim loại chuyển tiếp để tạo những trạng thái trung gian trong vùng cấm TiO_2 ; gắn kết chất nhạy quang như khối chất hữu cơ có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến; thành lập TiO_x (tức thành lập trạng thái vacancy oxygen định xứ trên mức 0,75 – 1,18 eV dưới vùng dẫn); và pha tạp anion (C, N, F, P hoặc S) để thay thế oxy trong tinh thể anatase TiO_2 . Ba phương pháp đầu đều không bền nhiệt, hoặc độ lặp lại quang xúc tác kém, hoặc tăng nồng độ tạp tái hợp. Trong phương pháp thứ tư, số hạt anion nitơ và lưu huỳnh^[5] có khả năng thành lập mức tạp mới gần vùng hóa trị. Pha tạp nitơ là hiệu dụng nhất, vì các trạng thái (N-2p) của chúng nằm trong vùng cấm, trên một ít trần vùng hóa trị của (O-2p) với năng lượng vùng cấm là 2,45 eV. Mặc dù pha tạp lưu huỳnh cũng có vùng cấm hẹp tương tự, nhưng khó đưa vào tinh thể TiO_2 vì bán kính ion của lưu huỳnh quá lớn. Các công trình [2][4][5] đã nhận được màng mỏng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ với vùng ánh sáng kích hoạt $\lambda < 520 \text{ nm}$; nó đã bao phủ vùng năng lượng bức xạ rộng lớn của ánh sáng huy nh quang trắng, ánh sáng nóng nhiệt, cũng như phổ ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên, chúng ta còn quá ít những thông tin về thực nghiệm trong lĩnh vực này, thậm chí các thông số chế tạo tối ưu như tỉ lệ pha tạp oxygen, nitrogen, mật độ dòng phóng điện, độ dày màng mỏng của các công trình trên còn mâu thuẫn lẫn nhau. Do vậy, công trình này cần tiến hành nghiên cứu cơ bản những vấn đề vừa nêu trên, trước khi nghiên cứu triển khai ứng dụng.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo màng $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$

Màng TiO_2 được chế tạo bằng hệ magnetron DC đặt trong buồng chân không hình trụ làm bằng hợp kim đường kính 300 mm và dài 500 mm. Chân không trong

buồng có thể đạt đến mức 10^{-4} mTorr nhờ hệ bơm khuếch tán dầu và bơm sơ cấp. 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

Màng được phủ trên đế thủy tinh, Bĩa làm bằng vật liệu Titanium, độ tinh khiết 99.99%, kích thước bĩa 80 x 80 x 6 mm.

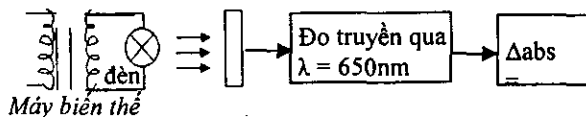
Khí làm việc là khí Argon (99.99%) và khí hoạt tính là khí oxygen và nitrogen (99.99%), chúng được trộn lẫn trong bình thép không rỉ theo tỉ lệ cho trước và được đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim.

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

Công suất phun xạ: 120 đến 240(W).

Tỉ lệ mole O₂/ Ar/N₂ là: 1; 2; 4; 8.

Đặc trưng màng.



Hình 2: Sơ đồ hệ đo quang xúc tác.

Hệ đo quang xúc tác được bố trí như hình 2, với đèn chiếu sáng là đèn huỳnh quang (đèn compact điện quang) công suất 9W. Methylene Blue hay MB (C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O = 373,5) là hóa phẩm sinh học hữu cơ màu lam, được sử dụng để xác định tính năng quang phân hủy của màng TiO₂. Đo truyền qua dùng máy SPECTROPHOTOMETER SP-300.

Đo truyền qua bằng hệ đo V - 530 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

Bề dày màng đo bằng Stylus DEKTAK 6M

Những kết quả và bàn luận.

Ảnh hưởng của áp suất chế tạo lên tính quang xúc tác được mô tả trên hình 3 và bảng 1.

Để tăng độ xốp ở bề mặt chúng tôi tăng áp suất ở những phút cuối trước khi kết thúc quá trình tạo màng.

Các màng được phủ lần lượt tại áp suất 9, 7.5, 6 mtorr trong 45 phút. Sau đó áp suất được tăng lên 13

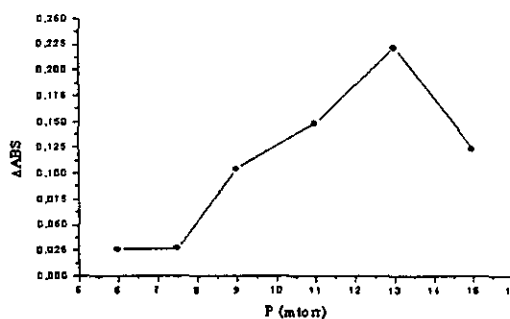
mtorr trong 15 và 30 phút trước khi kết thúc quá trình chế tạo màng. Kết quả quang xúc tác, phổ truyền qua và nhiễu xạ được cho bởi bảng 2 và hình 4,5.

Bảng 1: Ảnh hưởng của áp suất chế tạo

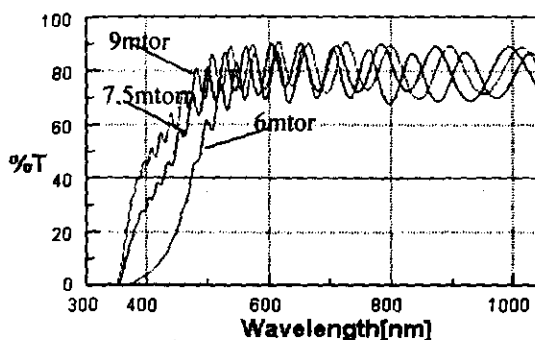
Áp suất (mtorr)	Δabs
6	0,026
7,5	0,027
9	0,104
11	0,147
13	0,221
15	0,123

P (mtorr)	Δabs khi không tăng	Δabs tăng ở 15 phút cuối	Δabs tăng ở 30 phút cuối	X-rays
9	0,1	0,1		A[101],[004],[103]
7,5	0,027	0,06		A[101],[004],[103]
6	0,026	0,055	0,0683	A[101],[004],[103]

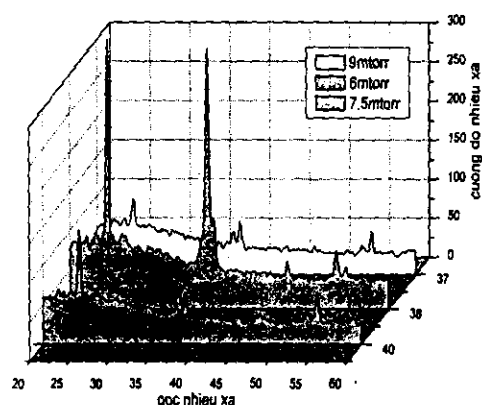
Bảng 2: Tính quang xúc tác khi tăng áp suất ở phút cuối



Hình 3: Ảnh hưởng của áp suất chế tạo lên tính quang xúc tác



Hình 4: phổ truyền qua khi tăng áp suất

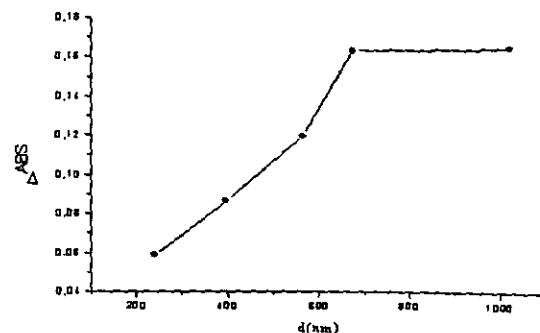


Hình 5: nhiễu xạ ở các áp suất khác nhau.

Trong bài báo này, khi khảo sát tính quang xúc tác chúng tôi thấy độ dày màng cũng ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác. Độ dày tối ưu chúng tôi tìm thấy để quang xúc tác lớn nhất ở khoảng 600 đến 700nm, tại độ dày này tính quang xúc tác trở nên bão hoà. Ảnh hưởng của độ dày màng lên tính quang xúc tác được cho bởi hình 6.

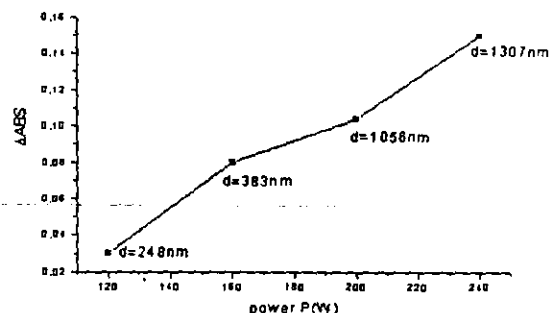
Bảng 3: ảnh hưởng của độ dày màng

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

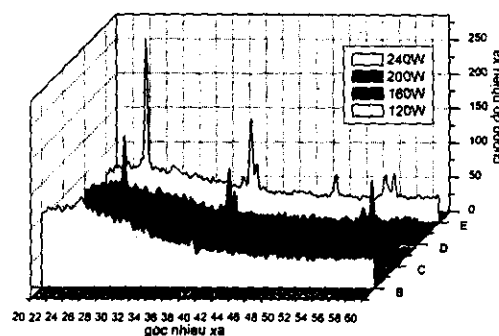


Hình 6: Ảnh hưởng của độ dày màng

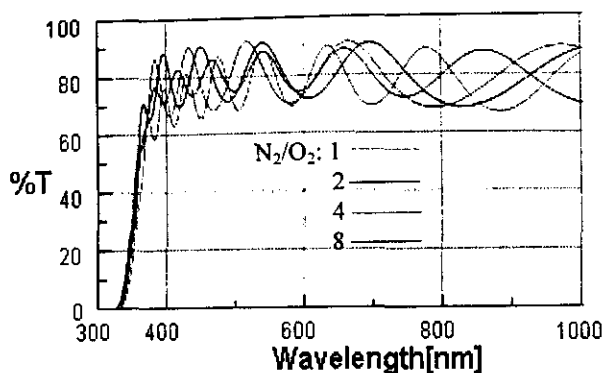
Ngoài ra, công suất phun xạ cũng ảnh hưởng lên tính quang xúc tác của màng TiO_2-xN_x như được mô tả trên hình 7, phổ nhiễu xạ được mô tả bởi hình 8.



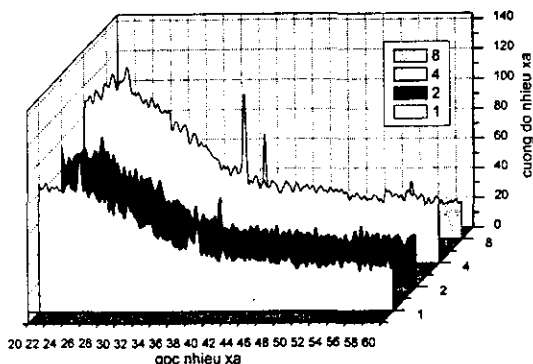
Hình 7: Ảnh hưởng của công suất phun xạ



Một yếu tố nữa cũng có ảnh hưởng đến tính quang xúc tác đó là tỷ lệ khí N_2/O_2 trong quá trình tạo màng được cho ở bảng 4. Phổ truyền qua và nhiễu xạ được mô tả trên hình 9 và hình 10.



Hình 9: Phổ truyền qua theo tỷ lệ khí N_2/O_2



Hình 10: Phổ nhiễu xạ ở những tỷ lệ N_2/O_2 khác nhau.

Bảng 4: Ảnh hưởng của N_2/O_2 lên tính quang xúc tác

Tỷ lệ N_2/O_2	Ứng suất (Gpa)	Δ_{abs}
1	-9,84	0,0538
2	-10,8	0.12
4	-11,08	0,092
8	-11,2	0.0283

Từ bảng trên ta thấy ứng suất nén tăng khi tăng tỷ lệ N_2/O_2 . Tuy nhiên khả năng quang xúc tác không tăng theo và đạt tối ưu ở một tỷ lệ nhất định.

KẾT LUẬN

Màng mỏng $TiO_{2-x}N_x$ có tính quang xúc tác với ánh sáng khả kiến tối ưu được chế tạo ở áp suất 13mtorr, công suất 240W, độ dày màng từ 600nm đến 700nm và

tỷ lệ khí $N_2/O_2 = 2 \rightarrow 4$.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Donald . L Smith, "Thin film deposition - principle and practice", Mc Graw - Hill, Inc, New York San Francisco Washington DC, 1995.
- [2]. Diana Mardare, G-I.Rusu, "The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films", Faculty of Physics, "ALI Cuza" University, Carol. Blvd, Iasi. R-6600, Romania, 2002, p210-214.
- [3]. Torbjorn Lindgren, Julius M. Mwabora, Esteban Avendano, Jacob Jossan Anders Hoel, Clases-Goran Grangvist, and Sten-Eric indquist, "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering", Department of Physical Chemistry, P.O.Box579, and Department of Materials Science, P.O.Box534, Uppsala University, SE-751 23 Uppsala, Sweden, and Department of Physics, University of Nairobi, P. O. Box30197, Nairobi, Kenya, 2003, p5709-5716.
- [4]. Hiroshi Iric, Yuka Watanake, and Kazuhito Hashimoto, "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_2-xN_x Powders", Phys. Chem. Japan, B2003,107, p5483-5486.
- [5]. Rynhei Nakamura, Tomoaki Tanaki, and Yoshihiro Nakato, "Machanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO_2 film Electrodes", Phys.Chem.Japan, B2004, 108, p10617-10620.
- [6]. Aditi R. Gandle, and Julio B. Fernandes, "A simple method to synthesize visible light active N-doped anatase (TiO_2) photocatalyst", Department of Chemistry, Goa University, Talegao Plateau, Goa 403206, India, 2005, p131-134