

## MÀNG QUANG XÚC TÁC $\text{TiO}_2$ CH T O B NG PH NG PHÁP PHÚN X PH N NG MAGNETRON DC

V Th H nh Thu<sup>(1)</sup>, Nguy n H u Chí<sup>(1)</sup>, Lê V n Hi u<sup>(1)</sup>, Hu nh Thành t<sup>(2)</sup>,  
Ph m Kim Ng c<sup>(1)</sup>

(1)Tr ng i h c Khoa h c T nhiên, HQG-HCM.

(2) HQG-HCM

(Bài nh n ngày 30 tháng 11 n m 2007, hoàn ch nh s a ch a ngày 26 tháng 02 n m 2008)

**TÓM T T:** Màng quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  c nghiên c u và ch t o b ng ph ng pháp phún x ph n ng magnetron DC không cân b ng trên th y tinh có c u trúc tinh th cao và đ n tích hi u đ ng l n, c bi t là t c c u trúc anatase nhi t t ng i th  $p T_s = 446 \text{ K}$ . Nh ng c tr ng v c u trúc, b m t, tính ch t quang c a màng c kh o sát b ng ph ng pháp nhi u x tia X, kính hi n vi l c phân t AFM và ph UV – vis. Tính quang xúc c a màng c ki m tra b ng kh n ng t ng tác v i dung d ch Methylene Blue (MB) d i ánh sáng t ngo i. K t qu là tìm c i u ki n t i u t o màng có tính quang xúc tác l n là: t l khí  $\text{O}_2$ :  $Ar = 0.06$ , công su t phún x  $P_s = 275 \text{ W}$ , kho ng cách bia  $h = 4 \text{ cm}$ , áp su t phún x  $p = 13 \text{ mtorr}$ , dày màng  $d = 660 \text{ nm}$  và nhi t  $T_s = 485 \text{ K}$ . Nh ng màng  $\text{TiO}_2$  này còn có th s d ng nhi u l n mà l ng ch t h u c Methylene Blue MB b phân hu h u nh không i.

### 1. GI I THI U

V n nghiên c u v t li u quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  c nhi u phòng thí nghi m trên th gi i quan tâm. Qua nghiên c u các tài li u cho th y các công trình nghiên c u t p trung v hai đ ng  $\text{TiO}_2$ : b t và màng<sup>[1,2]</sup>.

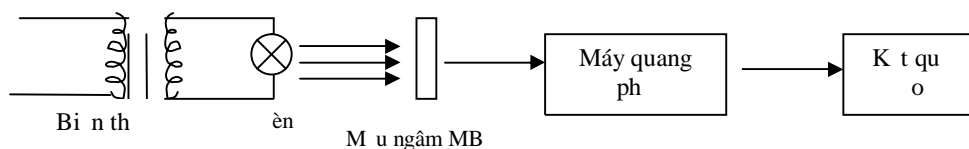
Trong s nh ng v t li u bán đ n, thì  $\text{TiO}_2$  ã thu hút r ng rãi s chú ý c a nhi u nhà khoa h c do kh n ng đ ng c a nó. Kh n ng ôxy hóa m ng c a l tr ng c s n sinh b i photon; tính tr hóa h c; và tính không c h i c a  $\text{TiO}_2$  ã làm cho nó tr thành v t li u quang xúc tác hàng u. Kh n ng ôxy hóa m nh c a  $\text{TiO}_2$  khi h p th ánh sáng có b c sóng  $\lambda < 387 \text{ nm}$  - nh ánh sáng m t tr i hay ánh sáng ền th y ngân. T quan i m đ ng, các nhà khoa h c ã t p trung nghiên c u ch y u trên 3 l nh v c: hi u ng kh mùi, hi u ng kh trùng và hi u ng t làm s ch v i đ ng b t và màng  $\text{TiO}_2$ <sup>[5,7]</sup>. Dù b t c đ ng nào, ho t ng quang xúc tác l n, ít nh t c ng c n 2 thông s liên quan: đ n tích ph n ng b m t ph i l n và v n t c tái h p c a electron  $e^-$  và l tr ng  $h^+$  ph i nh . ây là v n r ng l n c a các nhà hóa h c và v t lý<sup>[3,8]</sup>.

#### 1.1. H t o màng m ng $\text{TiO}_2$ <sup>[9,10]</sup>

H phún x ph n ng magnetron DC không cân b ng c b trí sao cho nam châm gi a có c ng không m nh kéo các ng s c t phát ra t các nam châm vòng ngoài. Thu n l i c a h là luôn b t nóng b i ion đ i s gia t c c a th n i  $V_f$  nên màng thu c có c u trúc tinh th s m trong quá trình ch t o.

H g m: v ngoài inox kích th c  $91 \times 91 \times 51 \text{ mm}^3$ , v trong  $81 \times 81 \times 41 \text{ mm}^3$ ; áo n c làm l nh bia b ng ng dày 3mm, ng kính 15 mm; t tr ng  $250 \div 350 \text{ Gauss}$  b ng nam châm v nh c u Ferit; bia Titanium (99,99%)  $80 \times 80 \times 6 \text{ mm}^3$ . Khí phún x là ( $\text{O}_2 + \text{Ar}$ ).

### 1.2.H o quang xúc tác MB <sup>[4,6]</sup>

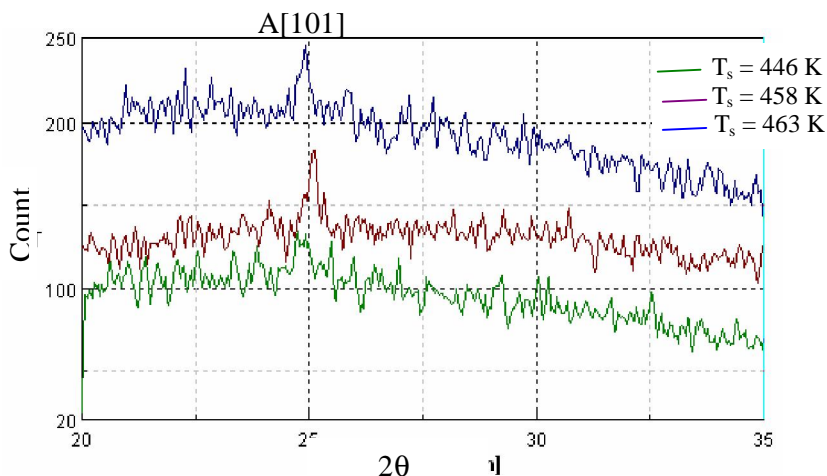


**Hình 1.** S b trí h o quang xúc tác

Màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> sau khi c t o ra, ngâm trong dung d ch MB n ng 1mM/l trong 1h. Sau 30 phút khô trong bóng t i, màng c chi u đ i ánh sáng UV c a èn cao áp th y ngân có công su t hi u đ ng 50W. So sánh truy n qua c a màng tr c (T<sub>i</sub>) và sau khi chi u sáng (T<sub>f</sub>) ta c l ng MB b phân h y:  $\Delta_{ABS} = \ln \frac{T_i}{T_f}$ . Sai s c a phép o  $\Delta X = 0.008$ .

### 2.K T QU VÀ BI NLU N

Trong ph n nghiên c u này, trên h phún x magnetron không cân b ng chúng tôi ã t o c nh ng màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> có c u trúc tinh th anatase khá s m, nhi t nh h n 473 K (hình 2). ây là u i m l n nh t c a h phún x không cân b ng, vì có th t o màng trên thu tinh thông th ng và không c n nhi t sau khi ch t o.



**Hình 2.** Ph nh i u x tia X c a màng TiO<sub>2</sub> v i nh anatase [101] nhi t ch t o th p.

Qua kh o sát nhi u màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> v i nh ng i u ki n khác nhau v t l khí (mol O<sub>2</sub>/Ar), dòng phún x I<sub>p</sub>, kho ng cách bia h, áp su t phún x p. Chúng tôi th y r ng khi thay i các i u ki n t o màng này thì làm b c tính th và di n tích b m t hi u đ ng c ng b và nh h ng n tính quang xúc tác c a màng.

#### 2.1.Kh o sát theo t l mol O<sub>2</sub>/Ar

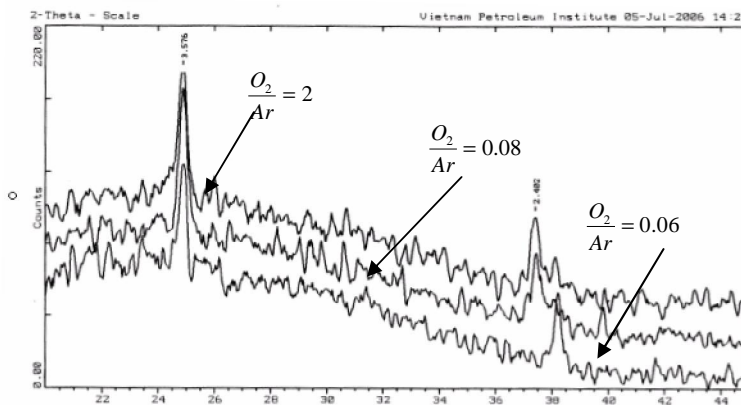
Các nghiên c u trên th gi i v ã tìm ra nh ng t l khí phún x O<sub>2</sub>/Ar t i u cho màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> nh 2/1; 0,08 và 0,06. Và chúng tôi mu n th nghi m các t l này trên h

phún xạ tia X để thí nghiệm cá nhân, kết quả cho thấy ở 0,06 thì màng có tính quang xúc tác tốt nhất.

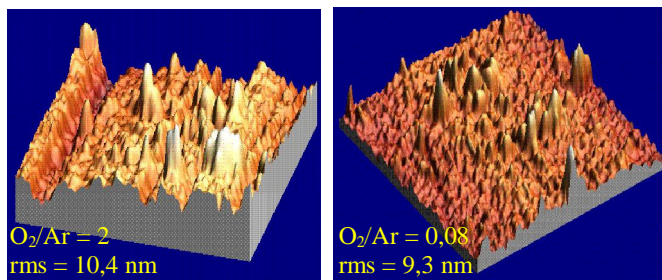
**Bảng 1.** Màng TiO<sub>2</sub> chế tạo với các thông số: I<sub>p</sub>=0.5A, t = 60 phút, p= 13mtorr, h=4cm; lần lượt thay đổi tỉ lệ khí O<sub>2</sub>/Ar: 0.06; 0.08; 2.

O <sub>2</sub> /Ar	d(nm)	n	σ <sub>f</sub> (Gpa)	(hkl)	D(A <sup>0</sup> )	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, bề tính thể và tính quang xúc tác cao nhất ở tỉ lệ khí O<sub>2</sub>/Ar là 0,06; tính quang xúc tác thấp nhất ở tỉ lệ 0,08 (nhưng bề tính thể cao nhất ở O<sub>2</sub>/Ar là 2). Điều này cho thấy rằng tính quang xúc tác không chỉ phụ thuộc vào bề tính thể mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác, đó là di tích hiđrô trong màng (hay gồ ghề trung bình). Rõ ràng di tích hiđrô trong màng ở tỉ lệ 0,08 thấp nhất (hình 4)



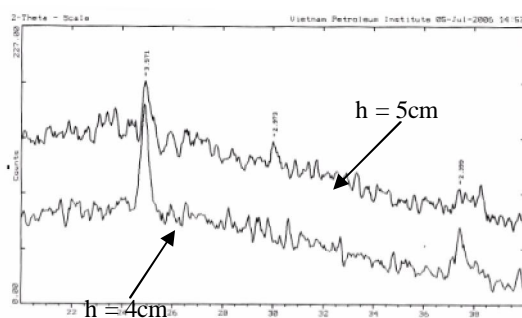
**Hình 3.** Ph nhiễu xạ tia X của màng TiO<sub>2</sub> với các điều kiện phún xạ trong bảng 1.



**Hình 4.** Ảnh AFM của 2 t lệ khí với rms là giá trị trung bình

### 2.2. Khảo sát theo bề mặt tinh thể

Giới thiệu các thông số, mu n t ng b c tinh th , ngoài vị c t ng dòng phún x ta có th gi dòng phún x c nh và h kho ng cách bia . i u này c minh h a b i hình 5.



**Hình 5.** Ph n h i u x tia X c a 2 m u có h = 5cm và h = 4cm

h = 4 cm, quăng ng n c a h t phún x ng n, các ion c gia t c b i th n i  $V_f$  l n nên các h t phún x l ng ng trên v i n g l ng cao h n h = 5 cm. Vì v y màng có b c tinh th cao h n.

h = 4 cm,  $I_p$  thích h p l n nh t là 0,6 A. N u  $I_p$  cao h n 0,6 A thì b b n phá b i các h t có n g l ng l n làm màng b nhi m b n.

N u h = 5 cm, mu n có b c tinh th t ng ng v i h = 4cm òi h i ph i có dòng phún x l n n m t m c cho phép (kho ng 0,8A – 0,9 A). Tuy nhiên, kh n ng này ch c th c h i n khi bia c gi i nhi t t t.

N u h kho ng cách bia h xu ng th p (h < 4 cm) ò màng b nhi m b n.

N u t ng kho ng cách bia h l n h n (h > 5 cm) ò màng có b c tinh th th p (có th vô nh hình).

C hai i u này u d n n tính quang xúc tác kém.

### 2.3. Khảo sát theo diện tích hiệu dụng

Diện tích hiệu dụng là m t trong nh ng yêu c u quan tr ng nh t trong vị c ch t o màng quang xúc tác  $TiO_2$ . Diện tích hiệu dụng này có liên quan n b c tinh th và các thông s nh

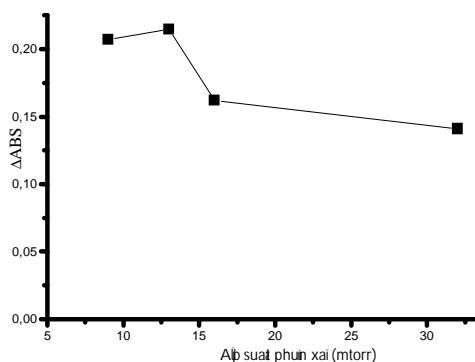
đày, áp su t, t lệ khí... Khi áp su t p càng l n, n ng l ng l ng ng c a các h t trên càng gi m (do b va ch m nhi u l n trong quá trình n ). M c khác, khi áp su t p t ng, th n i  $V_f$  gi m, b c tinh th c a màng gi m.

Theo b ng 2 và hình 7 th y r ng khi p càng t ng, dày và b c tinh th càng gi m, nh ng l ng MB b phân h y cao nh t áp su t p = 13 mtorr. i u này cho th y r ng tính quang xúc tác không ch ph thu c vào b c tinh th mà còn ph thu c vào di n tích hi u đ ng b m t (gh gh trung bình).

áp su t p = 9 mtorr m c dù màng có b c tinh th (D = 29 nm) cao h n áp su t p = 13 mtorr (D = 24,7 nm) nh ng di n tích hi u đ ng kém h n (c u trúc vùng l trong gi n Thornton).

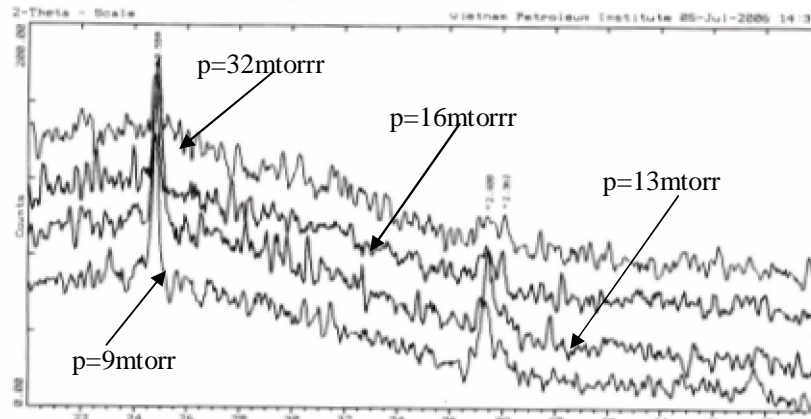
**B ng 2.** h = 4 cm, O<sub>2</sub>/Ar = 0.08, t=60 phút, I<sub>p</sub>=0.5A

p(mtorr)	d(nm)	T <sub>s</sub> (°C)	σ <sub>i</sub> (Gpa)	(*)ΔABS	(hkl)	D(A°)
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.** L ng MB b phân h y theo áp su t phun x .

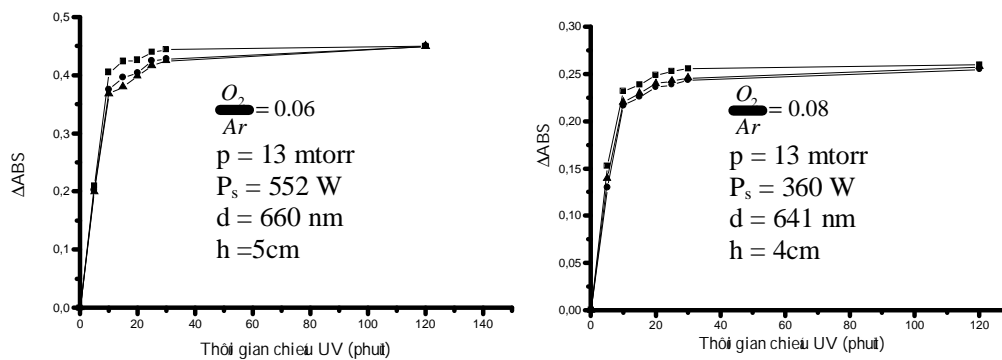
áp su t p > 13 mtorr, m c dù màng có di n tích hi u đ ng cao nh ng b c tinh th l i th p nên tính quang xúc tác th p h n áp su t p = 13 mtorr. Nh v y, áp su t p = 13 mtorr màng có tính quang xúc tác t t nh t (v a có b c tinh th cao v a có di n tích hi u đ ng l n).



Hình 7. Ph nhiễu xạ tia X của màng TiO<sub>2</sub> ở các áp suất khác nhau

#### 2.4. Khả năng tái sử dụng

Khi khảo sát tính quang xúc tác của nhũ tương, chúng tôi thử nghiệm MB bị phân hủy liên tục và các lần sau gần bằng nhau. Điều này chứng minh rằng hình 8



Hình 8. Khả năng MB bị phân hủy 3 lần thí nghiệm.

Thí nghiệm 8 cho thấy màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> có khả năng tái sử dụng liên tục. Về mặt kinh tế và thực tiễn, đây là một ưu điểm vượt trội so với bột quang xúc tác TiO<sub>2</sub> trong việc sử dụng hệ thống xử lý nước ô nhiễm và lâu dài.

### 3. KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Những kết quả nghiên cứu và bàn luận trên chứng tỏ rằng, màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> có thể chế tạo bằng phương pháp phun áp suất DC trên hệ magnetron không cân bằng sử dụng màng cố cấu trúc tinh thể anatase đơn (T<sub>s</sub> = 446 K) và điện tích hiệu dụng liên tục.

Có tính quang xúc tác tốt, màng TiO<sub>2</sub> có các thông số: O<sub>2</sub>/Ar = 0,06; P<sub>s</sub> = 275 W, h = 4cm; p = 13 mtorr; t = 60 phút; T = 488 K. Trong đó có thể tăng I<sub>p</sub> = 0,8A - 0,9 A và h = 5cm nếu cần các giá trị tốt.

Tuy có thể tái sử dụng nhiều lần nhưng hiệu suất 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  $\text{TiO}_2$  (bằng cách pha tạp kim loại,  $\text{N}_2$ ...) thì sẽ mở rộng phạm vi ứng dụng trong thực tiễn.

## PHOTOCATALYTIC $\text{TiO}_2$ THIN FILMS FABRICATED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

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

(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  $\text{TiO}_2$  thin films were tested with the degradation methylene blue MB under UV light irradiation. The best fabricated photocatalytic  $\text{TiO}_2$  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:**  $\text{TiO}_2$  thin film, photocatalytic.

## TÀI LI U THAM KH O

- [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  $\text{TiO}_2$  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. Bahnemann, *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