

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ HẤP PHỤ SnO_2 ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA MÀNG NANO TINH THỂ TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN NHIỆT PHÂN

TRẦN KIM CƯỜNG, PHẠM VĂN NHỎ

I. MỞ ĐẦU

Nano TiO_2 là vật liệu đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là lĩnh vực môi trường, quang điện tử và pin chuyển đổi năng lượng mặt trời. Tuy nhiên, TiO_2 là vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng, nó chỉ bị kích thích bởi bức xạ tử ngoại (UV) có bước sóng nhỏ hơn 380 nm. Đặc điểm này đã hạn chế nhiều khả năng ứng dụng của vật liệu vào thực tiễn.

Để nâng cao giá trị sử dụng và phẩm chất của TiO_2 đã có hàng loạt giải pháp được nghiên cứu áp dụng. Thí dụ như pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp [1], chế tạo màng đa hợp hai lớp ZnO/TiO_2 pha tạp Al [2], pha tạp carbon [3]... Đặc biệt bằng việc phủ một lớp đơn phân tử chất màu lên các hạt nano TiO_2 , Grätzel đã chế tạo thành công pin mặt trời hoạt động ở vùng ánh sáng khả kiến [4], hoặc là pha tạp nitrogen vào TiO_2 có tác dụng tăng cường hiệu suất của quá trình phân hủy các chất độc hại theo cơ chế quang xúc tác [5].

Trong công trình này, chúng tôi quan tâm đến khía cạnh quang dẫn của vật liệu nano TiO_2 . Vấn đề là ở chỗ khi hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda < 380$ nm tương ứng với năng lượng vùng cấm $E_g = 3,2$ eV thì điện tử sẽ nhảy từ vùng cấm lên trên vùng dẫn, trở thành các điện tử tự do. Đây là điều kiện cần có đối với một vật dẫn điện. Tuy nhiên trong hệ vật liệu nano TiO_2 các phép đo cho thấy điện trở của mẫu vẫn ở vào bậc của chất điện môi. Nếu bằng cách nào đó làm cho hệ trở nên dẫn điện khi chiếu sáng thì cường độ dòng điện sẽ phụ thuộc vào nồng độ quang điện tử ở vùng dẫn, tức là phụ thuộc vào cường độ bức xạ tử ngoại. Nói một cách khác, ta sẽ có một hệ vật liệu hoạt động theo cơ chế cảm biến tia tử ngoại. Điều này mở ra một lĩnh vực ứng dụng mới đối với vật liệu nano TiO_2 . Việc làm cho nano TiO_2 trở thành vật liệu quang dẫn được chúng tôi thực hiện bằng cách phủ trên bề mặt các hạt nano tinh thể TiO_2 một vật liệu có độ dẫn cao là SnO_2 .

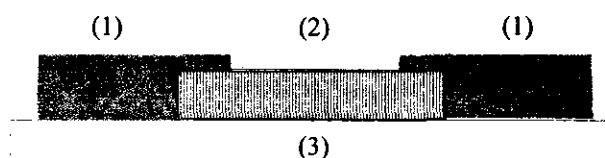
II. THỰC NGHIỆM

Màng nano tinh thể TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân. Vật liệu ban đầu là muối TiCl_4 (99% – MECK) được pha loãng đến nồng độ 0,1 M. Ông phun dung dịch được làm bằng thủy tinh. Dung dịch được phun bằng không khí nén ở áp suất trong khoảng 0,5 – 1,5 at lên trên đế thủy tinh dày 1,2 mm đã nung nóng sẵn ở nhiệt độ 450°C. Thành phần pha, cấu trúc của các màng nano TiO_2 đã chế tạo được khảo sát bằng phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái học bề mặt màng đánh giá qua ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM).

Quá trình phủ SnO_2 được thực hiện bằng cách nhúng màng nano TiO_2 trong dung dịch $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% – Trung Quốc) nồng độ 0,8 M trong thời gian 20 giờ. Sau đó để khô tự nhiên trong không khí rồi được ủ ở các nhiệt độ từ 325°C đến 425°C.

Để xác định các đặc trưng quang điện, màng nano TiO_2 được chế tạo dưới dạng quang trở (hình 1). Kích thước quang trở là 7×15 mm. Khoảng cách giữa hai điện cực dẫn ~ 3 mm. Điện

cực dẫn được chế tạo từ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bằng phương pháp phun nhiệt phân. Điện trở của điện cực dẫn khoảng $10^{-4} \Omega\text{m}$. Các đặc trưng quang điện của quang được xác định bằng các phép đo điện trở tối (R_t) và điện trở của màng khi chiếu sáng (R_s). Độ nhạy quang trở được đánh giá bằng tỉ số R_t/R_s . Phổ quang trở là tỉ số R_t/R_s của quang trở theo bước sóng ánh sáng rọi vào mẫu, được đo qua quang phổ kế đơn sắc (CARL ZEISS-JENA). Bức xạ kích thích mẫu dùng ánh sáng của đèn halogen 12 V – 50 W.

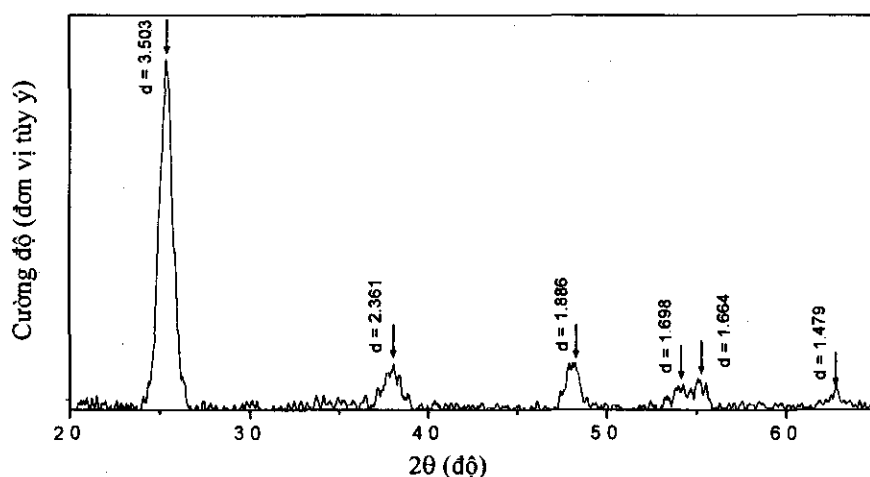


Hình 1. Cấu trúc của quang trở : (1) Điện cực $\text{SnO}_2\text{:F}$, (2) Màng nano TiO_2 , (3) Đế thủy tinh

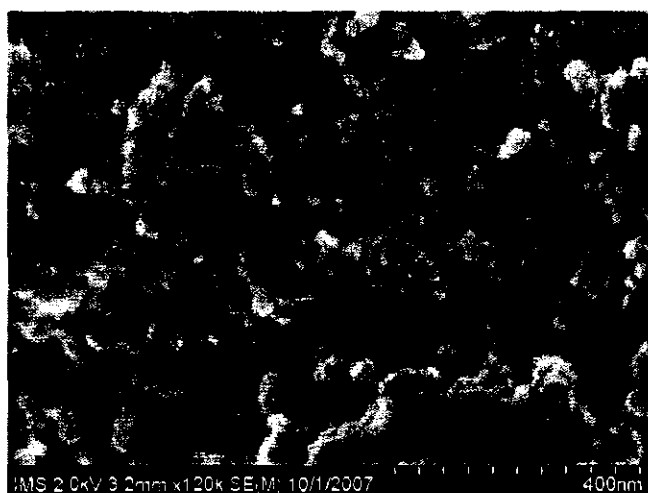
III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

Giản đồ XRD của màng nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân dung dịch TiCl_4 trên hình 2 cho thấy màng hình thành có cấu trúc nano tinh thể anatase đơn pha với các đỉnh đặc trưng ở 2θ khoảng 25.4° , 38.8° , 48.0° , và 55.0° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (101), (112), (200) và (211). Kích thước hạt trung bình tính theo công thức Scherrer là $\sim 8 \text{ nm}$. Giản đồ XRD cũng cho thấy màng chế tạo bằng phương pháp của chúng tôi có tính tinh thể cao với mặt ưu tiên (101) tương ứng với cực đại nhiễu xạ ở góc $2\theta \sim 25.4^\circ$.

Ảnh SEM của màng nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân dung dịch TiCl_4 trên hình 3 cho thấy màng hình thành có cấu trúc xốp. Do đó có thể thực hiện việc phủ SnO_2 lên bề mặt các hạt nano TiO_2 bằng phương pháp nhúng màng nano TiO_2 vào dung dịch SnCl_4 và ủ nhiệt.



Hình 2. Giản đồ XRD của màng nano TiO_2 chế tạo ở nhiệt độ 450°C



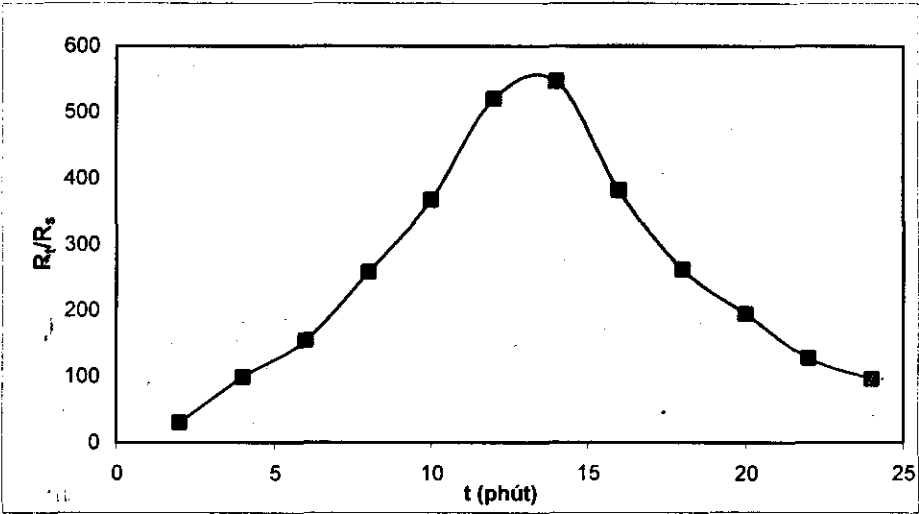
Hình 3. Ảnh SEM của màng nano TiO_2 chế tạo ở nhiệt độ 450°C

Bảng 1. Giá trị của tỉ số R_t/R_s của màng nano TiO_2 phụ thuộc vào thời gian và nhiệt độ ủ sau khi ngâm dung dịch SnCl_4 .

Thời gian ủ (phút)	Tỉ số (R_t/R_s) ở các nhiệt độ ủ				
	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C
2	20	30	107	248	122
4	78	99	133	267	218
6	138	154	169	327	265
8	183	258	207	354	140
10	212	367	267	274	87
12	246	520	392	98	17
14	290	547	286	21	7
16	328	382	218	7	4
18	309	262	190	3	2
20	247	195	147	2	1,5
22	200	127	108	1,5	1,2
24	150	96	86	1,3	1,1

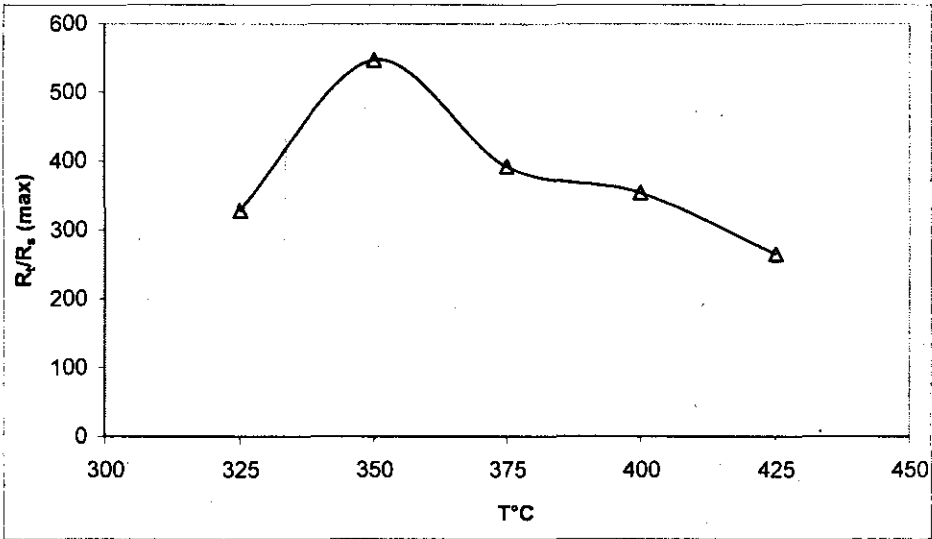
Các kết quả xác định ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ lên độ nhạy quang trở của các màng đã chế tạo được trình bày trong bảng 1. Màng nano TiO_2 sau khi ngâm dung dịch SnCl_4 và ủ nhiệt đã trở nên dẫn điện khi được chiếu sáng kích thích. Điện trở tối, điện trở sáng và tỉ số R_t/R_s ,

của các màng thu được phụ thuộc mạnh vào thời gian và nhiệt độ ủ. Ở mỗi nhiệt độ ủ xác định, tỉ số R_f/R_s tăng theo thời gian ủ, đạt cực đại và sau đó giảm xuống (hình 4). Sự phụ thuộc của tỉ số R_f/R_s vào nhiệt độ ủ cũng có giá trị cực đại như biểu diễn ở hình 5.



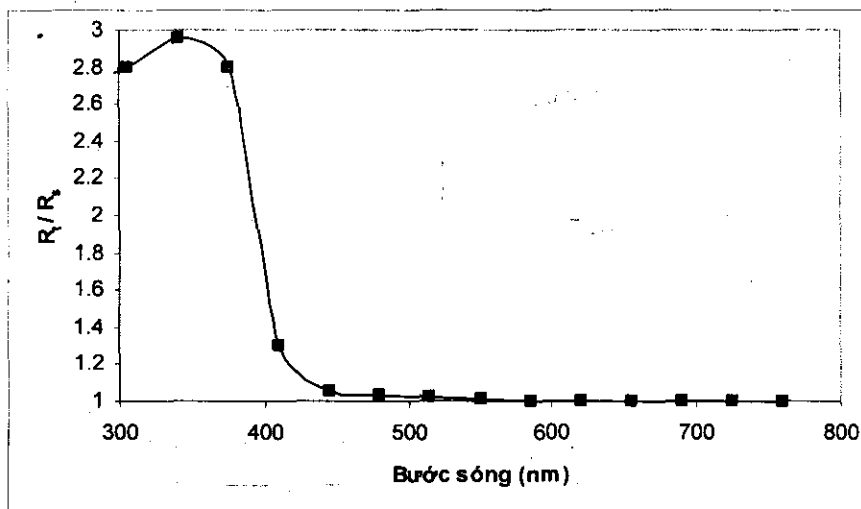
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian ủ lên độ nhạy quang của màng nano TiO_2 sau khi tẩm dung dịch SnCl_4 và ủ ở nhiệt độ 350°C .

Giá trị tối ưu cho quá trình ủ nhiệt màng nano TiO_2 tẩm SnCl_4 để đạt được hiệu ứng quang dẫn cực đại là: Nhiệt độ ủ 350°C . Thời gian ủ là 14 phút.



Hình 5. Sự phụ thuộc của các cực đại độ nhạy quang vào nhiệt độ ủ của các mẫu màng TiO_2 sau khi tẩm dung dịch SnCl_4 và ủ nhiệt

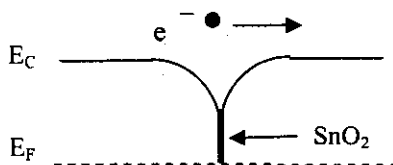
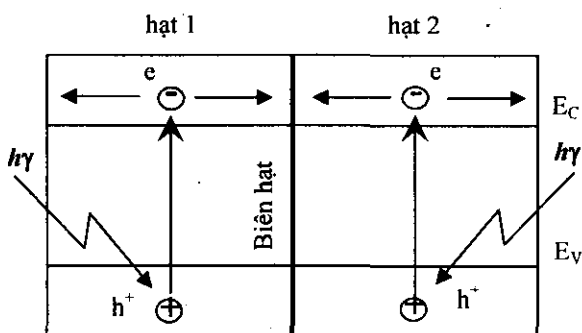
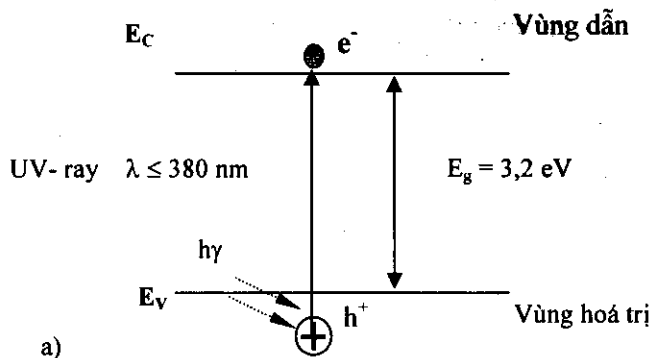
Các kết quả thực nghiệm đo phổ nhạy quang của các màng quang trở cho thấy chúng chỉ nhạy với bức xạ UV. Hình 6 biểu diễn phổ quang trở của mẫu tiêu biểu ở nhiệt độ 350°C đối với mẫu có độ nhạy quang trở cao nhất.



Hình 6. Phổ nhạy quang của màng quang trở ở nhiệt độ 350°C

IV. THẢO LUẬN

TiO₂ là bán dẫn vùng cấm rộng (3,2 eV), vì vậy ở điều kiện bình thường hầu như không có hạt tải tự do trong vùng dẫn. Giảm độ chuyển mức năng lượng của TiO₂ khi được chiếu sáng bằng bức xạ UV biểu diễn trên hình 7a. Màng vật liệu vẫn không dẫn điện mặc dù đã có các electron trên vùng dẫn. Điều này là do trong hệ vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng với cấu trúc hạt nano có khuynh hướng tạo ra rào thế cao trên biên hạt, ngăn cản sự dịch chuyển của các electron được kích thích giữa các hạt. Vì vậy không có dòng quang điện qua mẫu dưới tác dụng của điện trường ngoài (hình 7b). Các kết quả đã công bố cho thấy phương pháp nhiệt phân chế tạo màng từ hỗn hợp dung dịch các muối TiCl₄ và SnCl₄ [8], hay bằng phương pháp nhiệt phân xen kẽ từ các dung dịch muối thành phần [9] đều hình thành màng với hai pha TiO₂ và SnO₂ độc lập, không tồn tại pha oxyt ba thành phần dạng Ti – Sn – O. SnO₂ là vật liệu được sử dụng để chế tạo điện cực cho các linh kiện quang điện. Đây là bán dẫn suy biến loại n với độ dẫn rất cao. TiO₂ cũng là bán dẫn loại n nên khi SnO₂ hình thành trên bề mặt của các hạt nano, nó làm giảm rào thế trên biên hạt. Vì vậy các electron được kích thích trong TiO₂ dễ dàng dịch chuyển giữa các hạt tạo thành dòng quang điện dưới tác dụng của điện trường ngoài (hình 7c). Như vậy sự xuất hiện hiệu ứng quang dẫn của màng nano TiO₂ liên quan đến tính chất của lớp SnO₂ được tạo thành từ kết quả nhiệt hợp chất SnCl₄ hấp phụ trên bề mặt các hạt nano TiO₂. Các công trình chế tạo SnO₂ từ SnCl₄ bằng phương pháp phun nhiệt phân cho thấy điện trở của SnO₂ phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian chế tạo [10] giống như đã nhận được đối với hiệu ứng quang dẫn của công trình này. Hiệu ứng quang dẫn được tạo thành từ các điện tử được kích thích của vật liệu TiO₂, vì vậy hiệu ứng quang dẫn chỉ xảy ra với ánh sáng tử ngoại như đã thấy từ kết quả thực nghiệm.



Hình 7. Mô hình cơ chế quang dẫn của màng nano TiO_2

V. KẾT LUẬN

Bằng cách tẩm màng nano TiO_2 trong dung dịch SnCl_4 và ủ ở nhiệt độ và thời gian thích hợp, đã tạo được màng nano TiO_2 có tính quang dẫn mạnh đối với tia tử ngoại.

Cơ chế của hiện tượng này là do lớp SnO_2 được hình thành từ SnCl_4 hấp phụ trên bề mặt các hạt nano TiO_2 đã làm giảm rào thế biên hạt. Nhờ vậy các điện tử được kích thích có thể dịch chuyển giữa các hạt nano TiO_2 và làm xuất hiện quá trình quang dẫn trong màng.

Kết quả này có thể ứng dụng để phát triển hướng nghiên cứu nâng cao độ nhạy quang của vật liệu nano TiO_2 bằng phương pháp tâm và nhiệt phân, mở rộng khả năng ứng dụng của nó trong các lĩnh vực môi trường, quang xúc tác và pin mặt trời chuyển đổi năng lượng.

Với phương pháp chế tạo đơn giản từ các vật liệu thông dụng và rẻ tiền, có thể ứng dụng để chế tạo các sensor quang điện ở qui mô công nghiệp với giá thành hạ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. I. Shah, W. Li, C. P. Huang, O. Jung, and C. Ni - Study of Nd^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , and Fe^{3+} dopant effect on photoreactivity of TiO_2 nanoparticles, PNAS **99** (2) (2002) 6482-6486.
2. W. P. Tai, J. G. Kim, et al. - Humidity sensitive properties of nanostructured Al-doped $\text{ZnO} : \text{TiO}_2$ thin films, Sensors and Actuators B chemical **96** (3) (2003) 477-481.
3. Cristina S. Enache, Joop Schoonman, and Roel van de Krol - Properties of Carbon-doped TiO_2 (Anatase) Photo-Electrodes, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **885E** © (2006) Materials Research Society, 0885-A10-11.1.
4. Grätzel M. - Solar Energy Conversion By Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, Inorganic Chemistry **44** (2005) 6841-6851.
5. H. Chen, A. Nambu, W. Wen, J. Graciani, Z. Zhong, J.C. Hanson, E. Fujita, J.A. Rodriguez - Surface studies of nitrogen implanted TiO_2 , J. Phys. Chem. C **111** (2007) 1366.
6. R. Asahi and Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman - Electronic and optical properties of anatase TiO_2 , Phys. Rev. **61** (11) (2000) 7459-7465.
7. Hazama-cho, Hachioji-shi - Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Technical News, Tokyo 193-8533, Japan **62** (1) (2004) 1456.
8. Pham Van Nho, Tran Kim cuong, Ivan Davoli, Massimiliano Lucci - Effect of SnO_2 :F doping on Photoelectric Properties of nano TiO_2 Films, Proceeding of Fruntiers of Basic Science, Osaka University Press, 2005, pp. 337-338.
9. Pham Van Nho, Tran Kim Cuong - Enhanced UV Detecting properties of Nano TiO_2 , J. Sci. Math.-Phys. XXII (2AP) (2006), Vietnam National University, Hanoi, ISSN 0866-8612, pp. 119-122.
10. M. Soliman et al. - Effect of fluorine doping and spraying technique on the properties of tin oxide films, Renewable Energy **23** (2001) 463-470.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF SnO_2 ADSORPTION ON THE CHARACTERISTICS OF TiO_2 NANO CRYSTALLINE FILMS PREPARED BY USING A SPRAY PYROLYSIS

The TiO_2 nanocrystalline films were prepared by using a spray pyrolysis on the glass substrates preheated at temperature of 450°C from TiCl_4 solutions. The phase composition and grain size of the obtained films were examined by XRD, and surface morphology - by SEM.

After that prepared films were soaked in the SnCl_4 solutions for 20 hours and followed annealing in order to form a SnO_2 layer on the surfaces of TiO_2 nano particles. The photoconductivity characteristics of as-prepared TiO_2 films were examined by measuring photoresistance under illumination of the halogen lamps. It was found that, photoconductivity of the TiO_2 film strongly depend on the annealing conditions, especially on the temperature and periods of time. Our obtained results were discussed and their application was also proposed.

Đại chi:

Nhận bài ngày 22 tháng 1 năm 2011

Trần Kim Cương, Trường Đại học Đà Lạt.

Trần Văn Nho, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.