

L u l i thông tin c n thi t:

1. a ch t i:



2. Di n àn trao i: www.myyagy.com/mientay

3. Liên h v i ng i qu n lí trang web:

Yahoo: thanhlam1910_2006@yahoo.com

Gmail: frbwrthes@gmail.com

ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN
KHOA VẬT LÝ
Bộ Môn VẬT LÝ ỨNG DỤNG

BÀI BÁO CÁO

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO
MÀNG MỎNG QUANG XÚC TÁC TiO_2
BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ
MAGNETRON DC KHÔNG CÂN BẰNG**

GVHD: TS. Lê Trần
HVTH: Nguyễn Đăng Khoa

Tp.HCM Tháng 5/2010

MỤC LỤC

I - TỔNG QUAN VỀ MÀNG TiO_2	2
I.1. Giới thiệu.....	2
I.2. Cấu trúc tinh thể.....	2
I.3. Tính chất màng.....	2
I.3.1 Độ dày của màng.....	2
I.3.2 Ứng suất của màng.....	2
I.3.3 Độ bám dính của màng	3
II - TÍNH NĂNG QUANG XÚC TÁC	3
II.1. Cơ chế quang phân hủy hợp chất hữu cơ	3
II.2. Cơ chế quang siêu dính ướt nước	4
II.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính năng quang xúc tác.....	4
II.4. Hệ xác định tính năng quang phân hủy hợp chất hữu cơ	5
II.5. Hệ xác định tính năng quang siêu dính ướt nước	5
III - CÁC THÔNG SỐ CHẾ TẠO MÀNG TiO_2	6
III.1. Tỷ lệ khí O_2 : Ar khác nhau.....	6
III.2. Áp suất hỗn hợp khí khác nhau	7
III.3. Dòng phun xạ khác nhau	8
III.4. Khoảng cách bia đế khác nhau	9
III.5. Độ dày màng khác nhau	10
III.6. Bản chất đế khác nhau.....	11
III.7. Xử lý nhiệt.....	11
IV - XÉT NGHIỆM	12
IV.1. Xét nghiệm tính năng quang phân hủy hợp chất hữu cơ.....	12
IV.2. Xét nghiệm tính năng quang siêu dính ướt nước	13
IV.3. Xét nghiệm độ bám dính của màng.....	13
IV.4. Xét nghiệm khả năng tái sử dụng của màng	13
V - KẾT LUẬN - ỨNG DỤNG VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN	14

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I - TỔNG QUAN VỀ MÀNG TiO₂

I.1. Giới thiệu

Màng Titanium dioxide TiO₂ được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật như kính lọc, pin mặt trời, kính chống phản xạ, ... Trong thời gian gần đây TiO₂ được phủ lên bề mặt các vật liệu để diệt khuẩn, lọc không khí, chống rêu ... cũng như giúp bề mặt vật liệu có khả năng tự làm sạch, chống sương bám, nước đọng, ...

Liên kết TiO₂ là liên kết ion, liên kết xuất hiện giữa các ion trái dấu thông qua lực hút tĩnh điện. Khi tạo thành tinh thể, mỗi nguyên tử Ti nhường 4 điện tử trở thành cation Ti⁴⁺ (có cấu hình điện tử là 3s² 3p⁶), mỗi nguyên tử O nhận 2 điện tử trở thành anion O²⁻ (có cấu hình điện tử là 2s² 2p⁶). Trong tinh thể Cation Ti⁴⁺ không có điện tử nào ở phân lớp 4s tạo thành vùng 4s không chứa điện tử nào, còn Anion O²⁻ có đủ 6 điện tử ở phân lớp 2p tạo thành vùng 2p đầy điện tử. Khoảng cách giữa vùng 4s và vùng 2p lớn hơn 3 eV.

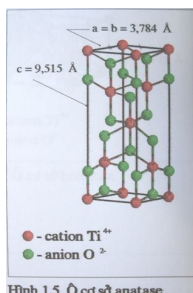
Với độ rộng vùng cấm lớn hơn 3 eV của TiO₂, nó được xếp vào loại chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn và sử dụng lý thuyết bán dẫn để lập luận tính chất hấp thụ quang học. Khi năng lượng photon chiếu tới màng TiO₂ lớn hơn hoặc bằng 3 eV, chuyển mức cơ bản xảy ra là chuyển mức xiên, mức Fermi trong tinh thể TiO₂ nằm chính giữa vùng cấm.

I.2. Cấu trúc tinh thể

Mạng tinh thể TiO₂ có 3 cấu trúc riêng tuân theo kiểu mạng tinh thể của hợp chất hóa học AB₂, số nguyên tử O gấp đôi số nguyên tử Ti, bao quanh mỗi cation Ti⁴⁺ có 6 anion O²⁻ trong khi bao quanh mỗi anion O²⁻ chỉ có 3 cation Ti⁴⁺. Ngoài ra màng TiO₂ còn có cấu trúc vô định hình có chiết suất nhỏ nhất so với cấu trúc đa tinh thể vì mật độ khối lượng thấp nhất.

Cấu trúc anatase

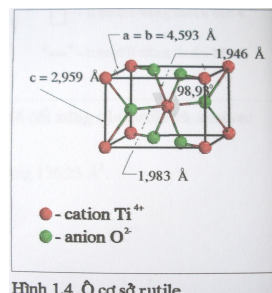
Mạng tinh thể tứ phương thể tâm, thể tích ô cơ sở là 136,25 Å³ chứa 4 nguyên tử Ti và 8 nguyên tử O, mật độ hạt $\rho = 3,895 \text{ g/cm}^3$, bề rộng vùng cấm 3,2 eV



Hình 1.5 Ô cơ sở anatase

Cấu trúc rutile

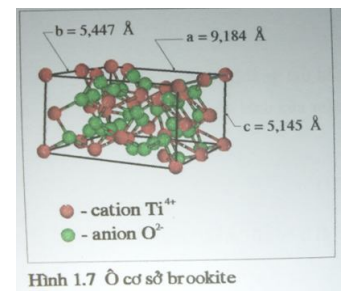
Mạng tinh thể tứ phương thể tâm, thể tích ô cơ sở là 62,07 Å³ chứa 2 nguyên tử Ti và 4 nguyên tử O, mật độ hạt $\rho = 4,274 \text{ g/cm}^3$, bề rộng vùng cấm 3,1 eV



Hình 1.4 Ô cơ sở rutile

Cấu trúc brookite

Mạng tinh thể trực thoi, thể tích ô cơ sở là 257,28 Å³ chứa 8 nguyên tử Ti và 16 nguyên tử O, mật độ hạt $\rho = 4,123 \text{ g/cm}^3$, bề rộng vùng cấm 3,1 eV



Hình 1.7 Ô cơ sở brookite

I.3. Tính chất màng

I.3.1 Độ dày của màng

Màng TiO₂ chế tạo bằng phương pháp phún xạ có độ dày không đều, độ dày trung bình của màng cho bởi :

$$\bar{d} = \frac{1}{A} \sum d \cdot \delta A$$

Trong đó A là tổng diện tích đo, δA là diện tích vi cấp, d là độ dày màng tại δA

Độ dày và chiết suất trong đề tài này được đo bằng thiết bị FILMTEK 1000 SPECTROPHOTOMETER

I.3.2 Ứng suất của màng

Khi vật rắn chịu tác dụng của ngoại lực sẽ xuất hiện ứng suất và gây ra các loại biến dạng, khi ngoại lực thôi tác dụng, ứng suất sẽ biến mất. Nhưng đối với màng mỏng vẫn có ứng suất khi không

có tác dụng của ngoại lực nên gọi là ứng suất dư. Ứng suất màng ảnh hưởng trực tiếp đến độ bám dính và có thể làm hỏng màng sau khi chế tạo. Nếu ứng suất căng đủ lớn sẽ làm nứt màng, nếu ứng suất nén đủ lớn sẽ làm tróc màng. Phương pháp tính ứng suất màng bằng dữ liệu XRD được thực hiện trên cơ sở đo sự thay đổi nhỏ đối với khoảng cách giữa các mặt mạng.

$$\sigma_f = -\frac{Y(a-a_0)}{2\nu \cdot a_0}$$

Trong đó $Y = 215\text{GPa}$ là suất Young, a_0 là khoảng cách giữa hai mặt mạng không có ứng suất được cho sẵn từ bảng số liệu chuẩn, $\nu = 0,27$ là tỷ số Poisson, a là khoảng cách giữa hai mặt mạng của màng có ứng suất được lấy từ dữ liệu XRD. Nếu $\sigma_f > 0$ thì là ứng suất căng, nếu $\sigma_f < 0$ thì là ứng suất nén.

Ứng suất màng trong quá trình phun xạ được tính :

$$\sigma = \frac{k\phi\sqrt{EMY}}{(1-\nu) \cdot \rho}$$

Trong đó k là hằng số, Φ là thông lượng ion và E là năng lượng, M là khối lượng phân tử, ρ là nồng độ của hạt tạo màng.

Khi nhiệt độ để thấp thì ứng suất màng là ứng suất nén. Khi áp suất khí phun xạ thấp thì ứng suất màng là ứng suất nén (áp suất thấp \rightarrow các hạt ít va chạm \rightarrow các hạt khí phun xạ bay về màng có năng lượng cao gây ứng suất nén). Khi áp suất khí phun xạ cao thì ứng suất màng là ứng suất căng (va chạm nhiều làm giảm năng lượng của hạt phun xạ, đồng thời theo cấu trúc vùng Thornton áp suất khí cao dẫn đến sự phát triển hạt cấu trúc cột với các chỗ rỗng tại biên hạt - vùng I - gây ứng suất căng)

1.3.3 Độ bám dính của màng

Độ bám dính là khái niệm phản ánh mức độ hai bề mặt vật chất gắn chặt với nhau do lực liên kết hóa trị hay do lực bám cơ học. Độ bám dính giữa màng và đế ảnh hưởng nhiều đến chất lượng màng. Tiền phun xạ bằng ion năng lượng thấp (khoảng từ 100 eV đến vài keV) là giải pháp hữu hiệu nhằm tăng độ bám dính của màng lên đế. Giải pháp này có tác dụng tẩy sạch tạp chất trên bề mặt đế và làm tăng độ gồ ghề bề mặt để giúp màng bám dính tốt hơn.

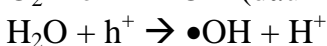
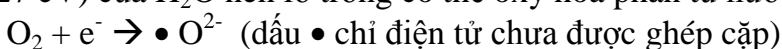
Ta chỉ có thể xác định một cách định tính độ bám dính bằng phương pháp rạch, quan sát ảnh vết rạch qua kính hiển vi để phỏng định độ bám dính của màng. Nếu trên vết rạch có dấu hiệu bị bong tróc thì màng bám dính không tốt và ngược lại.

II - TÍNH NĂNG QUANG XÚC TÁC

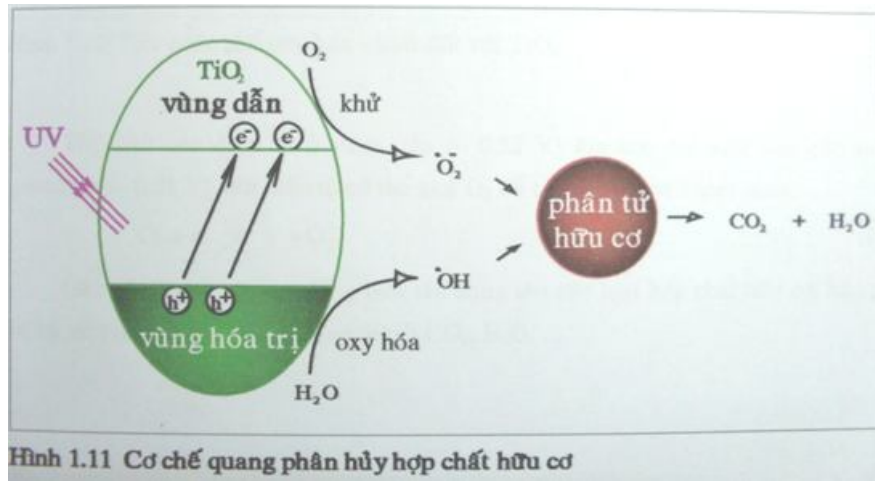
TiO₂ là một chất xúc tác có tính năng phân hủy mạnh hợp chất hữu cơ và tính năng siêu dính ướt nước dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại. Hai cơ chế quang phân hủy hợp chất hữu cơ và quang siêu dính ướt nước hoàn toàn khác nhau nhưng diễn ra đồng thời trên bề mặt màng.

II.1. Cơ chế quang phân hủy hợp chất hữu cơ

Dưới tác dụng của bức xạ UV các điện tử từ vùng hóa trị chuyển mức lên vùng dẫn trở thành các điện tử tự do, để lại các lỗ trống ở vùng hóa trị. Các cặp điện tử - lỗ trống này di chuyển lên bề mặt màng và tại đó thế khử của điện tử ở vùng dẫn (- 0,52 eV) âm hơn thế khử của gốc anion superoxide (- 0,28 eV) của O₂ nên điện tử có thể khử phân tử khí oxygen O₂ tạo gốc anion superoxide, đồng thời thế oxy hóa của lỗ trống ở vùng hóa trị (+ 2,53 eV) dương hơn thế oxy hóa của gốc hydroxyl (+ 2,27 eV) của H₂O nên lỗ trống có thể oxy hóa phân tử nước H₂O tạo thành gốc hydroxyl.

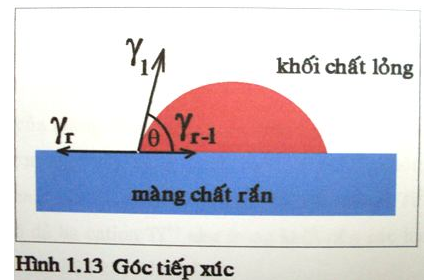


Các gốc hoạt tính này tác dụng lên các loại hợp chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt màng, phân hủy chúng thành CO₂ và H₂O ...



II.2. Cơ chế quang siêu dính ướt nước

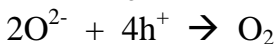
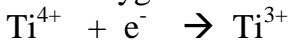
Bề mặt của các loại vật liệu rắn đều có tính kỵ nước ở một mức độ nhất định. Trong hình, γ_r là hệ số căng bề mặt của chất rắn, γ_l là hệ số căng bề mặt của chất lỏng, γ_{r-l} là hệ số căng bề mặt tiếp giáp chất rắn – chất lỏng (đơn vị N/m), θ là góc tiếp xúc của giọt nước với bề mặt của màng phản ánh tính kỵ nước của màng và được tính bởi phương trình Young



$$\gamma_{r-l} + \gamma_l \cdot \cos\theta = \gamma_r$$

Khi chiếu bức xạ UV vào màng TiO₂, cấu trúc bề mặt màng bị thay đổi, tính dính ướt của màng thay đổi từ trạng thái kỵ nước sang trạng thái ái nước. Khi chưa chiếu bức xạ UV, màng TiO₂ có θ khá lớn (có thể hơn 70°), khi chiếu bức xạ UV đủ lâu θ có thể giảm gần bằng 0° → Màng TiO₂ trở thành siêu dính ướt, nghĩa là các giọt nước bám lên bề mặt màng sẽ loang ngay thành một màng nước rất mỏng.

Cơ chế quang siêu dính ướt của màng TiO₂ được giải thích như sau : Trên bề mặt màng TiO₂ xung quanh mỗi anion O²⁻ không có đủ 3 cation Ti⁴⁺ như bên trong khối mà chỉ có 2 cation Ti⁴⁺ và được gọi là oxygen bắc cầu ở trạng thái kém bền. Dưới tác dụng của bức xạ UV hình thành các cặp điện tử - lỗ trống như trong cơ chế quang phân hủy, điện tử khử Ti⁴⁺ thành Ti³⁺, còn lỗ trống oxy hóa các oxygen bắc cầu thành phân tử oxy bay ra khỏi bề mặt màng để lại những chỗ khuyết oxygen.



Nếu các phân tử H₂O bám trên bề mặt màng sẽ bị phân ly thành anion OH_{abs}⁻ và cation H⁺, lỗ trống lập tức oxy hóa anion OH_{abs}⁻ thành OH_{abs}⁻ + h⁺ → OH_{abs}. Các oxygen của nhóm OH_{abs} lập tức chiếm chỗ khuyết oxygen trên bề mặt màng (trong phân lớp 2p của các oxygen của OH_{abs} thiếu một điện tử trong khi Ti³⁺ có thừa một điện tử cần cho tại phân lớp 4s)

→ Hiện tượng các phân tử nước hấp phụ hóa học rất nhanh biến thành các nhóm OH trên bề mặt màng TiO₂ khi bị chiếu xạ UV được gọi là hiện tượng quang siêu dính ướt nước. Mỗi màng TiO₂ có hình thái bề mặt riêng trong đó mật độ và vị trí sắp xếp của các oxygen bắc cầu khác nhau, do đó các màng có tính năng quang dính ướt nước khác nhau.

II.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính năng quang xúc tác

Hiện tượng quang xúc tác trên bề mặt màng TiO₂ không phụ thuộc vào cường độ ánh sáng kích thích mà chỉ phụ thuộc vào bước sóng ánh sáng kích thích hay năng lượng photon. Như vậy những chùm sáng kích thích có cường độ sáng yếu nhưng năng lượng photon đủ lớn cũng có khả năng gây ra hiện tượng quang xúc tác (ánh sáng đèn huỳnh quang chỉ chứa khoảng 4% bức xạ UV). Hai yếu tố quyết định tính năng quang xúc tác của màng TiO₂ là diện tích bề mặt hiệu dụng và bậc tinh thể.

Bề mặt màng là nơi cấu trúc tinh thể dang dở (có sai hỏng mạng), tính năng quang xúc tác của màng TiO₂ mạnh hay yếu phụ thuộc vào hai diễn tiến xảy ra đồng thời trên bề mặt màng liên quan

đến hoạt động của các cặp điện tử - lỗ trống: quá trình oxy hóa – khử (diễn tiến tích cực) và quá trình tái hợp (diễn tiến tiêu cực). Do đó màng TiO₂ có tính năng quang xúc tác mạnh đáng kể khi diện tích bề mặt hiệu dụng lớn (được xác định thông qua thiết bị AFM đo độ gồ ghề căn quân phương R_{rms} của mẫu)

Bậc tinh thể là khái niệm chỉ độ xa của trật tự sắp xếp tinh thể trong vật lý chất rắn. Mức độ cao thấp của bậc tinh thể phụ thuộc vào số họ mặt mạng (tức số peak trong phổ XRD) hình thành trong quá trình tạo màng. Màng TiO₂ cấu trúc vô định hình có trật tự sắp xếp tinh thể gần nên có bậc tinh thể thấp không đáng kể (phổ XRD của màng vô định hình không có peak). Màng TiO₂ đa tinh thể có trật tự sắp xếp tinh thể xa nên có bậc tinh thể cao đáng kể. Khi chiếu cùng một bước sóng đơn sắc của tia X, ứng với mỗi họ mặt mạng (2θ nhất định) peak càng nhọn thì bậc tinh thể càng cao, mật độ các cặp điện tử - lỗ trống càng nhiều \rightarrow tính năng quang xúc tác càng mạnh.

II.4. Hệ xác định tính năng quang phân hủy hợp chất hữu cơ

Methylene Blue (MB: C₁₆H₁₈ClN₃S = 319,85 g/mol) là sản phẩm hữu cơ màu xanh dương được sử dụng để xác định tính năng quang phân hủy của màng TiO₂, do tác dụng của phản ứng oxy hóa – khử MB bị phai màu. Thiết bị đo là máy so màu SP-300 với nguồn sáng do đèn halogen tungsten 6V – 100W phát ra, bước sóng ánh sáng tự chọn 320–1000 nm (ta chọn bước sóng khảo sát duy nhất là 650 nm), detector photodiode silic.

$$\text{Công thức tính độ hấp thụ quang : } \alpha d = -\ln\left(\frac{T}{1-R}\right)$$

Trước tiên ta cho máy SP-300 đo độ truyền qua mẫu, T_0 , khi chưa nhuộm MB. Độ hấp thụ quang của mẫu không MB là : $abs_0 = (\alpha d)_0 = -\ln\left(\frac{T_0}{1-R_0}\right)$

Sau đó mẫu được ngâm trong dung dịch MB 1mM khoảng 1h và hong khô trong bóng tối. Lần thứ hai ta cho máy SP-300 đo độ truyền qua mẫu, T_f , đã nhuộm MB nhưng chưa chiếu xạ UV. Độ hấp thụ quang của mẫu lúc này là : $abs_f = (\alpha d)_f = -\ln\left(\frac{T_f}{1-R_f}\right)$

Mẫu được chiếu bức xạ UVA (lấy từ đèn thử tiền polymer 220 V – 8 W, công suất bức xạ cực đại tại bước sóng 340 nm) trong 30 phút (sau khi chiếu xạ nhiệt độ của mẫu chỉ tăng vài °C từ nhiệt độ phòng không đáng kể). Lần thứ ba ta cho máy SP-300 đo độ truyền qua mẫu, T_i , đã nhuộm MB rồi chiếu bức xạ UVA. Độ hấp thụ quang của mẫu lúc này là : $abs_i = (\alpha d)_i = -\ln\left(\frac{T_i}{1-R_i}\right)$

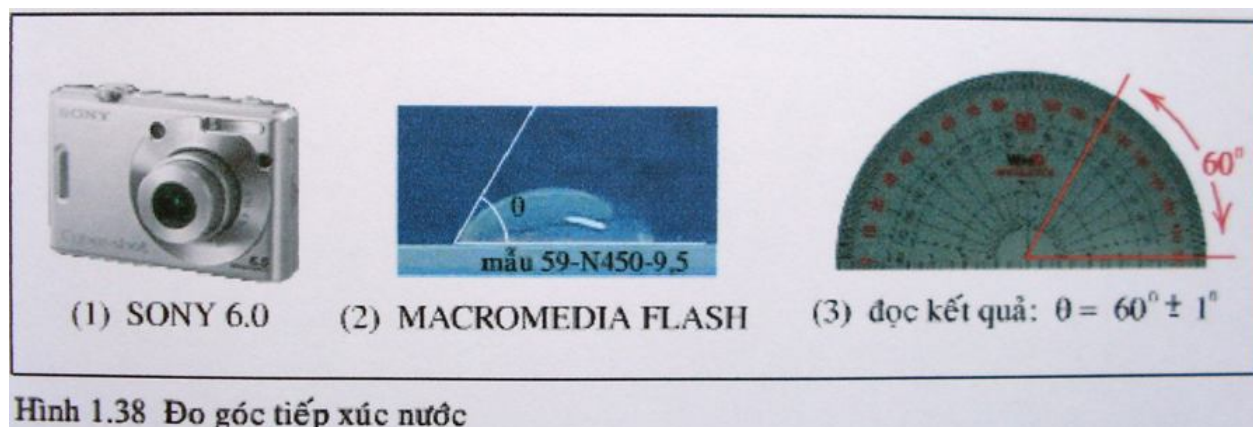
Để đơn giản, giả định hệ số phản xạ $R_0 \approx R_f \approx R_i$, ta được công thức tính gần đúng hiệu hai độ hấp thụ quang là : $\Delta_{abs} = abs_i - abs_f \approx \ln(T_f/T_i)$

Nếu tẩy sạch hoàn toàn, sẽ có giá trị tới hạn $\Delta_{abs,max} \approx \ln(T_0/T_i)$

Sau 30 phút chiếu bức xạ UVA, nếu có giá trị khoảng từ 0,100 trở lên thì ta có thể kết luận mẫu có tính năng quang phân hủy đáng kể.

II.5. Hệ xác định tính năng quang siêu dính ướt nước

Hệ thiết bị bao gồm: máy chụp ảnh kỹ thuật số SONY 6M, phần mềm vẽ Macromedia Flash và máy vi tính. Chụp ảnh 2D giọt nước 25 μ l dính ướt trên bề mặt mẫu. Flash giúp xác định góc tiếp xúc nước và đo trực tiếp bằng thước đo góc với sai số tuyệt đối 1°. Sau khoảng thời gian tối đa 300 phút chiếu bức xạ UVA, góc tiếp xúc nước giảm xuống khoảng 10° thì ta có thể kết luận mẫu có tính năng siêu dính ướt nước đáng kể.



III - CÁC THÔNG SỐ CHẾ TẠO MÀNG TiO₂

Thiết bị chế tạo màng là hệ chân không B.30.2 Germany. Bộ nguồn cấp điện DC có điện áp vào 220 VAC, tần số 50 Hz, điện áp ra 1500 VDC, cường độ dòng điện tới hạn 5A. Bia sử dụng là kim loại titanium tinh khiết (99,5%), bề mặt bia hình vuông cạnh 5cm.

Thiết bị đo màng : đo phổ XRD bằng máy DIFFRAKTOMETER D500 SIEMENS sử dụng bước sóng $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$; UAK = 40 kV; dòng filament 35 mA; lọc nickel; motor bước tốc độ 0,04°/s, phần mềm giải phổ DOS/DIFFRAC. Đo bề dày và chiết suất bằng máy FILMTEK 1000 SPECTROPHOTOMETER. Chụp ảnh bề mặt và đo độ gồ ghề bề mặt bằng máy AFM Nanotec độ phân giải dọc 10 pm. Đo độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến (400 – 760 nm) bằng máy V-530 UV/VIS độ phân giải 2 nm.

III.1. Tỷ lệ khí O₂ : Ar khác nhau

Các thông số tạo màng có tỷ lệ khí O₂:Ar khác nhau

Mẫu	t _{px} (phút)	I _{px} (A)	V _{DC} (V)	p _{hh} (mTorr)	t _s (°C)	D _{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
45	60	0,5	390	13	205	4	8
37	60	0,5	390	13	215	4	6
47	60	0,5	390	13	202	4	200

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
45	A(101)	3,52	3,573	33,9	29,904	27,9 ± 0,4	- 6,0 ± 0,3
	A(112)	2,332	2,353	22,7	38,219	34,2 ± 0,4	- 3,6 ± 0,3
37	A(101)	3,52	3,574	51,1	24,886	25,3 ± 0,4	- 6,1 ± 0,3
	A(004)	2,378	2,401	17,8	37,440	32,1 ± 0,4	- 3,9 ± 0,3
47	A(101)	3,52	3,576	46,2	24,883	27,0 ± 0,4	- 6,3 ± 0,3
	A(004)	2,378	2,402	20,5	37,411	25,3 ± 0,4	- 4,0 ± 0,3
	A(112)	2,332	2,359	10,9	38,117	38,3 ± 0,4	- 4,6 ± 0,3

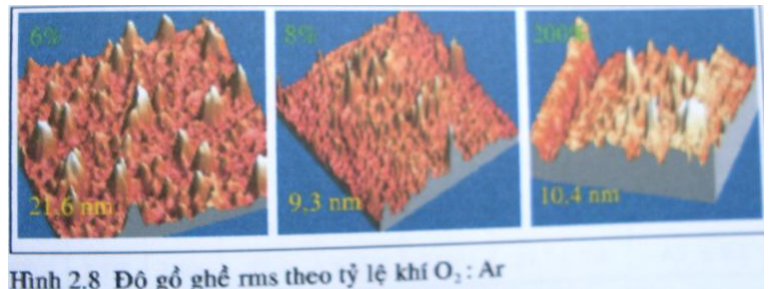
Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T (%)	d (nm)	n	T ₀ (%)	T _i (%)	T _f (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs,max}
45	71,7 ± 0,3	660	2,28	86,3	67,9	84,2	0,215	0,240
37	79,7 ± 0,3	544	2,29	85,4	66,1	85,4	0,256	0,256
47	77,6 ± 0,3	846	2,29	75,8	59,1	75,4	0,243	0,249

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV (với θ_n là góc tiếp xúc nước sau khi chiếu bức xạ UV trong thời gian 30 x n phút)

Mẫu	θ_0 (°)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	θ_5 (°)	θ_6 (°)	θ_7 (°)	θ_8 (°)	θ_9 (°)	θ_{10} (°)
45	55	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
37	64	62	45	45	45	38	33	28	28	21	14
47	42	36	35	27	24	22	20	18	18	18	18

Cả 3 mẫu đều bậc tinh thể cao, tính năng quang phân hủy mạnh. Ảnh chụp AFM cho thấy mẫu 6% có độ gồ ghề rms lớn nhất, nghĩa là có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn nhất nên có tính năng quang phân hủy mạnh nhất (0,256). Bên cạnh đó mẫu 6% còn có độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến cao nhất (79,7%) và tính năng siêu dính ướt nước mạnh nhất, peak A(101) có cường độ lớn nhất (51,1 au)



Hình 2.8 Độ gồ ghề rms theo tỷ lệ khí O₂:Ar

→ 6% là tỷ lệ khí O₂:Ar đáng chú ý trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO₂

III.2. Áp suất hỗn hợp khí khác nhau

Các thông số tạo màng có áp suất hỗn hợp khí khác nhau :

Mẫu	t_{px} (phút)	I_{px} (A)	V_{DC} (V)	p_{hh} (mTorr)	t_s (°C)	D_{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
39	60	0,5	390	32	210	4	6
30	60	0,5	390	15	207	4	6
37	60	0,5	390	13	215	4	6
36	60	0,5	390	9	210	4	6

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a_0 (Å)	a (Å)	I_{peak} (au)	2θ (°)	D_G (nm)	σ_f (Gpa)
39	A(101)	3,52	3,588	21,4	24,810	31,5	- 7,7
30	A(101)	3,52	3,584	28,4	24,810	34,5	- 7,2
37	A(101)	3,52	3,574	51,1	24,886	23,5	- 6,1
	A(004)	2,378	2,401	17,8	37,440	32,1	- 3,9
36	A(101)	3,52	3,585	45,8	24,809	30,8	- 7,4
	A(004)	2,378	2,406	17,4	37,345	21,7	- 4,7

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T (%)	d (nm)	n	T_0 (%)	T_i (%)	T_f (%)	Δ_{abs}	$\Delta_{abs,max}$
39	79,4	389	2,05	70,5	60,3	69,4	0,141	0,156
30	77,6	504	2,27	86,6	71,7	83,3	0,162	0,189
37	79,7	544	2,29	85,4	66,1	85,4	0,256	0,256
36	76,6	737	2,27	88,6	72,0	88,5	0,206	0,207

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ_0 (°)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	θ_5 (°)	θ_6 (°)	θ_7 (°)	θ_8 (°)	θ_9 (°)	θ_{10} (°)
39	56	40	24	16	16	14	13	12	7	7	7
30	52	32	31	15	15	15	15	13	13	13	13
37	64	62	45	45	45	38	33	28	28	21	14
36	63	47	47	47	47	47	45	45	42	28	28

Cả 4 mẫu đều có bậc tinh thể cao, tính năng quang phân hủy đáng kể. Mẫu 39 tuy có tính năng quang dính ướt nước mạnh nhất nhưng tính năng quang phân hủy không bằng mẫu 37. Mẫu 37 ứng với áp suất 13 mTorr vừa có tính năng quang phân hủy và tính năng quang dính ướt nước đáng kể.

→ 13 mTorr là áp suất hỗn hợp khí O₂:Ar đáng chú ý trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO₂

III.3. Dòng phun xạ khác nhau

Các thông số tạo màng có dòng phun xạ khác nhau :

Mẫu	t _{px} (phút)	I _{px} (A)	V _{DC} (V)	p _{hh} (mTorr)	t _s (°C)	D _{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
48	140	0,40	380	13	185	4	6
49	130	0,45	390	13	204	4	6
50	110	0,50	400	13	208	4	6
51	100	0,55	410	13	223	4	6
52	90	0,60	420	13	235	4	6

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
48	A(101)	3,52	3,568	16,3	24,926	21,9	- 5,4
	A(112)	2,332	2,353	48,9	38,290	26,9	- 3,4
49	A(101)	3,52	3,586	20,6	24,799	31,5	- 7,5
	A(112)	2,332	2,362	34,7	38,070	25,7	- 5,1
50	A(101)	3,52	3,567	30,5	24,931	28,9	- 5,3
	A(112)	2,332	2,353	11,4	38,227	23,4	- 3,6
	A(004)	2,378	2,394	18,7	37,535	21,4	- 2,7
51	A(101)	3,52	3,582	47,8	24,829	30,7	- 7,0
	A(112)	2,332	2,358	16,7	38,141	34,7	- 4,4
	A(004)	2,378	2,404	36,5	37,366	29,9	- 4,4
52	A(101)	3,52	3,576	55,5	24,877	37,1	- 6,3
	A(104)	2,378	2,401	82,3	37,426	24,6	- 3,9

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T (%)	d (nm)	n	T ₀ (%)	T _i (%)	T _f (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs,max}
48	77,3	1385	2,05	76,6	56,8	65,5	0,158	0,299
49	76,4	1494	1,91	84,5	70,2	83,3	0,171	0,185
50	75,4	1064	2,47	84,8	65,4	78,0	0,176	0,260
51	72,6	1487	1,72	81,2	48,5	59,0	0,196	0,515
52	75,4	1490	2,43	85,1	59,4	73,7	0,294	0,438

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ ₀ (°)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	θ ₃ (°)	θ ₄ (°)	θ ₅ (°)	θ ₆ (°)	θ ₇ (°)	θ ₈ (°)	θ ₉ (°)	θ ₁₀ (°)
48	70	51	29	15	14	14	12	12	12	11	10
49	75	65	30	18	17	16	16	16	15	12	11
50	47	23	11	8	8	8	8	7	7	7	7
51	64	56	31	19	15	14	14	13	13	11	10
52	35	21	10	9	9	9	9	8	8	8	8

Cả 5 mẫu đều bậc tinh thể cao, tính năng quang phân hủy đáng kể, cần chú ý là bề dày của chúng lớn (trên 1000 nm) nhưng vẫn có độ truyền qua trong vùng khả kiến cao trên 70% và sự xuất hiện

họ mặt mạng A(004), có mật độ hạt trên đơn vị diện tích mặt mạng khá lớn, khi dòng phun xạ đủ mạnh trên 0,50 A (công suất tạo màng cao). Mẫu 51 tuy có peak A(004) như 50 và 52 nhưng tính năng quang siêu dính ướt nước không bằng, cần chú ý mẫu 50 và 52 đạt các số đo nhỏ hơn 10° chỉ sau gần 2h chiếu xạ UVA. Mẫu 52 tuy có tính năng quang phân hủy tốt hơn mẫu 50 nhưng ảnh AFM xuất hiện một vùng diện tích nhỏ bị mờ đục trong khi mẫu 50 (màng trong) có độ gồ ghề rms là 10,1 nm chứng tỏ có diện tích bề mặt hiệu dụng khá lớn.

→ 0,50 A là cường độ dòng phun xạ đáng chú ý trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO₂

III.4. Khoảng cách bia để khác nhau

Các thông số tạo màng có khoảng cách bia để khác nhau :

Mẫu	t _{px} (phút)	I _{px} (A)	V _{DC} (V)	p _{hh} (mTorr)	t _s (°C)	D _{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
60	60	0,50	390	13	232	3,0	6
61	60	0,50	390	13	220	3,5	6
62	60	0,50	390	13	212	4,0	6
63	60	0,50	390	13	206	4,5	6
64	60	0,50	390	13	200	5,0	6

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
60	A(101)	3,52	3,578	33,9	24,857	33,9	- 6,6
	A(004)	2,378	2,402	50,2	37,413	22,5	- 4,0
61	A(101)	3,52	3,568	55,9	24,939	28,9	- 5,4
	A(004)	2,378	2,399	45,3	37,466	27,4	- 3,5
	A(112)	2,332	2,350	14,9	38,265	31,9	- 3,1
62	A(101)	3,52	3,607	29,4	24,672	30,3	- 9,8
	A(004)	2,378	2,413	8,1	37,230	40,0	- 5,9
	A(112)	2,332	2,372	6,5	37,894	31,2	- 6,8
63	A(101)	3,52	3,567	33,1	24,938	24,3	- 5,3
	A(004)	2,378	2,400	8,1	37,404	51,9	- 3,7
	A(112)	2,332	2,355	6,3	38,190	30,7	- 3,9
64	A(101)	3,52	3,559	32,8	25,000	18,7	- 4,4

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T (%)	d (nm)	n	T ₀ (%)	T _i (%)	T _f (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs.max}
60	75,3	417	2,28	71,4	61,8	67,6	0,090	0,144
61	76,7	444	2,44	90,9	69,0	75,1	0,085	0,276
62	77,2	503	2,33	86,3	68,8	77,0	0,113	0,227
63	75,6	379	2,36	80,9	70,1	74,2	0,057	0,143
64	76,7	244	2,42	85,2	77,7	82,5	0,060	0,092

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ ₀ (°)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	θ ₃ (°)	θ ₄ (°)	θ ₅ (°)	θ ₆ (°)	θ ₇ (°)	θ ₈ (°)	θ ₉ (°)	θ ₁₀ (°)
60	50	38	28	17	13	13	13	10	10	8	8
61	38	37	30	21	21	19	15	9	9	8	8
62	55	22	17	17	17	17	12	12	10	9	7
63	49	34	20	20	20	20	20	19	19	15	15
64	66	47	47	44	39	32	24	24	21	21	21

Mẫu 62 vừa có tính năng quang phân hủy vừa có tính năng quang siêu dính ướt nước mạnh nhất. Mẫu 61, 62, 63 đều có 3 họ mặt mạng A(101), A(004), A(112) nên có tính năng quang siêu dính ướt nước và quang phân hủy tốt. Tuy nhiên mẫu 62 ứng với khoảng cách bia – đế 4 cm là tối ưu.

→ 4 cm là khoảng cách bia – đế tốt nhất trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO₂

III.5. Độ dày màng khác nhau

Các thông số tạo màng có độ dày khác nhau :

Mẫu	t _{px} (phút)	I _{px} (A)	V _{DC} (V)	p _{hh} (mTorr)	t _s (°C)	D _{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
53	15	0,50	390	13	172	4	6
54	30	0,50	390	13	204	4	6
55	45	0,50	390	13	208	4	6
56	60	0,50	390	13	212	4	6
57	75	0,50	390	13	218	4	6

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
53	A(101)	3,52	3,593	12,5	24,733	22,5	- 8,3
54	A(101)	3,52	3,594	13,9	24,870	20,0	- 8,4
55	A(101)	3,52	3,557	29,8	25,006	25,9	- 4,2
56	A(101)	3,52	3,572	19,4	24,918	29,3	- 5,9
	A(112)	2,332	2,354	12,1	38,208	30,7	- 3,8
57	A(101)	3,52	3,571	44,3	24,914	30,7	- 5,8
	A(004)	2,378	2,399	29,4	37,445	32,6	- 3,5

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T (%)	d (nm)	n	T ₀ (%)	T _i (%)	T _f (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs,max}
53	80,2	138	2,37	86,9	78,6	80,4	0,023	0,100
54	76,9	249	2,31	70,5	62,7	65,4	0,042	0,117
55	76,8	444	2,41	77,9	62,7	66,9	0,065	0,217
56	77,7	517	2,44	80,2	57,0	62,1	0,086	0,341
57	74,6	640	2,25	81,3	53,4	58,9	0,098	0,420

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ ₀ (°)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	θ ₃ (°)	θ ₄ (°)	θ ₅ (°)	θ ₆ (°)	θ ₇ (°)	θ ₈ (°)	θ ₉ (°)	θ ₁₀ (°)
53	63	45	30	28	27	25	24	23	21	19	17
54	50	40	25	20	14	12	11	8	7	7	7
55	67	30	21	20	19	18	17	16	15	14	14
56	51	25	16	15	14	13	13	13	13	13	13
57	68	22	10	10	10	10	8	5	5	5	5

Tính năng quang phân hủy của 5 mẫu tăng dần, độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến lại giảm dần. Màng càng dày thì mật độ các cặp điện tử-lỗ trống càng nhiều, đồng thời bậc tinh thể càng cao (mẫu 56 và 57 xuất hiện 2 họ mặt mạng). Chú ý mẫu 53 có nhiệt độ để tạo thành pha anatase khá thấp chỉ 172°C (có thể không bền). Mẫu 57 có tính năng quang dính ướt nước và tính năng quang phân hủy tốt nhất, nhưng xét đến độ truyền qua trung bình thì mẫu 56 là thích hợp nhất.

→ 60 phút là thời gian phun xạ cho độ dày màng đáng chú ý trong nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO₂

III.6. Bản chất để khác nhau

Các thông số tạo màng có độ dày khác nhau :

Mẫu	Bản chất đế	t _{px} (phút)	I _{px} (A)	V _{DC} (V)	p _{hh} (mTorr)	t _s (°C)	D _{T-S} (cm)	O ₂ :Ar (%)
58	thủy tinh	60	0,50	390	13	208	4	6
56	kính ảnh	60	0,50	390	13	208	4	6
59	thạch anh	60	0,50	390	13	208	4	6

Kết quả đo XRD :

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
58	A(101)	3,52	3,592	62,7	24,769	30,8	- 8,1
	A(112)	2,332	2,363	20,8	38,048	38,3	- 5,3
56	A(101)	3,52	3,572	19,4	24,918	29,3	- 5,9
	A(112)	2,332	2,354	12,1	38,208	30,7	- 3,8
59	A(101)	3,52	3,604	11,5	24,715	31,3	- 9,5
	A(112)	2,332	2,369	19,9	37,959	35,1	- 6,3

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T _{đề} (%)	n _{đề}	T (%)	d (nm)	n	T ₀ (%)	T _i (%)	T _f (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs,max}
58	85,3	1,59	78,3	516	2,27	67,5	57,0	59,8	0,048	0,169
56	91,6	1,39	77,7	517	2,44	80,2	57,0	62,1	0,086	0,341
59	93,9	1,13	78,9	532	2,21	85,3	63,9	73,7	0,143	0,289

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ ₀ (°)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	θ ₃ (°)	θ ₄ (°)	θ ₅ (°)	θ ₆ (°)	θ ₇ (°)	θ ₈ (°)	θ ₉ (°)	θ ₁₀ (°)
58	55	11	6	2	2	2	2	2	2	2	2
56	51	25	16	15	14	13	13	13	13	13	13
59	66	12	6	5	3	3	2	2	2	2	2

Phổ XDR các đế trơn đều cho thấy chúng có cấu trúc vô định hình (trật tự tinh thể sắp xếp gần). Độ truyền qua của thủy tinh thấp nhất, thạch anh là cao nhất trong khi chiết suất thì ngược lại. Khi cùng một điều kiện chế tạo màng thì màng phát triển trên đế thạch anh có bậc tinh thể cao nhất nên có tính năng quang phân hủy tốt nhất. Tính năng quang siêu dính ướt của màng phủ trên đế thủy tinh và thạch anh đều rất mạnh.

III.7. Xử lý nhiệt

Nung 5 mẫu vô định hình lên nhiệt độ 450°C trong không khí, tốc độ 10°C/phút và ủ trong 5h, ở nhiệt độ các mẫu giảm tự nhiên

Mẫu	(hkl)	a ₀ (Å)	a (Å)	I _{peak} (au)	2θ (°)	D _G (nm)	σ _f (Gpa)
1N450-5	A(101)	3,52	3,577	11,4	24,880	22,0	- 6,4
2N450-5	A(101)	3,52	3,569	23,1	24,923	24,5	- 5,5
3N450-5	A(101)	3,52	3,565	15,9	25,031	12,3	- 5,1
	A(004)	2,378	2,403	7,4	37,375	21,3	- 4,2
4N450-5	A(101)	3,52	3,588	23,5	24,794	13,6	- 7,7
	A(004)	2,378	2,400	25,1	37,440	33,0	- 3,7
5N450-5	A(101)	3,52	3,566	35,6	24,948	20,1	- 5,2
	A(004)	2,378	2,400	23,2	37,493	13,4	- 3,7

Kết quả đo độ truyền qua trung bình, độ dày, chiết suất, Δ_{abs}

Mẫu	T _t (%)	T _s (%)	d _t (nm)	d _s (nm)	n _t	n _s	Δ _{abs.t}	Δ _{abs}
1N450-5	81,0	79,4	200	156	2,05	2,37	0,010	0,061
2N450-5	76,6	75,3	228	215	2,13	2,37	0,031	0,044
3N450-5	76,2	75,5	360	346	2,08	2,27	0,044	0,111
4N450-5	77,3	67,7	670	583	1,87	1,95	0,060	0,129
5N450-5	79,7	74,8	638	605	2,12	2,23	0,053	0,192

Số liệu góc tiếp xúc nước trong 300 phút chiếu bức xạ UV :

Mẫu	θ ₀ (°)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	θ ₃ (°)	θ ₄ (°)	θ ₅ (°)	θ ₆ (°)	θ ₇ (°)	θ ₈ (°)	θ ₉ (°)	θ ₁₀ (°)
1N450-5	54	71	60	58	53	61	72	47	49	48	48
2N450-5	43	46	40	41	38	33	43	44	44	44	44
3N450-5	41	39	31	28	17	21	14	16	11	10	10
4N450-5	66	42	25	15	15	15	15	15	10	8	8
5N450-5	38	25	12	12	8	8	6	5	5	5	5

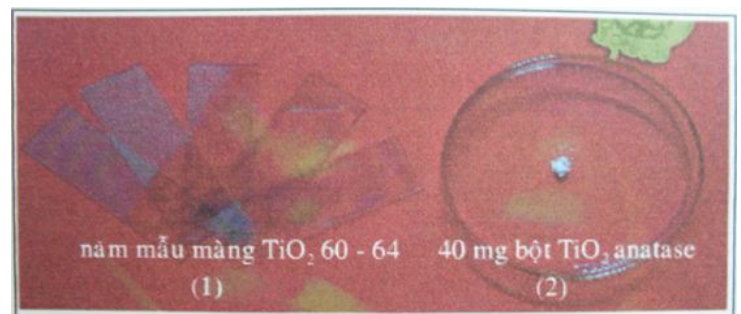
Sau khi nung cả 5 mẫu vô định hình đều phát triển được cấu trúc pha anatase, đặc biệt đối với 3 mẫu có độ dày lớn hơn 300 nm phát triển được 2 họ mặt mạng A(101) và A(004). Bậc tinh thể sau khi ủ phát triển từ không đến có, tính năng quang phân hủy đều tăng so với trước khi ủ. Khi màng phát triển được pha anatase các hạt được xếp gần nhau hơn làm độ dày màng giảm, mật độ hạt tăng nên chiết suất tăng. Độ truyền qua phụ thuộc vào mật độ hạt và độ gồ ghề bề mặt nên khi mật độ hạt tăng lên cũng làm độ truyền qua của màng giảm đi. Điểm đáng chú ý là 3 mẫu có độ dày lớn hơn 300 nm có tính năng quang phân hủy và quang siêu dính ướt nước đáng kể.

→ Màng TiO₂ có độ dày trên 300 nm mới thuận lợi cho việc phát triển cấu trúc đa tinh thể.

IV - XÉT NGHIỆM

IV.1. Xét nghiệm tính năng quang phân hủy hợp chất hữu cơ

Năm mẫu 60-64 có kích thước slide 25,4 mm x 76,2 mm được dùng để đối chứng với 40mg bột TiO₂ China (xấp xỉ bằng khối lượng màng TiO₂). Hệ thực nghiệm gồm 3 đĩa vi sinh chứa 40 ml nước bẩn có nồng độ 9 pptv. Chiếu bức xạ UVA từ đèn thử tiền polymer 220 V – 8 W qua ba đĩa : mẫu đối chứng, mẫu bột TiO₂, mẫu màng TiO₂. Kết quả kiểm nghiệm của viện Pasteur cho thấy cả 3 mẫu sau khi chiếu xạ đều không thấy đục và cặn nhưng mẫu đối chứng không đạt tiêu chuẩn vi sinh TCVN 6096/2004 còn mẫu bột và màng đều không còn các chủng loại vi sinh coliform fecal, coliform, streptococcus. Kết luận được màng TiO₂ có khả năng quang phân hủy hợp chất hữu cơ tương đương với bột TiO₂



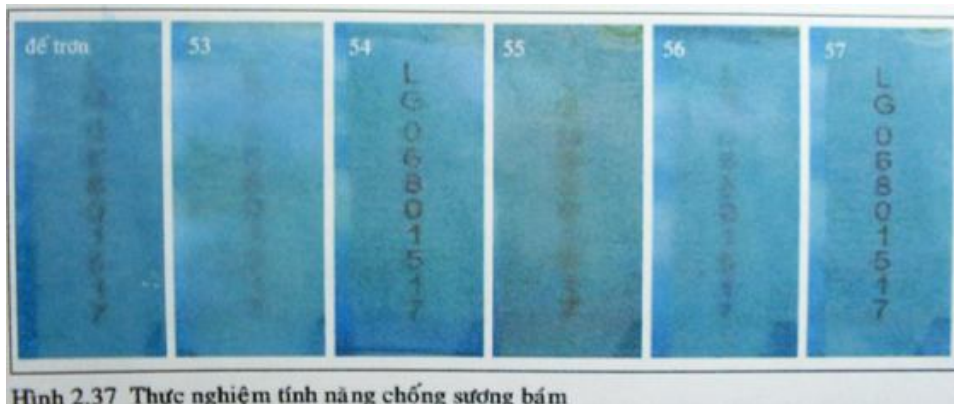
Hình 2.32 Đối chứng tính năng diệt trùng giữa bột và màng



Hình 2.33 Đèn thử tiền polymer 220V - 8W giàu bức xạ UVA
(nhiệt kế tăng 2°C sau 30 phút chiếu sáng đầu tiên)

IV.2. Xét nghiệm tính năng quang siêu dính ướt nước

Màng có tính ái nước gặp hiện tượng sương bám sẽ làm các hạt sương loang thành màng nước rất mỏng. Chiếu bức xạ UVA từ đèn thử tiền polymer 220 V – 8 W vào 5 mẫu 53-57 trong 90 phút để chuyển trạng thái của màng từ kỵ nước sang ái nước. Sau khi dùng kỹ thuật tạo sương bám đối với từng mẫu, khả năng chống sương bám của các mẫu được thể hiện như trong hình

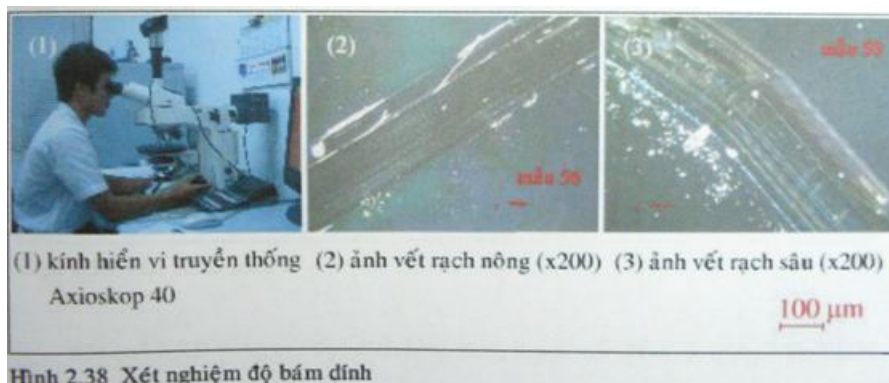


Hình 2.37 Thực nghiệm tính năng chống sương bám

Mẫu 57 chống sương bám mạnh nhất (phù hợp với kết quả đo đạc), ta có thể nhìn thấy khá rõ số sê ri của tờ tiền polymer. Kết luận được màng TiO₂ có khả năng quang siêu dính ướt nước

IV.3. Xét nghiệm độ bám dính của màng

Dùng một mẫu tạo màng TiO₂ chưa nung để xét nghiệm độ bám dính bằng cách dùng dao kim cương rạch lên bề mặt màng 2 vết nông sâu khác nhau. Sau khi rạch ta thấy bằng mắt các hạt phôi TiO₂ được tạo thành, giống như bột TiO₂. Sử dụng kính hiển vi quang học bình thường Axioskop 40 - ống kính ZEISS có gắn kèm máy chụp hình kỹ thuật số 5M chuyên dụng để chụp ảnh phóng đại của các vết rạch có độ bội giác 200. Độ nông sâu của các vết rạch được đo bởi Stylus Profiler.



Hình 2.38 Xét nghiệm độ bám dính

Kết quả : Vết rạch nông vẫn nằm trong phạm vi khối màng còn vết rạch sâu đã phạm vào phạm vi khối đế. Quan sát ảnh 2 bờ và trong lòng các vết rạch không thấy có dấu hiệu bong tróc. Ứng suất màng đối với mẫu xét nghiệm là – 5,9 GPa, có thể nói độ bám dính của màng TiO₂ lên bề mặt đế rất tốt không có sai hỏng do ứng suất màng.

IV.4. Xét nghiệm khả năng tái sử dụng của màng

Chọn ngẫu nhiên một mẫu cho tẩy MB 3 lần. Tình trạng ban đầu của mẫu đều trong suốt như nhau. Thực hiện bằng cách nung mẫu lên nhiệt độ khoảng 200°C sau 30 phút sử dụng, MB được cấp năng lượng nhiệt sẽ thăng hoa. Kết quả 3 lần đo như sau :

Lần sử dụng	T ₀ (%)	T _i (%)	T _i (%)	Δ _{abs}	Δ _{abs.max}
1	88,6	72,0	88,5	0,206	0,207
2	88,0	72,4	87,6	0,191	0,195
3	88,3	72,5	88,0	0,194	0,197

Kết quả cho thấy tính năng quang xúc tác của màng TiO₂ hoàn toàn chỉ phụ thuộc vào các điều kiện chế tạo màng mà không bị suy giảm qua quá trình sử dụng. Khảo sát cơ chế quang xúc tác cũng cho thấy trên bề mặt màng chỉ xảy ra phản ứng oxi hóa-khử giữa các cặp điện tử-lỗ trống với các chất hấp phụ trên bề mặt màng, trong đó TiO₂ chỉ giữ vai trò là chất xúc tác hoàn toàn không tham gia vào quá trình cho và nhận điện tử.

→ Màng TiO₂ là màng chất rắn không độc tính, có hóa tính trơ và có thể sử dụng lâu dài.

V - KẾT LUẬN - ỨNG DỤNG VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Màng TiO₂ đa tinh thể phủ trên đế thủy tinh bình thường vừa có tính năng quang phân hủy hữu cơ vừa có tính năng quang siêu dính ướt nước mạnh. Các thông số đáng chú ý khi chế tạo màng TiO₂ bằng phương pháp phún xạ magnetron DC không cân bằng là : **tỷ lệ khí O₂:Ar 6%, áp suất hỗn hợp khí 13 mTorr, dòng phún xạ 0,5 A, khoảng cách bia đế 4 cm, thời gian phún xạ 60 phút.** Quá trình xử lý nhiệt có thể nung mẫu trong không khí lên khoảng 400-450°C, tốc độ nung 10°C/phút rồi ủ nhiệt trong 4-5h. Quá trình ủ nhiệt sau phún xạ là cần thiết để màng phát triển bậc tinh thể, giảm thiểu sai hỏng mạng và giúp tăng độ bám dính của màng.

Màng TiO₂ được sử dụng ngày càng nhiều nhờ khả năng oxy hóa-khử mạnh của các cặp điện tử-lỗ trống cùng hóa tính trơ và không độc của nó. Bức xạ UVA có trong ánh sáng mặt trời hay đèn huỳnh quang có năng lượng photon ứng với bước sóng 340 nm vào khoảng $2,8 \cdot 10^4$ K, vì vậy dù cường độ sáng có yếu thì bức xạ UVA vẫn giúp các phản ứng hóa học trên bề mặt màng TiO₂ xảy ra dễ dàng.

Màng TiO₂ được sử dụng trong hệ khử mùi làm sạch không khí để khử mùi các loại khí NH₃, H₂S, CH₃SH, CH₃CHO, ... Khả năng sát khuẩn của TiO₂ gấp 3 lần Clo và gấp rưỡi ozon nên được sử dụng để diệt trùng rất mạnh. Màng TiO₂ còn có khả năng chống bụi bẩn vô cơ giúp bề mặt màng thường xuyên bóng sạch nên được phủ lên các vật liệu xây dựng ngoại thất. Kính ô tô, kính chiếu hậu được phủ màng TiO₂ để không bị sương bám, nước đọng.

Để khả năng chống sương bám và tự rửa sạch bề mặt được duy trì lâu hơn trong bóng tối, chúng ta cần pha thêm vật liệu để hấp phụ nước trong quá trình tạo màng như SiO₂ với nồng độ rất nhỏ. Ngoài ra ta có thể pha thêm tạp chất là khí N₂ vào hỗn hợp O₂:Ar với nồng độ thích hợp nhằm xuất hiện thành phần tạp chất acceptor N trong cấu trúc vùng TiO₂, mức năng lượng tạp chất nằm lân cận cực đại mức năng lượng vùng hóa trị, để màng TiO₂ có khả năng quang xúc tác khi hấp thụ ánh sáng có bước sóng trong vùng khả kiến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Quỳnh Giao (2007), *Nghiên cứu chế tạo màng mỏng quang xúc tác TiO_2 bằng phương pháp phun xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng*, Luận văn thạc sỹ vật lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh
- [2] Nguyễn Hữu Chí (1998), *Vật Lý và Kỹ Thuật Chân Không*, Tủ sách Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh.
- [3] Nguyễn Năng Định (2005), *Vật lý và Kỹ thuật màng mỏng*, NXB ĐHQG Hà Nội
- [4] Trương Quang Nghĩa (1997), *Giáo trình Vật Lý Tinh Thể*, Tủ sách Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh.
- [5] Lê Khắc Bình và Nguyễn Nhật Khanh (2002), *Vật Lý Chất Rắn*, NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh.
- [6] Nguyễn Hữu Chí (1998), *Vật Lý Plasma*, Tủ sách Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh.
- [7] Lê Văn Hiếu (2005), *Vật Lý Điện Tử*, NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh.