

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

ĐỖ ĐĂNG TRUNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẢM BIẾN KHÍ CO VÀ CO₂
TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU DÂY NANO SnO₂**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội – 2014

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

ĐỖ ĐĂNG TRUNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẢM BIẾN KHÍ CO VÀ CO₂
TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU DÂY NANO SnO₂**

Chuyên ngành: VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Mã số: 62440123

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

PGS.TS NGUYỄN VĂN HIẾU

Hà Nội - 2014

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	vi
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ	vii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1:.....	5
TỔNG QUAN	5
1.1. Mở đầu	5
1.2. Phân loại các cấu trúc nano một chiều.....	6
1.3. Phương pháp chế tạo vật liệu có cấu trúc nano một chiều.....	6
1.3.1. Phương pháp chế tạo từ trên xuống (top-down)	6
1.3.2. Phương pháp từ dưới lên (bottom-up).....	7
1.4. Một số ứng dụng quan trọng của vật liệu nano một chiều.....	7
1.4.1. Ứng dụng làm laser	7
1.4.2. Ứng dụng trong chế tạo pin mặt trời.....	8
1.4.3. Ứng dụng trong linh kiện phát xạ trường	9
1.4.4. Ứng dụng trong cảm biến khí	9
1.5. Cơ chế nhạy khí của cấu trúc nano một chiều.....	10
1.5.1. Cảm biến khí trên cơ sở dây nano SnO ₂	10
1.5.2. Cơ chế nhạy khí của vật liệu cấu trúc nano một chiều.....	13
1.5.2.1. Cơ chế nhạy khí chung của vật liệu oxit kim loại bán dẫn	13
1.5.2.2. Cơ chế nhạy khí của vật liệu cấu trúc nano một chiều (dây nano).....	15
1.6. Tổng quan về vật liệu dây nano SnO ₂	16

1.6.1. Cấu trúc của vật liệu dây nano SnO ₂	16
1.6.2. Tính chất quang của dây nano SnO ₂	18
1.6.3. Tính chất điện của dây nano SnO ₂	19
1.6.4. Một số phương pháp chế tạo dây nano SnO ₂	20
1.6.4.1. Phương pháp bốc bay nhiệt theo cơ chế hơi lỏng rắn (VLS)	20
1.6.4.2. Phương pháp bốc bay chùm điện tử.....	24
1.6.4.3. Phương pháp mọc trong dung dịch.....	26
1.6.4.4. Phương pháp sử dụng khuôn	27
1.7. Dây nano SnO ₂ ứng dụng trong cảm biến khí.....	29
1.7.1. Các đại lượng đặc trưng cơ bản của cảm biến khí	29
1.7.1.1. Độ đáp ứng - độ nhạy.....	29
1.7.1.2. Độ chọn lọc	30
1.7.1.3. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục	30
1.7.1.4. Độ ổn định – độ bền.....	30
1.7.2. Một số phương pháp chế tạo cảm biến dây nano SnO ₂	30
1.7.2.1. Phương pháp chế tạo gián tiếp (post-synthesis)	30
1.7.2.2. Phương pháp chế tạo mọc trực tiếp (on-chip growth)	32
1.7.3. Biến tính bề mặt dây nano SnO ₂	33
1.8. Kết luận chương 1	35
CHƯƠNG 2: CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ CỦA DÂY NANO SnO₂	36
2.1. Giới thiệu	36
2.2. Chế tạo dây nano SnO ₂ bằng phương pháp bốc bay nhiệt.....	37
2.2.1. Thiết bị và hóa chất.....	37

2.2.2. Quy trình thực nghiệm chế tạo dây nano SnO ₂	38
2.2.3. Kết quả nghiên cứu hình thái và cấu trúc của vật liệu	41
2.2.3.1. Kết quả chế tạo dây nano SnO ₂ sử dụng bột Sn.....	41
2.2.3.2. Kết quả chế tạo dây nano SnO ₂ sử dụng bột SnO	46
2.2.4. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chế tạo dây nano	48
2.2.4.1. Ảnh hưởng của tốc độ tăng nhiệt.....	48
2.2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian mọc	50
2.2.4.3. Ảnh hưởng của chiều dày lớp xúc tác.....	51
2.3. Chế tạo và tính chất nhạy khí của cảm biến dây nano SnO ₂	52
2.3.1. Hệ khảo sát tính chất nhạy khí của vật liệu	52
2.3.2. Cảm biến chế tạo bằng phương pháp cạo-phủ (Paste-coating).....	54
2.3.3. Cảm biến chế tạo bằng phương pháp nhỏ-phủ (Drop-coating)	55
2.3.4. Cảm biến chế tạo bằng phương pháp mọc trực tiếp kiểu bắc cầu (Junction-nanowires)	58
2.3.5. Cảm biến chế tạo bằng phương pháp mọc trực tiếp kiểu mạng lưới (Network-nanowires)	66
2.4. Kết luận chương 2	71
CHƯƠNG 3: CẢM BIẾN KHÍ CO₂ TRÊN CƠ SỞ DÂY NANO SnO₂ BIẾN TÍNH LaOCl.....	72
3.1. Mở đầu	72
3.1.1. Giới thiệu về khí CO ₂	72
3.1.2. Tình hình nghiên cứu cảm biến khí CO ₂	73
3.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo cảm biến khí CO ₂	75
3.2.1. Thực nghiệm	75

3.2.2. Kết quả chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu	76
3.2.3. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí CO ₂ của cảm biến	79
3.2.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ	79
3.2.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch biến tính	82
3.2.3.3. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến.....	84
3.2.3.4. Độ chọn lọc của cảm biến	86
3.2.3.5. Cơ chế nhạy khí của cảm biến.....	88
3.3. Hoàn thiện sản phẩm cảm biến khí CO ₂ bằng công nghệ vi cơ điện tử (MEMS).....	91
3.3.1. Quy trình chế tạo cảm biến sử dụng công nghệ MEMS.....	92
3.3.2. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến	96
3.4. Kết luận chương 3	97
CHƯƠNG 4: CẢM BIẾN KHÍ CO TRÊN CƠ SỞ DÂY NANO SnO₂ BIẾN TÍNH Pd..	99
4.1. Mở đầu	99
4.1.1. Giới thiệu về khí CO	99
4.1.2. Tình hình nghiên cứu về cảm biến khí CO.....	101
4.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo cảm biến khí CO.....	103
4.2.1. Cảm biến dây nano SnO ₂ biến tính Pd bằng phương pháp nhỏ phủ	103
4.2.1.1. Quy trình chế tạo cảm biến và biến tính Pd bằng phương pháp nhỏ phủ	103
4.2.1.2. Kết quả chế tạo cảm biến và khảo sát tính chất nhạy khí	103
4.2.2. Cảm biến dây nano SnO ₂ biến tính Pd bằng phương pháp khử trực tiếp.....	105
4.2.2.1. Quy trình biến tính Pd bằng phương pháp khử trực tiếp	105
4.2.2.2. Kết quả chế tạo cảm biến và khảo sát tính chất nhạy khí	106
4.2.3. Cảm biến dây nano SnO ₂ biến tính Pd trên điện cực thương phẩm.....	110

4.2.3.1. Quy trình chế tạo cảm biến trên điện cực thương phẩm.....	110
4.2.3.2. Kết quả chế tạo cảm biến và hình thái của vật liệu	111
4.2.3.3. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí CO.....	115
4.3. Hoàn thiện sản phẩm cảm biến khí CO chế tạo bằng công nghệ MEMS.....	120
4.3.1. Quy trình chế tạo cảm biến sử dụng công nghệ MEMS.....	120
4.3.2. Đặc trưng nhạy khí CO của cảm biến	121
4.4. Kết luận chương 4	122
KẾT LUẬN CHUNG VÀ KIẾN NGHỊ.....	124
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	126
TÀI LIỆU THAM KHẢO	128

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu, viết tắt	Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapour Deposition</i>	Lắng đọng hóa học pha hơi
2.	<i>VLS</i>	<i>Vapour Liquid Solid</i>	Hơi-lỏng-rắn
3.	<i>VS</i>	<i>Vapour Solid</i>	Hơi-rắn
4.	<i>UV</i>	<i>Ultraviolet</i>	Tia cực tím
5.	<i>MFC</i>	<i>Mass Flow Controllers</i>	Bộ điều khiển lưu lượng khí
6.	<i>ppb</i>	<i>Parts per billion</i>	Một phần tỷ
7.	<i>ppm</i>	<i>Parts per million</i>	Một phần triệu
8.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
9.	<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử truyền qua
10.	<i>XRD</i>	<i>X-Ray Diffraction</i>	Nhiễu xạ tia X
11.	<i>FESEM</i>	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
12.	<i>HRTEM</i>	<i>High Resolution Transmission Electron Microscope</i>	Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
13.	<i>EDS/EDX</i>	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>	Phổ nhiễu xạ điện tử tia X
14.	<i>ITIMS</i>	<i>International Training Institute for Materials Science</i>	Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu
15.	<i>MEMS</i>	<i>Micro-Electro Mechanical Systems</i>	Hệ thống vi cơ điện tử
16.	<i>SMO</i>	<i>Semiconducting Metal Oxides</i>	Oxit kim loại bán dẫn
17.	<i>JCPDS</i>	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>	Ủy ban chung về tiêu chuẩn nhiễu xạ của vật liệu bột
18.	R_a	R_{air}	Điện trở đo trong không khí
19.	R_g	R_{gas}	Điện trở đo trong khí thử
20.	S	<i>Sensitivity</i>	Độ hồi đáp/Độ đáp ứng
21.		<i>Donors</i>	Các tâm cho điện tử
22.		<i>Acceptors</i>	Các tâm nhận điện tử

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Thống kê một số công trình công bố về cảm biến khí trên cơ sở dây nano SnO ₂	10
Bảng 2.1. Dải nồng độ khí NO ₂ (sử dụng khí chuẩn NO ₂ 0,1 %)	53
Bảng 3.1. Sản phẩm cháy của một số loại chất cháy [31]	72
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của khí CO ₂ đến sức khỏe con người [42]	73
Bảng 3.3. So sánh độ đáp ứng khí CO ₂ (2000 ppm) của các loại cảm biến.....	81
Bảng 4.1. Ảnh hưởng của nồng độ khí CO đến sức khỏe con người [42]	99

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Thống kê số lượng các công trình công bố liên quan đến vật liệu ZnO, SnO ₂ , TiO ₂ , In ₂ O ₃ và WO ₃ trong 10 năm (2004-2013) [Nguồn ScienceDirect]	6
Hình 1.2. Các cấu trúc một chiều: (a) sợi nano; (b) cấu trúc lõi-vỏ; (c) ống nano; (d) cấu trúc dị thể; (e), (f) đai/thanh nano; (g) cấu trúc hình cây; (h) cấu trúc nhánh; (i) dạng các nano cầu kết hợp; (j) dạng lò xo [162]	7
Hình 1.3. Cấu trúc răng lược (a); Ảnh quang học trường xa của phát xạ ánh sáng từ dây nano ZnO (b) và phổ phát xạ phụ thuộc vào năng lượng kích thích (c) [149].....	9
Hình 1.4. Đặc trưng đáp ứng khí của cảm biến sử dụng hạt nano và dây nano SnO ₂ ..	11
Hình 1.5. So sánh độ đáp ứng khí của cảm biến trên cơ sở hạt và dây nano SnO ₂ trước (a,c) và sau 46 ngày (b,d).....	12
Hình 1.6. Cảm biến khí trên cơ sở transistor hiệu ứng trường dây nano SnO ₂ : mô hình linh kiện FET dây nano (a), linh kiện FET dây nano (b) và đặc trưng nhạy khí O ₂ khi đo dòng nguồn máng I _{DS} lúc có và không có O ₂	13
Hình 1.7. Cảm biến sử dụng hiệu ứng tự đốt nóng trên cơ sở đơn dây nano SnO ₂ : (a) sự phụ thuộc của nhiệt độ đốt nóng vào dòng điện, (b) đặc trưng nhạy khí NO ₂ của cảm biến khi áp dòng điện 0,1 nA và 10 nA.....	13

Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn sự thay đổi điện trở của cảm biến bán dẫn loại n và p	14
Hình 1.9. Mô hình giải thích sự thay đổi rào thế của vật liệu oxit kim loại bán dẫn đối với khí khử	15
Hình 1.10. Mô hình giải thích cơ chế nhạy khí của dây nano	16
Hình 1.11. Mô hình cấu trúc ô cơ sở của vật liệu SnO ₂ [28]	17
Hình 1.12. Giảm nhiễu xạ điện tử (XRD) của vật liệu SnO ₂ [28]	17
Hình 1.13. Phổ huỳnh quang của dây nano SnO ₂ mọc ở 750-950 °C (a) và sơ đồ vùng năng lượng của dây nano SnO ₂ (b) [120]	18
Hình 1.14. Sơ đồ khảo sát tính chất điện dây nano SnO ₂ (a) và đường đặc trưng I-V của tiếp xúc kim loại và bán dẫn (b) [12]	19
Hình 1.15. Cơ chế mọc dây nano SnO ₂ sử dụng vật liệu nguồn là màng Sn [59]	22
Hình 1.16. Sơ đồ nguyên lý hệ bốc bay chùm điện tử [111].....	25
Hình 1.17. Ảnh FE-SEM của dây nano SnO ₂ chế tạo bằng phương pháp sol-gel từ vật liệu nguồn SnCl ₂ .2H ₂ O [17]	26
Hình 1.18. Các loại khuôn dùng để chế tạo dây nano: (A) màng xốp oxit nhôm, (B) khuôn đồng trùng hợp (copolymer) và (C) khuôn mềm [74]	28
Hình 1.19. Quy trình chế tạo cảm biến dây nano sử dụng khuôn PDMS [61].....	31
Hình 1.20. Ảnh SEM với độ phóng đại thấp (a) và cao (b) của cảm biến dây nano SnO ₂ mọc trên điện cực răng lược (c) hình thái của dây nano và (d) ảnh TEM phân giải cao của dây nano SnO ₂ [22]	32
Hình 1.21. Ảnh TEM của dây nano SnO ₂ (a), 5 nm Ag-SnO ₂ (b), 10 nm Ag-SnO ₂ (c), 50 nm Ag-SnO ₂ (d) và độ chọn lọc của các cảm biến với 100 ppm khí C ₂ H ₅ OH, NH ₃ , H ₂ , CO ở 450 °C (e) [62]	34
Hình 1.22. Mô hình giải thích cơ chế nhạy khí của dây nano biến tính bằng Pd (a): (1) sự hấp phụ ion oxy trên bề mặt dây nano, (2) sự phân tách phân tử oxy thành ion dưới tác dụng của hạt Pd, (3) sự hấp phụ oxy của dây nano tại bề mặt dây nano có biến tính Pd; giản đồ vùng năng lượng của dây nano SnO ₂ và Pd-SnO ₂ (b) [4].....	35