

CHẾ TẠO CẢM BIẾN KHÍ CẤU TRÚC DÂY NANO In_2O_3 TRÊN ĐIỆN CỰC BẰNG PHƯƠNG PHÁP CVD

Lê Xuân Thành¹

¹Học viện Công nghệ Bưu chính Viễn thông

Tóm tắt: Hiện nay các loại cảm biến khí thể hệ mới trên cơ sở vật liệu có cấu trúc nano với nhiều tính năng ưu việt đang thu hút được các nghiên cứu đặc biệt là các dây nano oxit bán dẫn như SnO_2 , ZnO , TiO_2 và In_2O_3 ... Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo dây nano oxit indium đơn tinh thể (NW) trên điện cực cài răng lược Platin bằng phương pháp CVD. Phân tích hình thái và cấu trúc của các dây nano In_2O_3 (NWs) bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy rằng các dây nano In_2O_3 là đơn tinh thể và có đường kính khoảng 100-200nm. Tính chất nhạy khí của cảm biến dây nano In_2O_3 đối với NO_2 đã được tiến hành đo trong khoảng nhiệt độ từ 250 đến 450 °C.

Từ khóa: Cảm biến khí, Cấu trúc dây nano, dây nano In_2O_3 , chế tạo dây nano, phương pháp CVD.

I. GIỚI THIỆU

Hiện nay môi trường ở Việt Nam, cũng như trên thế giới đang bị ô nhiễm đặc biệt nghiêm trọng do sự xuất hiện hàng loạt các khu đô thị và khu công nghiệp khiến cho lượng các khí ô nhiễm xả thải ra môi trường ngày càng nhiều. Bởi vậy việc nghiên cứu các loại cảm biến khí ứng dụng trong quan trắc môi trường ngày càng phát triển và các nghiên cứu gần đây tập trung mạnh vào việc phát triển các loại cảm biến khí thể hệ mới trên cơ sở vật liệu có cấu trúc nano với nhiều tính năng ưu việt như giá thành thấp, kích thước bé, độ ổn định cao, công suất tiêu thụ nhỏ.

Trong những năm gần đây, việc chế tạo cấu trúc nano một chiều đã thu hút nhiều sự chú ý do tính chất vật lý và hóa học mới lạ của chúng và các tiềm năng ứng dụng trong công nghệ nano [1, 2]. Ngoài ra, việc áp dụng các cấu trúc nano trong lĩnh vực cảm biến khí rất hứa hẹn do tiềm năng thu nhỏ kích thước của cảm

biến và tỷ lệ diện tích bề mặt lớn so với thể tích ở kích thước nano cho phép khuếch tán nhanh các phân tử khí. Điều này giúp cho cảm biến khí có độ nhạy cao hơn và khả

năng phát hiện cao các chất khí ở nồng độ thấp với thời gian đáp ứng và phục hồi nhanh có thể đạt được ngay cả ở dải nhiệt độ làm việc thấp hơn. Do đó, gần đây đã có nhiều những nghiên cứu được thực hiện để tạo ra các cấu trúc dây nano bao gồm SnO_2 , ZnO , TiO_2 và In_2O_3 [3-6]. Trong số các chất bán dẫn có tính chất nhạy khí này, In_2O_3 , một chất bán dẫn loại n quan trọng có khoảng cách dải rộng 3,6 eV và độ dẫn điện tốt, đã được sử dụng rộng rãi để phát hiện cả hai loại khí oxy hóa bao gồm O_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và NO_2 ... và các loại khí khử như CO , H_2S và H_2 ... [7-10].

Đã có một số phương pháp được phát triển để tổng hợp các dây nano In_2O_3 , như lắng đọng hơi hóa học (CVD) [11], lắng đọng xung laser (PLD) [13], lắng đọng điện hóa [14] và phương pháp thủy nhiệt [15]. Trong số này, lắng đọng hơi hóa học đã được sử dụng rộng rãi để phát triển cấu trúc dây nano. Phương pháp này rất dễ dàng, đơn giản và rẻ tiền để có được cấu trúc dây nano đơn tinh thể.

Đã có nhiều nghiên cứu, chế tạo dây nano In_2O_3 đơn tinh thể trên nền SiO_2 / Si được thực hiện, tuy nhiên việc chế tạo kiểm soát được hình thái và kích thước dây nano In_2O_3 trên điện cực vẫn là một thách thức lớn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo cảm biến khí cấu trúc dây nano oxit indium đơn tinh thể trên điện cực cài răng lược Pt bằng phương pháp CVD. Các kết quả nghiên cứu hình thái và cấu trúc nano bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE - SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy cấu trúc dây nano đã được chế tạo thành công trên điện cực. Các mẫu cảm biến này được tiến hành đo nhạy khí NO_2 với các nồng độ 2.5, 5 và 10 ppm ở các nhiệt độ 250°C, 350°C, 450°C.

II. THỰC NGHIỆM

Hiện nay các loại cảm biến khí thể hệ mới trên cơ sở vật liệu có cấu trúc nano với nhiều tính năng ưu việt đang thu hút được các nghiên cứu đặc biệt là các dây nano oxit bán dẫn như SnO_2 , ZnO , TiO_2 và In_2O_3 ... Trong nghiên cứu này,

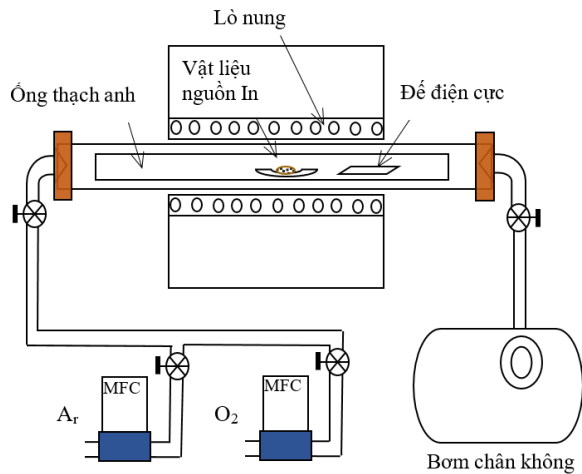
Tác giả liên lạc: Lê Xuân Thành,
Email: thanhqn80@gmail.com

Đến tòa soạn: 18/10/2020, chỉnh sửa: 02/11/2020, chấp nhận đăng: 20/12/2020.

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Học viện Công nghệ Bưu chính Viễn thông có mã số 05-HV-2020-ĐT1.

chúng tôi đã chế tạo dây nano oxit indium đơn tinh thể (NW) trên điện cực cài răng lược Platin bằng phương pháp CVD. Phân tích hình thái và cấu trúc của các dây nano In_2O_3 (NWs) bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy rằng các dây nano In_2O_3 là đơn tinh thể và có đường kính khoảng 100-200nm. Tính chất nhạy khí của cảm biến dây nano In_2O_3 đối với NO_2 đã được tiến hành đo trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 450 °C.

Sơ đồ của thiết bị thí nghiệm được sử dụng để chế tạo dây nano In_2O_3 được thể hiện trong hình 1. Điện cực được sử dụng cho cảm biến là điện cực cài răng lược có diện tích $800 \mu\text{m} \times 1600 \mu\text{m}$, được chế tạo bằng phương pháp phun xạ Pt trên đế SiO_2/Si . Để chế tạo dây nano, chúng tôi đặt vật liệu nguồn (0,2 g kim loại indium, độ tinh khiết 99,9%) trên thuyền alumin và đặt ở phần trung tâm của ống thạch anh nằm ngang dài 50 cm trong lò. Đế điện cực Pt được đặt cách vật liệu nguồn trong ống 6-13 cm. Hệ thống được đốt nóng lên đến 900 °C trong 30 phút dưới dòng khí Ar không đổi với tốc độ 50 sccm. Sau đó, dòng O_2 có tốc độ 1 sccm được đưa vào buồng và nhiệt độ được giữ ở 900 °C trong 40 phút. Nhiệt độ lắng đọng trên đế là 800 °C. Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, quan sát thấy các lớp màu trắng mờ trên điện cực là do các cấu trúc dây nano In_2O_3 đã được hình thành. Để khảo sát hình thái, cấu trúc dây nano, các mẫu sau khi chế tạo được đưa đi chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường - SEM (Scanning Electron microscope). Cấu trúc tinh thể của mẫu được phân tích bằng phương pháp chụp ảnh nhiễu xạ tia X (XRD). Điện trở của các cảm biến được đo liên tục bằng thiết bị Keithley (2700) được kết nối với máy tính trong khi không khí khô và khí phân tích được bật và tắt trong mỗi chu kỳ.



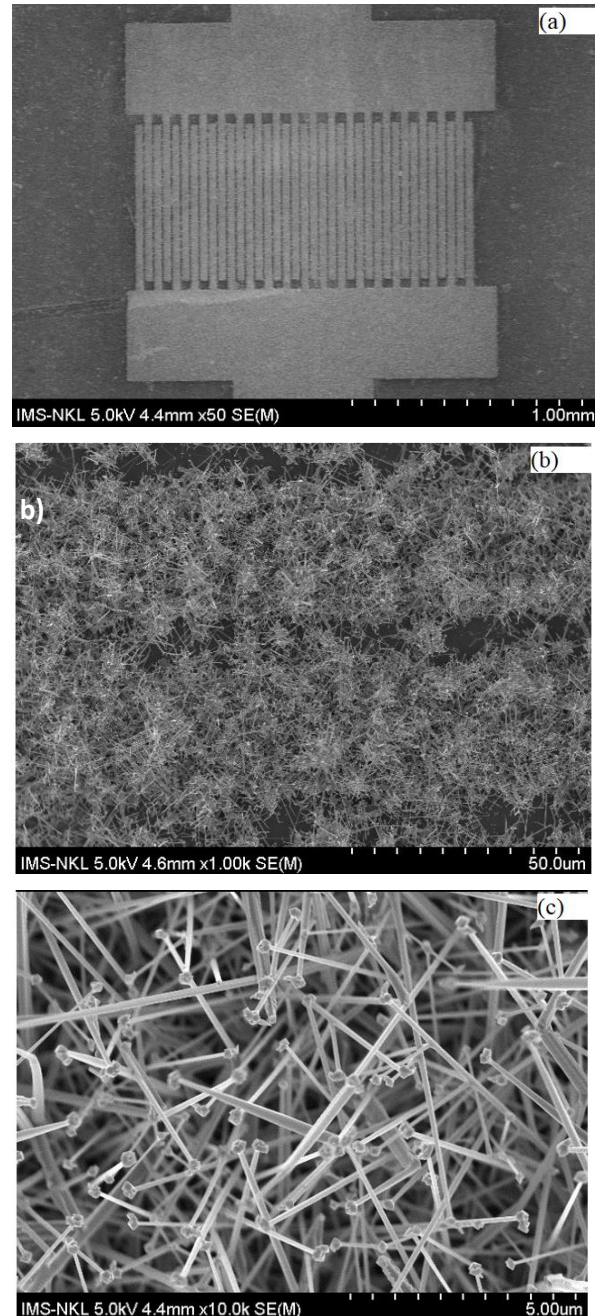
Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm sử dụng để chế tạo dây nano In_2O_3 trên đế bằng phương pháp CVD

Thí nghiệm được nhóm nghiên cứu thực hiện tại Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) của trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, bao gồm các thành phần chính như lò nhiệt, hệ van khí, hệ điều khiển lưu lượng khí, bình khí và bơm chân không.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 (a) - (c) là hình ảnh chụp FE-SEM với các độ phóng đại khác nhau thể hiện hình thái cấu trúc của các dây nano In_2O_3 được tổng hợp ở 800 °C. Ảnh FE-SEM cho thấy các dây nano In_2O_3 được mọc trên điện cực và các dây nano

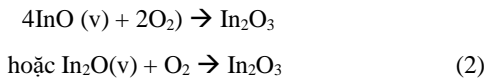
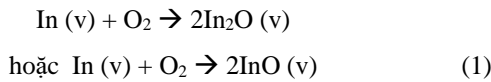
có sự tiếp xúc, đan xen vào nhau. Nhờ có sự tiếp xúc này nên giữa hai điện cực cài răng lược hình thành một cấu trúc dẫn điện bởi các sợi dây nano. Điện trở giữa 2 điện cực này chính là điện trở của cảm biến và sự thay đổi điện trở khi có các nồng độ khác nhau được đưa vào là đặc trưng điện của cảm biến.



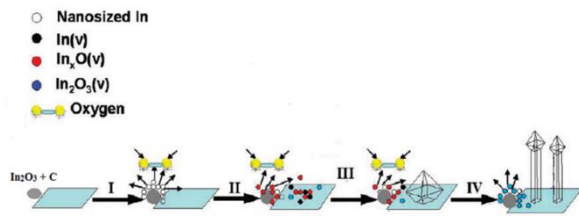
Hình 2. Hình ảnh FE-SEM của cấu trúc dây nano In_2O_3 trên điện cực

Hình 2 (c) cho thấy các dây nano In_2O_3 có cấu trúc đỉnh ghim (nanopushpins) thân có dạng thanh nhưng có tinh thể bất điện trên đầu. Các dây In_2O_3 có chiều dài khoảng vài chục micromet và đường kính khoảng 100-200 nm. Các cấu trúc này được cho là mọc theo cơ chế VS [16] với các quá trình động học của sự tăng trưởng cấu trúc theo bề mặt tinh thể. Hình 3 mô tả cơ chế hình thành cấu trúc đỉnh ghim của dây nano In_2O_3 . Khi nồng độ hơi In quá bão hòa trên bề mặt đế cao đã hình thành nên các mầm tinh thể bất điện In_2O_3 hoặc In_xO ($x = 1, 2$) theo phương trình (1, 2). Các mầm tinh

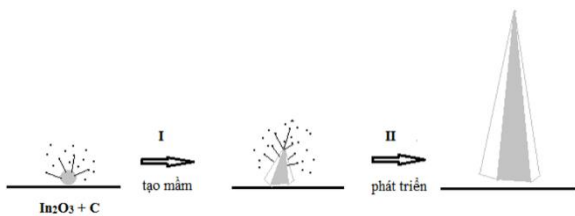
thể In_xO là trạng thái giả bền và dễ bị chuyển thành trạng thái bền In_2O_3 [16].



Hình 3 mô tả cơ chế hình thành cấu trúc đinh ghim của dây nano In_2O_3 . Bằng việc kết hợp giữa cơ chế mọc VS với các quá trình động học của sự tăng trưởng cấu trúc theo bề mặt tinh thể, hình thái của cấu trúc lá kim cũng được giải thích như hình 4. Khi duy trì được lượng lớn hơi vật liệu In trên bề mặt tại nơi các mầm tinh thể bắt đầu được tạo thành thì sự phát triển cấu trúc dây nano In_2O_3 sẽ chủ yếu diễn theo hướng [16] còn sự phát triển theo hướng khác rất chậm thậm chí bị ngừng [17]. Sự phát triển theo hướng [18] của mặt tinh thể (100) ở phía dưới sẽ tạo ra thân của cấu trúc đinh ghim.

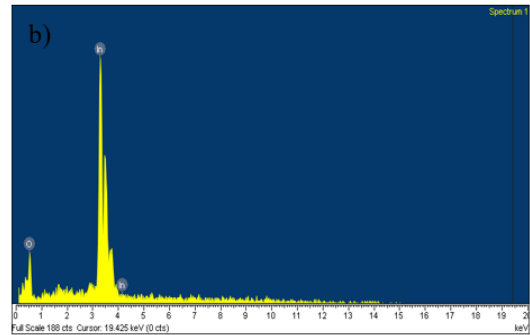
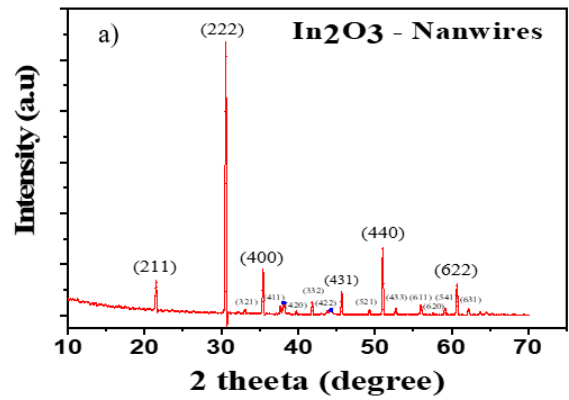


Hình 3. Sơ đồ minh họa cơ chế hình thành cấu trúc đinh ghim của dây nano In_2O_3

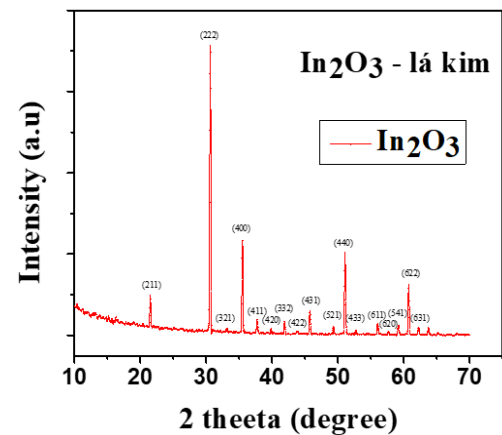
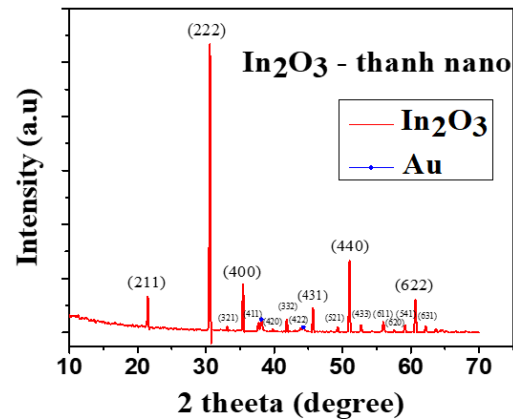


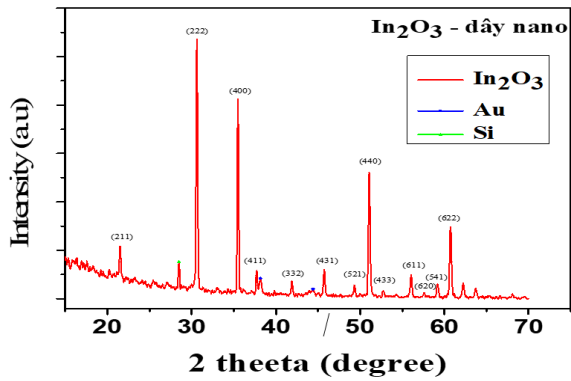
Hình 4. Cơ chế mọc cấu trúc lá kim

Cấu trúc tinh thể và độ tinh khiết của mẫu được xác định bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Hình 5 (a) mô tả phổ XRD của các cấu trúc dây nano In_2O_3 dùng phương bốc bay sử dụng bột In ở nhiệt độ lắng đọng $800^\circ C$. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X được thực hiện với góc 2θ nằm trong khoảng $10^\circ - 70^\circ$. Qua giản đồ phổ nhiễu xạ tia X kết hợp với tra cứu thư viện phổ chuẩn JCPDS (thẻ 00 - 06 - 0416), cho kết quả các mẫu đều có cấu trúc tinh thể dạng cubic, với các thông số mạng $a = b = c = 10.118 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Trên giản đồ phổ nhiễu xạ tia X đinh nhiều xạ trên mặt tinh thể (222) có cường độ lớn nhất. Các đinh nhiễu xạ mạnh và sắc nét chỉ ra rằng các cấu trúc nano là các cấu trúc đơn tinh thể. Đinh 420 và 422 chưa được xác định tương ứng với chất nền của điện cực. Ảnh EDX của các của dây nano In_2O_3 được thể hiện trên hình 5 (b). Phổ EDX chỉ ra rằng các dây nano được cấu tạo bởi oxy và indium. Kết quả tỷ lệ mol của In: O được tính toán là 5: 3. Sự thiếu oxy so với phép đo phân lớp In_2O_3 cho thấy kim loại indium có thể bị oxy hóa không hoàn toàn để tạo thành In_2O_3 .



Hình 5. (a) Phân tích phổ XRD và (b) EDX của dây nano In_2O_3 được tổng hợp ở $800^\circ C$



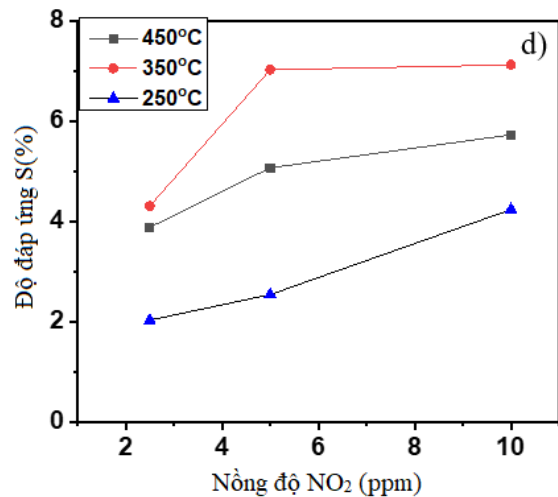
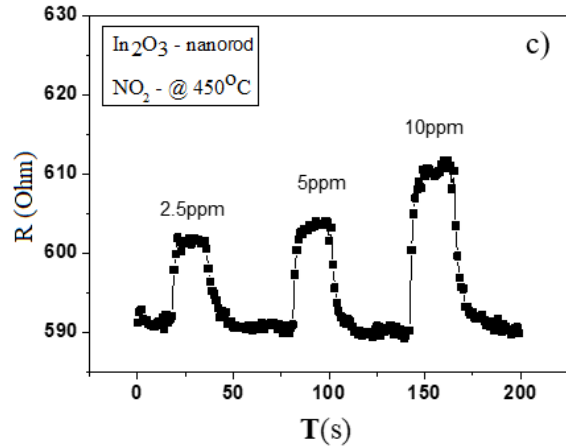
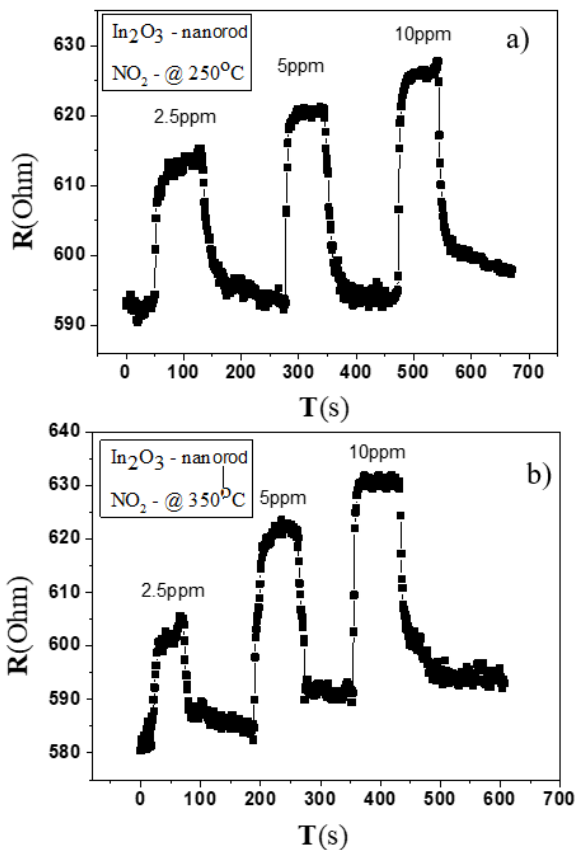


Hình 6. Phổ XRD của các cấu trúc thanh nano, lá kim, dây nano

Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X được thực hiện với góc 2θ nằm trong khoảng 10° – 70°. Qua giản đồ phổ nhiễu xạ tia X kết hợp với tra cứu thư viện phổ chuẩn JCPDS (thẻ 00 – 06 – 0416), cho kết quả các mẫu đều có cấu trúc tinh thể dạng cubic, với các thông số mạng a = b = c = 10.118 Å, α = β = γ = 90°. Trên giản đồ phổ của tất cả các mẫu đỉnh nhiễu xạ trên mặt tinh thể (222) có cường độ lớn nhất.

Hình 6 (a) và (c) cho thấy sự xuất hiện của 1 số đỉnh phổ của Au, và Si bên cạnh các đỉnh phổ của In₂O₃. Sự xuất hiện của các đỉnh phổ Au có thể được giải thích bởi cơ chế mọc của thanh nano và dây nano theo cơ chế VLS với giọt Au trên đầu. Còn sự xuất hiện của đỉnh phổ Si là do sự ảnh hưởng của đế nền.

Hình 6 (b) cho thấy không có đỉnh phổ của tạp chất nào khác được phát hiện cho thấy độ tinh khiết của mẫu theo cơ chế mọc tự xúc tác – cơ chế VS.



Hình 7. Đáp ứng nhạy khí của cảm biến dây nano theo nồng độ khí NO₂ (2.5–10 ppm) được đo ở 250 °C (a), 350 °C (b), 450 °C (c); Độ nhạy khí ((R_g-R_a) / R_g) như một hàm của nhiệt độ hoạt động (d).

Hình 7 (a) – (c) thể hiện đáp ứng nhạy khí của cảm biến dây nano theo nồng độ khí NO₂ (2.5–10 ppm) được đo ở các nhiệt độ tương ứng 250 °C, 350 °C, 450 °C. Từ đồ thị ta thấy điện trở của các cảm biến tăng lên khi tiếp xúc với khí NO₂ sau đó giảm về giá trị ban đầu khi tiếp xúc với không khí khô. Khi nồng độ khí NO₂ tăng lên khả năng đáp ứng của các cảm biến cũng tăng. Kết quả này chỉ ra rằng các cảm biến dây nano In₂O₃ là một cảm biến bán dẫn loại n điển hình và điều này cũng phù hợp với các mô hình giải thích về cơ chế nhạy khí của vật liệu dây nano In₂O₃ [18,19]. Khi bề mặt vật liệu In₂O₃ tiếp xúc với khí oxy hoá như NO₂ thì các phân tử khí NO₂ sẽ phản ứng với các nguyên tử, phân tử oxy hấp phụ trên bề mặt In₂O₃ làm giảm số lượng các điện tử trong vùng dẫn, khiến cho điện trở của các cảm biến tăng. Các đường đặc trưng nhạy khí cho thấy các cảm biến khí trên cơ sở cấu trúc dây nano In₂O₃ có khả năng đáp ứng và hồi phục khá nhanh, chỉ khoảng vài chục giây. Nhiệt độ càng cao thì khả năng đáp ứng và hồi phục càng tốt.

Hình 7 (d) thể hiện độ nhạy khí của cảm biến như là một hàm của nồng độ khí NO₂ ở các nhiệt độ đo khác nhau. Đặc trưng độ nhạy khí của cảm biến được định nghĩa là S = (R_g-R_a) / R_g, trong đó R_a và R_g lần lượt là điện trở của cảm biến trong không khí khô và khí phân tích. Độ nhạy khí của cảm biến tăng lên khi nồng độ khí NO₂ tăng lên ở tất cả các nhiệt độ đo được. Độ nhạy khí đạt được cao nhất

ở 350 °C. Khi nhiệt độ thấp hoặc vượt lên cao hơn vùng nhiệt độ 350 °C thì độ nhạy khí của cảm biến lại giảm dần.

IV. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, cảm biến khí trên cơ sở dây nano oxit indium đơn tinh thể (NW) trên điện cực cài răng lược Platin đã được chế tạo bằng phương pháp CVD. Phân tích SEM, XRD và EDX cho thấy rằng các dây nano In_2O_3 là đơn tinh thể và có đường kính khoảng 100-200nm. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến dây nano In_2O_3 đối với NO_2 cho thấy các cảm biến khí có khả năng đáp ứng và hồi phục nhanh. Độ nhạy khí đạt được cao nhất ở 350 °C. Kết quả nghiên cứu cho thấy rõ tiềm năng sử dụng In_2O_3 làm nền tảng phát triển cảm biến khí hóa học trong tương lai. Trong thời gian tới, nhóm nghiên cứu sẽ tiến hành biến tính bề mặt dây nano In_2O_3 bằng các hạt nano kim loại quý như Au, Pd nhằm cải thiện tính nhạy khí và độ chọn lọc của cảm biến; tiến hành đo nhạy khí thêm với các khí khác như H_2 , NO_2 , H_2S .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Advanced Material*, 15, 353(2003)
- [2] F. Leonard, A.A. Talin, *Phys. Rev. Lett.* 97, 026804, (2006)
- [3] R.K. Joshi, Q. Hu, F. Alvi, N. Joshi, A. Kumar, *J. Phys. Chem. C* 113, 16199–16202 (2009)
- [4] I. Aruna, F.E. Kruijs, S. Kundu, M. Muhler, R. Theissmann, M. Spasova, *J. Appl. Phys.* 105, 1–8/064312 (2009)
- [5] P. Xu, Z. Cheng, Q. Pan, J. Xu, Q. Xiang, W. Yu, Y. Chu, *Sens. Actuat. B: Chem.* 130, 802–808 (2008)
- [6] Yang L X, Luo S L, Cai Q Y, *Chin Sci Bull*, 55, 331–338(2010)
- [7] J.Q. Xu, Y.P. Chen, Q.Y. Pan, Q. Xiang, Z.X. Cheng, X.W. Dong, *Nanotechnology* 18, 1–7, (2007)
- [8] Y.S. Li, J. Xu, J.F. Chao, D. Chen, S.X. Ouyang, J.H. Ye, G.Z. Shen, *J. Mater. Chem.* 21, 12853–12857, (2011)
- [9] R.Q. Xing, Q.L. Li, L. Xia, J. Song, L. Xu, J.H. Zhang, Y. Xie, H.W. Song, *Nanoscale* 7, 13051–13060, (2015)
- [10] L. Xu, B. Dong, Y. Wang, X. Bai, Q. Liu, H.W. Song, *Sens. Actuators B: Chem.* 147, 531–538, (2010)
- [11] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C.M. Lieber, *Nature* 441, 489–493 (2006)
- [12] O. Hayden, A.B. Greytak, D.C. Bell, *Adv. Mater.* 17, 701(2005).
- [13] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* 4, 455 (2005)
- [14] R. Sui, P. Charpentier, *Fluids. Chem. Rev.*, 112, 3057–3082, (2012)
- [15] Pan Z. W., Dai. Z. R. and Wang Z. L., *Science* 291, 1947–9 (2001)
- [16] Wenyan Yin, Minhua Cao, Shengjun Luo, Changwen Hu, and Bingqing Wei, *Crystal Growth & Design*, 9(5), 2173–2178 (2009)
- [17] Nandan Singh, Tao Zhang and Pooi See Lee, *Nanotechnology*, 20, 195605 (2009)
- [18] C. H.Xu, S. Q.Shi, C. Surya, *Sensors*, 9(12), 9903-24 (2009)
- [19] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, *Sens. Actuators B*, 3, 205–214 (1991).

CREATING NANO In_2O_3 STRUCTURE SENSOR ON ELECTRICITY BY CVD METHOD

Abstract: Currently, new generation gas sensors based on nanostructured materials with many outstanding features are attracting special studies, especially semiconductor oxide nanowires such as SnO_2 , ZnO , TiO_2 and In_2O_3 . .. In this study, we fabricated single crystal indium (NW) nanowires on platinum comb toothed electrodes by CVD method. Morphological and structural analysis of the In_2O_3 (NWs) nanowires by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) showed that the In_2O_3 nanowires were monocrystalline and had a diameter of about 100 -200nm. The gas-sensitive properties of the In_2O_3 nanowire sensor for NO_2 were measured in the temperature range from 250 °C to 450 °C.

Keywords: Gas sensor, Nanowire structure, In_2O_3 nanowires, nanowire fabrication, CVD method



Lê Xuân Thành tốt nghiệp đại học năm 2003 và cao học năm 2010 tại Học viện Công nghệ Bưu chính Viễn thông. Hiện nay, tác giả là giảng viên khoa Kỹ thuật điện tử 1, Học viện Công nghệ Bưu chính Viễn thông.

Lĩnh vực nghiên cứu: Xử lý tín hiệu số, Điện tử tương tự...