

PHÚN XẠ CuO LÊN BỀ MẶT DÂY NANÔ SnO₂ NHẪM NÂNG CAO TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ H₂S

Đình Văn Thiên^{1,*}, Trương Thị Chinh², Nguyễn Văn Duy³, Nguyễn Văn Hiếu³

Tóm tắt: Tính chất nhạy khí của vật liệu nanô oxit kim loại bán dẫn sẽ được cải thiện đáng kể khi biến tính bề mặt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình mọc dây nanô SnO₂ trực tiếp lên điện cực Pt bằng phương pháp bốc bay nhiệt ở 750°C và cách biến tính bề mặt dây nanô SnO₂ bằng hạt nanô Cu bằng phương pháp phun xạ. Dây nanô SnO₂ được phun xạ trực tiếp Cu lên bề mặt trong một thời gian nhất định. Hình thái và cấu trúc của vật liệu dây nanô SnO₂ biến tính bởi Cu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM). Kết quả khảo sát cho thấy hạt nanô Cu có kích thước từ 40-50 nm bám trên bề mặt dây nanô SnO₂. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí chỉ ra rằng cảm biến trên cơ sở dây nanô SnO₂ biến tính Cu bằng phương pháp phun xạ có độ nhạy cao với khí H₂S trong khoảng nồng độ rất thấp (0,25-2,5 ppm). Hơn nữa, thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục, độ nhạy của cảm biến phụ thuộc rõ rệt vào nhiệt độ và nồng độ khí H₂S.

Từ khóa: Dây nanô SnO₂; Biến tính bề mặt; Cảm biến khí H₂S.

1. GIỚI THIỆU

Các nhà khoa học trên thế giới đã và đang quan tâm nghiên cứu vật liệu ôxít kim loại bán dẫn có kích thước nanô nhằm ứng dụng cho nhiều lĩnh vực khác nhau như: cảm biến khí [1], pin năng lượng mặt trời [2], cảm biến sinh học [3], vật liệu quang xúc tác [4]. Vật liệu ôxít bán dẫn tiêu biểu như SnO₂, ZnO, WO₃ được nghiên cứu ứng dụng cho cảm biến khí bởi vì có khả năng đáp ứng với nhiều loại khí như H₂S, NO₂, H₂, NH₃, CO, CO₂ và có hoạt tính xúc tác cao [5].

SnO₂ là chất bán dẫn loại n, có độ rộng vùng cấm là 3,6eV tại nhiệt độ phòng. Gần đây, các nhà khoa học dành nhiều sự quan tâm tới các cấu trúc nanô của vật liệu SnO₂ như dây nanô [6], thanh nanô [7], màng mỏng nanô [8], sợi nanô [9], nhằm ứng dụng cho cảm biến khí. Để tổng hợp dây nanô oxit kim loại, có nhiều phương pháp khác nhau như mọc từ pha hơi theo cơ chế hơi-lỏng-rắn (VLS) [10], hơi-rắn (VS) [11], và mọc trên cơ sở dung dịch [12]. Ở nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng một phương pháp rất hiệu quả trong việc mọc dây nanô là bốc bay nhiệt, nhằm tăng sự ổn định của cảm biến khí.

Các nhà nghiên cứu thường pha tạp hoặc biến tính bề mặt vật liệu bằng các hạt nanô kim loại khác nhau tùy thuộc vào khí cần phát hiện để cải thiện đặc tính nhạy khí của vật liệu ôxít kim loại bán dẫn. Ví dụ như hạt nanô Pd và hạt nanô Ni được biến tính trên bề mặt dây nanô SnO₂ giúp tăng cường độ nhạy khí NO₂ và H₂S của cảm biến [13, 14]. Trong bài báo này, chúng tôi biến tính bề mặt dây nanô SnO₂ bằng hạt Cu có kích thước nanô nhờ phương pháp phun xạ DC nhằm nâng cao đặc tính nhạy khí H₂S ở dải nồng độ thấp.

2. THỰC NGHIỆM

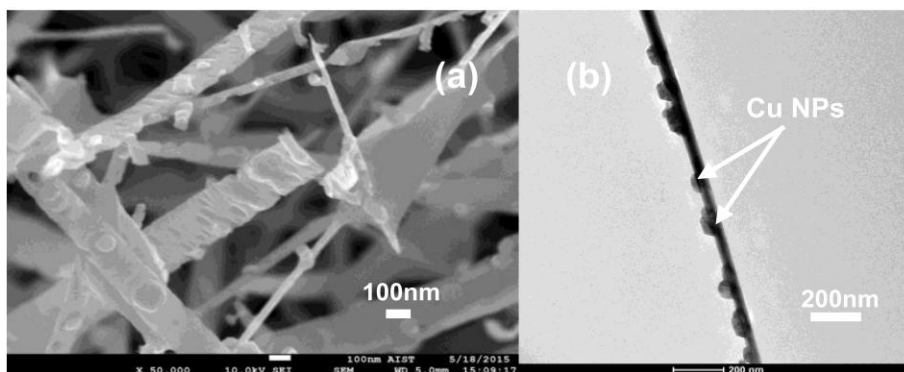
Dây nanô SnO₂ đơn tinh thể được mọc trực tiếp lên điện cực bằng phương pháp bốc bay nhiệt sử dụng thiết bị bay hơi nhiệt nằm ngang. Vật liệu nguồn cho quá trình mọc là bột Sn vì nó cho phép mọc ở nhiệt độ thấp hơn so với bột SnO hoặc SnO₂. 0,1gam bột Sn được cho vào thuyền nhôm đã rửa sạch và trải đều vật liệu trên bề mặt thuyền. Điện cực được sử dụng là Pt trên đế SiO₂. Khí Argon được dùng để làm sạch lò trước khi hút chân không sâu cho quá trình mọc. Lò được gia nhiệt để nâng từ nhiệt độ phòng lên 750°C trong 30 phút. Trong quá trình mọc, áp suất trong lò khoảng $1,5 \cdot 10^{-2} - 1,7 \cdot 10^{-2}$ Torr. Sau khi nhiệt độ lò đạt 750°C, thổi O₂ với lưu lượng 0,5 sccm qua ống thạch anh trong 15 phút để

hoi thiếc được ôxi hóa và dây SnO₂ được tạo thành. Khi kết thúc quá trình mọc vật liệu, để lò nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Dây nano SnO₂ tạo thành trên đế có màu trắng.

Nghiên cứu các công bố trước đây về cảm biến khí H₂S, Cu là một trong những loại vật liệu xúc tác thường được sử dụng cho việc biến tính ôxit kim loại bán dẫn để tăng cường khả năng nhạy khí H₂S. Cảm biến SnO₂ được sử dụng trong nghiên cứu này là cảm biến dạng dây nano được chế tạo theo quy trình như đã trình bày trên. Khi chưa biến tính bề mặt, cảm biến này nhạy kém với khí H₂S. Do vậy, vật liệu này được chúng tôi biến tính bề mặt bằng phương pháp phun xạ DC với các bước như sau: Bước 1 là gắn điện cực Pt đã mọc dây SnO₂ lên phiến Si 4 inch để chuẩn bị cho quá trình phun xạ Cu. Bước 2: chuẩn bị bia phun xạ (Cu 99,99%, đường kính của bia 5 cm, chiều dày bia 5 mm); Áp suất phun xạ: 5.10⁻³ mBar; Khí: 50% Ar + 50% O₂; Công suất phun xạ: 50 W; Thời gian phun xạ: mẫu được phun xạ trong 10 giây. Bước 3: mẫu sau khi phun xạ được ủ ở 600°C trong 4 giờ trong chân không sau đó hạ từ từ về nhiệt độ phòng. Bước 4: đem mẫu cảm biến trên đi khảo sát hình thái cấu trúc nhờ các thiết bị là kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM). Bước 5: khảo sát các đặc tính nhạy khí của cảm biến.

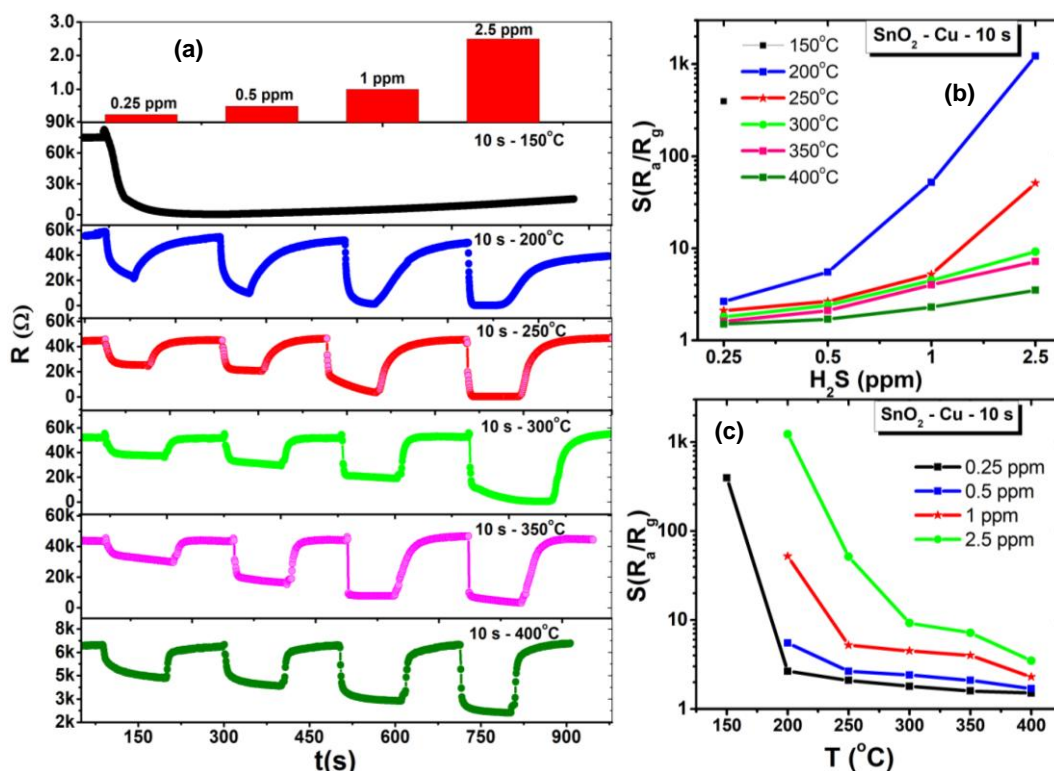
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái và cấu trúc của dây nano phun xạ Cu lên bề mặt được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) như được trình bày trên hình 1. Ta có thể thấy rằng, hạt nano Cu rất nhỏ có kích thước từ 40-50 nm bám trên bề mặt dây nano SnO₂ (hình 1a, b). Ngoài ra, qua hình ảnh khảo sát nhờ kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao ở trên hình (b), cho thấy hạt nano CuO chỉ bám trên một mặt của dây nano SnO₂. Điều này được lý giải là do phương pháp phun xạ 1 chiều (DC), dưới tác dụng của điện trường, chỉ làm cho các hạt nano Cu từ bia đến bám vào dây nano trên một mặt tiết diện của dây, mặt đối diện của dây không thể nhận được các hạt Cu bay ra từ bia.



Hình 1. Ảnh FE-SEM (a) và HR-TEM (b) của dây nano SnO₂ phun xạ hạt nano Cu.

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát tính chất nhạy khí H₂S với mẫu cảm biến SnO₂ phun xạ Cu ở các nhiệt độ từ 150°C đến 400°C với bước nhiệt 50°C và các nồng độ khí lựa chọn để nghiên cứu từ 0,25 ppm đến 2,5 ppm. Các mẫu sau khi phun xạ để ở điều kiện thường, Cu đã được phun xạ lên bề mặt dây nano SnO₂ nhanh chóng bị ôxy hóa thành CuO. Kết quả nghiên cứu sự thay đổi của điện trở của các mẫu cảm biến SnO₂-CuO được trình bày trên hình 2. Có thể nhận thấy rằng, điện trở (R(Ω)) của dây nano SnO₂-CuO giảm khi đáp ứng khí H₂S và giảm càng mạnh khi nồng độ khí H₂S càng cao. Điều này phù hợp với thực tế là dây nano SnO₂ phun xạ Cu là bán dẫn loại n và H₂S là khí khử (cho điện tử).



Hình 2. Mẫu $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ –10 s đáp ứng khí H_2S ở 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C ở nồng độ từ 0,25 ppm –2,5 ppm (a) và độ đáp ứng khí $S(R_a/R_g)$ phụ thuộc vào nồng độ (b) và phụ thuộc vào nhiệt độ (c).

Kết quả khảo sát đặc trưng đáp ứng khí H_2S của cảm biến $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ với mẫu phún xạ 10s ở trên, có thể thấy rằng độ đáp ứng $S(R_a/R_g)$ tăng lên rất nhanh theo chiều tăng dần của nồng độ khí từ 250ppb đến 2,5ppm và chiều giảm dần của nhiệt độ đo từ 400°C đến 150°C. Với nhiệt độ từ 150°C trở xuống, cảm biến có dấu hiệu hồi phục rất chậm (hình 2a). Với nồng độ rất thấp 250 ppb cho độ đáp ứng lần lượt là $S = 394$ lần ở 150°C; 2,65 lần ở 200°C; 2,1 lần ở 250°C; 1,8 lần; 1,6 lần và 1,5 lần ứng với các nhiệt độ 300°C, 350°C và 400°C (hình 2c). Ở cùng một nhiệt độ, theo chiều tăng của nồng độ khí đo, độ đáp ứng khí của cảm biến tăng lên rõ rệt (hình 2b). Hơn nữa, khi nhiệt độ càng giảm thì độ đáp ứng càng tăng lên. Cụ thể ở nhiệt độ 200°C (hình 2b), độ đáp ứng của cảm biến lần lượt là 2,65 lần; 5,5 lần; 51,8 lần và 1219 lần ở các nồng độ lần lượt từ 250 ppb, 500ppb, 1ppm đến 2,5ppm.

Như vậy, có thể nói rằng, dây nano SnO_2 được phún xạ Cu lên bề mặt đã làm cải thiện độ đáp ứng của cảm biến một cách rõ rệt, hơn nữa nhiệt độ làm việc của cảm biến đạt giá trị 200-250°C. Vai trò xúc tác của Cu được thể hiện một cách rõ rệt trong việc làm tăng cường độ đáp ứng cho cảm biến cũng như làm cảm biến hoạt động theo quy luật.

Các yếu tố để giải thích sự tăng cường độ đáp ứng của cảm biến $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ với khí H_2S đó là (i): Khí H_2S phản ứng rất mạnh mẽ với CuO trong khi Cu có hoạt tính xúc tác làm các phân tử oxy dễ dàng phân tách thành các oxy nguyên tử hơn, do đó, Cu được phún xạ trên bề mặt dây nano sẽ làm cho số lượng ion oxy hấp phụ trên bề mặt (O^- , O_2^- và O^{2-}) tăng lên. Lý giải này phù hợp với thực tế rằng các mẫu cảm biến dây nano SnO_2 phún xạ Cu có điện trở

lớn hơn so với mẫu cảm biến chưa phun xạ; (ii): Lý do thứ hai là biến tính dây SnO₂ bằng phun xạ Cu trên bề mặt sẽ tạo các tiếp xúc Schottky làm cho vùng nghèo điện tử mở rộng ở điểm có hạt nano Cu gắn lên. Cơ chế nhạy khí được hiểu theo hai hướng: Cơ chế tràn spill-over: dưới tác dụng nhiệt độ, các đơn nguyên tử H tách ra từ phân tử H₂S sẽ phản ứng với oxy hấp phụ trên bề mặt SnO₂ theo phản ứng: $H_2S + 3O^{2-} \rightarrow SO_2 + H_2O + 6e^-$ (1). Cơ chế phản ứng hóa học của Cu và H₂S: Cu bị oxi hóa tạo thành CuO là chất bán dẫn loại p. Một lớp chuyển tiếp p-n hình thành ở lớp tiếp xúc SnO₂ và CuO. Khi có xung khí H₂S, CuO phản ứng với khí H₂S tạo thành CuS ($H_2S + CuO \rightarrow CuS + H_2O$) (2). Do CuS có tính dẫn điện tốt giống như kim loại cho nên vùng nghèo điện tử của chuyển tiếp p-n bị thu hẹp. Điện tử được trả lại cho dây nano. Kết quả là điện trở của dây SnO₂ giảm. Khi khí H₂S bị ngắt, dưới tác động của nhiệt độ, CuS nhanh chóng phản ứng với oxy trong không khí và chuyển về dạng CuO ($CuS + 3/2O_2 \rightarrow CuO + SO_2$) (3). Tuy nhiên, khi ở nhiệt độ càng thấp, có ba vấn đề được làm rõ: Thứ nhất là, phản ứng hóa học (1) giữa CuO và H₂S xảy ra với tốc độ rất nhanh; Trong khi đó oxy hấp phụ trên bề mặt rất ít nên gần như không có phản ứng (2). Do đó, ở nhiệt độ thấp, độ đáp ứng của cảm biến SnO₂-CuO là rất lớn. Thứ hai là, thời gian hồi phục của cảm biến lại rất chậm. Nguyên nhân là do ở nhiệt độ thấp, tốc độ phản ứng giải hấp để khôi phục CuS về CuO (3) xảy ra rất chậm, nên điện trở của dây nano rất lâu sau mới trở về giá trị nền. Cơ chế phản ứng ở nhiệt độ thấp gần như xảy ra theo một chiều. Thứ ba là, thời gian đáp ứng khí là rất lớn khi nồng độ khí thấp vì lượng khí không đủ để phản ứng hóa học (1) xảy ra một cách nhanh chóng. Hơn nữa, nếu tiếp tục cho cảm biến đáp ứng khí, độ đáp ứng tiếp tục còn tăng do các phân tử khí đi sâu vào trong bề mặt tiếp xúc SnO₂-CuO và phản ứng tiếp tục xảy ra. Nhưng ở nồng độ khí cao, các phân tử khí nhanh chóng tiếp cận CuO ở bề mặt và ở sâu bên trong tiếp xúc SnO₂-CuO nên các phản ứng hóa học xảy ra rất nhanh dẫn đến độ đáp ứng rất cao và thời gian đáp ứng rất nhanh. Khi nhiệt độ tăng cao, oxy hấp phụ trên bề mặt (O^- , O_2^- và O^{2-}) rất nhiều, dẫn tới khi cảm biến được đáp ứng khí thì hai cơ chế phản ứng (1) và (2) để làm giảm điện trở mẫu cảm biến đồng thời xảy ra. Tuy vậy, phản ứng giải hấp (3) để hồi phục cảm biến cũng đồng thời xảy ra. Do đó, thời gian đáp ứng khí của cảm biến nhanh hơn nhiều dù nồng độ khí đáp ứng thấp. Một hệ quả nữa song song với việc thời gian đáp ứng nhanh là độ đáp ứng ($S(R_a/R_g)$) của cảm biến thấp. Cơ chế tương tác ở nhiệt độ cao có xu hướng xảy ra theo 2 chiều. Khi ngắt khí, phản ứng giải hấp (3) xảy ra rất nhanh, nên cảm biến nhanh chóng đạt được giá trị điện trở nền ban đầu và dẫn tới thời gian hồi phục rất nhanh.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, một số kết luận được chúng tôi đưa ra gồm: (i): Đã chế tạo thành công vật liệu nano SnO₂ cấu trúc dây bằng phương pháp bốc bay nhiệt sử dụng vật liệu nguồn là bột Sn ở 750°C. (ii): Đã biến tính được bề mặt dây nano bằng hạt nano Cu nhờ phương pháp phun xạ DC với thời gian phun xạ là 10 s. (iii): Đã khảo sát tính chất nhạy khí H₂S của cảm biến dây nano SnO₂-CuO với dải nồng độ từ 0,25-2,5 ppm và dải nhiệt độ từ 150-400°C. Đối với cảm biến dây nano SnO₂-CuO được phun xạ Cu lên bề mặt trong 10 s có nhiệt độ làm việc tối ưu là 200°C và độ đáp ứng với 2,5 ppm khí H₂S là 1219 lần ở 2,5 ppm. Cảm biến đã cải thiện độ nhạy khí H₂S rất đáng kể khi được biến tính CuO. (iv): Cảm biến được chế tạo cho độ đáp ứng ở nồng độ rất thấp cỡ ppb. Đây là một trong những điểm mới của nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X. Chen, P. Li, H. Tong, T. Kako, J. Ye, "Nanoarchitectonics of a Au nanoprism array on WO_3 film for synergistic optoelectronic response" Sci. Technol. Adv. Mater. **Vol. 12(4)** (2011), p. 044604.
- [2]. P.R. Solanki, A. Kaushik, V.V. Agrawal, B.D. Malhotra, "Nanostructured metal oxide-based biosensors" NPG Asia Mater. **Vol. 3**, (2011), pp. 17-24.
- [3]. H.B. Wu, J.S. Chen, H.H. Hng and X.W.(D.) Lou, "Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries" Nanoscale **Vol. 4(8)** (2012), pp. 2526-2542.
- [4]. Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, " Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction" Nature Mater. **Vol. 10** (2011), pp. 780-786.
- [5]. H.V. Han, N.D. Hoa, P.V. Tong, H. Nguyen, N.V. Hieu, "Single-crystal zinc oxide nanorods with nanovoids as highly sensitive NO_2 nanosensors," Materials Letters **Vol. 94** (2013), pp. 41-43.
- [6]. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, T. Lomas, P. Chindaudom, "Ion-assisted e-beam evaporated gas sensor for environmental monitoring", Sci. Technol. Adv. Mater. **Vol. 6**, (2005), pp. 261-265.
- [7]. N.D. Hoa, V.V. Quang, N.V. Hieu, D. Kim, "General and scalable route to synthesize nanowire-structured semiconducting metal oxides for gas-sensor applications", J. Alloys and Compounds **Vol. 549** (2013), pp. 260-268.
- [8]. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, "Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors" Adv. Mater. **Vol. 15** (2003), pp. 997-1000.
- [9]. D. Wang, X. Chu, M. Gong, "Gas-sensing properties of sensors based on single-crystalline SnO_2 nanorods prepared by a simple molten-salt method" Sens. Actuators B **Vol. 117** (2006), pp. 183-187.
- [10]. M. Epifani, L. Francioso, P. Siciliano, A. Helwig, et al., " SnO_2 thin films from metalorganic precursors: Synthesis, characterization, microelectronic processing and gas-sensing properties" Sen. Actuators B **Vol. 124** (2007), pp. 217-226.
- [11]. E.M.A. Duraia, Z.A. Mansorov, S. Tokmolden, "Synthesis, characterization and photoluminescence of tin oxide nanoribbons and nanowires" Physica B **Vol. 404** (2009), pp. 3952-3956.
- [12]. S. Budak, G.X. Miao, M. Ozdemir, K.B. Chetry, A. Gupta, "Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO_2) nanowires" J. Crystal Growth **Vol. 291** (2006), pp. 405-411.
- [13]. N.V. Duy, N.D. Hoa, N.V. Hieu, "Effective hydrogen gas nanosensor based on bead-like nanowires of platinum-decorated tin oxide" Sens. Actuators B **Vol. 173** (2012), pp. 211-217.
- [14]. H.-Y. Lai and C.-H. Chen, "Highly sensitive room-temperature CO gas sensors: Pt and Pd nanoparticle-decorated In_2O_3 flower-like nanobundles" J. Mater. Chem. **Vol. 22** (2012), pp. 13204-13208.

ABSTRACT

ENHANCING H₂S GAS-SENSING PERFORMANCE BY SPUTTERING Cu NANOPARTICLES ON THE SURFACE OF SnO₂ NANOWIRES

Enhancing material characteristics, functionalization, and sensing abilities by decorating metal nanoparticles (NPs) on the surface of semiconducting metal oxide nanowires (NWs). In this study, an effective method for the decoration of Cu NPs on the surface of SnO₂ NWs to enhance H₂S gas-sensing performance is introduced. Single crystal SnO₂ NWs were fabricated by chemical vapor deposition (CVD) at 750°C, whereas Cu NPs were decorated on the surface of SnO₂ NWs by sputtering method. Morphology and structure of SnO₂ NWs which were decorated with Cu NPs were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The survey results showed that Cu NPs with size of 40-50 nm are attached on SnO₂ NWs surface. The H₂S sensing characteristics of SnO₂ NWs decorated with Cu NPs were investigated at different temperatures from 150-400°C with step of 50°C. The H₂S sensing characteristics survey results indicated that gas sensor based on SnO₂ NWs decorated Cu exhibited excellent sensing performance to H₂S at very low concentration (0,25-2,5 ppm). Further, response - recovery time, the sensitivity of the sensor depends markedly on temperature and H₂S concentration.

Keywords: SnO₂ nanowires; H₂S gas sensor; Cu nanoparticles.

Nhận bài ngày 25 tháng 02 năm 2018

Hoàn thiện ngày 13 tháng 3 năm 2018

Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 4 năm 2018

Địa chỉ: ¹ Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất;

² Khoa Dầu khí, Trường Đại học Mở - Địa chất;

³ Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học Vật liệu (Itims), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

* Email: dinhvanthien@hmg.edu.vn.