

CHẾ TẠO MÀNG MỎNG SnO₂ CÓ CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Trịnh Thanh Thủy, Từ Ngọc Hân, Lê Khắc Bình, Lê Viết Hải

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 03 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 26 tháng 02 năm 2008)

TÓM TẮT: Chúng tôi đã chế tạo màng mỏng SnO₂ từ vật liệu ban đầu SnCl₄.5H₂O bằng phương pháp Sol-gel và xét sự ảnh hưởng của các chất phụ gia (PEG, axit oxalic, axit tartaric, axit citric) lên kích thước hạt và khả năng tạo thành lỗ xốp trên màng. Kết quả từ các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh SEM cho ta thấy hạt SnO₂ trên màng có kích thước từ 13 đến 26nm tùy từng loại xúc tác. Bước đầu đã quan sát được những lỗ xốp tương đối đồng đều trên màng. Độ truyền qua của màng là khá tốt trong vùng bước sóng từ 400-1100 nm.

Từ khóa: SnO₂ cấu trúc nano, sol-gel, chất phụ gia hữu cơ, màng mỏng.

1. GIỚI THIỆU

SnO₂ là loại vật liệu dẫn điện trong suốt đáp ứng được nhiều yêu cầu của thị trường. Đặc tính nhạy khí của loại vật liệu này cũng đang giành được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Trong thời gian qua, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo thành công màng mỏng SnO₂ với những hạt kích thước nano trên màng bằng phương pháp Sol-gel từ nguyên liệu ban đầu SnCl₄.5H₂O. Màng mỏng ở kích thước nano với những lỗ xốp trên màng đang có những tiềm năng ứng dụng to lớn.

2. THỰC NGHIỆM

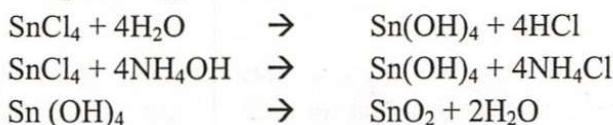
Hoá chất

SnCl ₄ .5H ₂ O (TQ)	Axit Tartaric (TQ)
NH ₄ OH (TQ)	Axit Oxalic (TQ)
PEG (Merk)	Axit Citric (TQ)

Quá trình tổng hợp màng mỏng như sau:

Cho dung dịch NH₄OH 1% vào bình phản ứng, nhỏ từ từ dung dịch SnCl₄ 1,2M và chất phụ gia cần khảo sát vào hỗn hợp, khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 24h. Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch xuất hiện kết tủa trắng đục, nhờ quá trình quay ly tâm, sản phẩm được loại ion Cl⁻ và tách thành hai lớp. Phần kết tủa được lọc qua bộ lọc áp suất kém, rửa lại nhiều lần bằng nước cất và được phân tán trong dung môi nước cất. Tiến hành phủ màng bằng phương pháp spin coating. Các mẫu màng sau khi phủ được nung ở các nhiệt độ 400°C, 500°C với những thời gian ủ khác nhau nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ lên sự thay đổi cấu trúc của vật liệu.

Các phản ứng cơ bản:



3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1.Ảnh hưởng của quá trình tạo màng lên cấu trúc hạt SnO₂ trên màng (với xúc tác PEG)

Chất phụ gia PEG (chiếm 0,35% wt.) được cho vào trong giai đoạn đầu của quá trình tạo hạt, được hoà tan và khuấy trộn kỹ với dung môi, sau đó từ từ cho các chất tham gia phản ứng vào.

3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

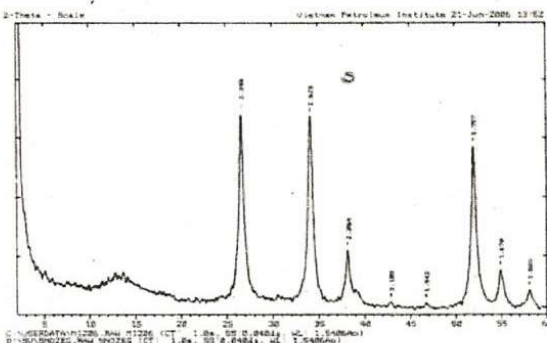
Cấu trúc của hạt SnO₂ (nung ở 400°C, 500°C, ủ trong 6h) trên màng được xác định từ các phép đo nhiễu xạ tia X (hình 1, 2). Kết quả phép đo cho thấy màng SnO₂ tạo được có cấu trúc đa tinh, các đỉnh đặc trưng hiện rõ và đỉnh nhiễu xạ mở rộng chứng tỏ hạt thu được có kích thước khá nhỏ. Cấu trúc SnO₂ thu được kết tinh khá tốt ngay khi nung ở nhiệt độ thấp (400°C). Từ phổ nhiễu xạ tia X, chúng tôi quan sát được những đỉnh đặc trưng cho cấu trúc tứ diện của SnO₂ ((110), (101), (211)) từ đó có thể xác định màng tạo được là màng SnO₂ có chứa các hạt nano tinh thể.

Kích thước của các hạt SnO₂ nhận được có thể tính từ độ bán rộng của đỉnh tán xạ đặc trưng trong giản đồ nhiễu xạ tia X (ứng với mặt (110)) nhờ công thức Scherrer. Kết quả được cho bởi bảng 1:

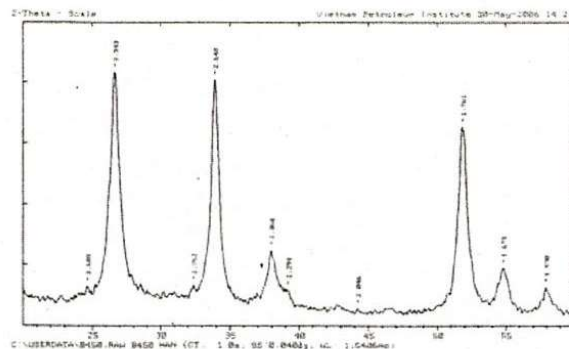
Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên kích thước hạt SnO₂

Nhiệt độ nung [°C]	Kích thước hạt [nm]	Hằng số mạng [Å ⁰]	
		a	c
400°C	20,8	4,778	3,170
500°C	25,6	4,797	3,186

Việc nung màng ở nhiệt độ tương đối thấp (400oC, 500oC) nhưng đã tạo được kết tinh SnO₂ khá tốt mở ra một hướng nghiên cứu cho khả năng ứng dụng của màng trên các vật liệu rẻ tiền, nhiệt độ thấp.



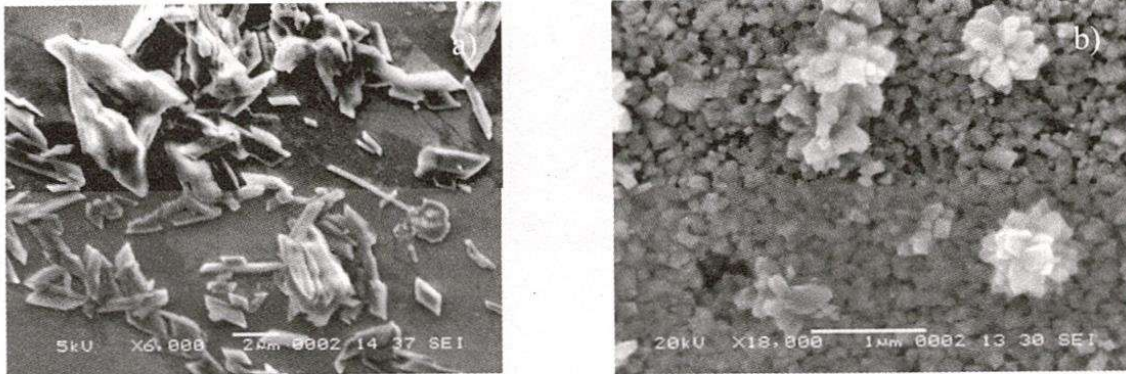
Hình 1. Phổ XRD màng SnO₂ chất phụ gia PEG, nung ở 400°C, ủ trong 6 giờ



Hình 2. Phổ XRD màng SnO₂ chất phụ gia PEG, nung ở 500°C, ủ trong 6 giờ

Ảnh SEM của màng SnO₂ được nung ở 400°C và 500°C cho thấy hình ảnh bề mặt của chúng. Qua đó, chúng ta có thể thấy các hạt SnO₂ kết tinh khá tốt ở cả 2 vùng nhiệt độ khảo

sát, trong đó, các hạt được nung ở 500°C có cấu trúc tứ diện và kết khối rõ rệt, kích thước hạt khá lớn. Tuy nhiên, các hạt định hướng ngẫu nhiên, không xác định được hướng ưu tiên. Ở màng được nung ở 400°C ta đã quan sát được các hạt có cấu trúc đa tinh khá đồng đều về mặt kích thước.



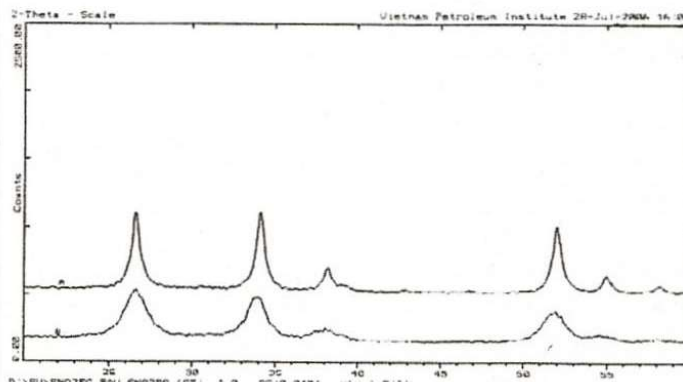
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu màng SnO₂ tương ứng với các nhiệt độ nung khác nhau (a.500°C, b.400°C)

3.1.2 Ảnh hưởng của thời gian ủ nhiệt

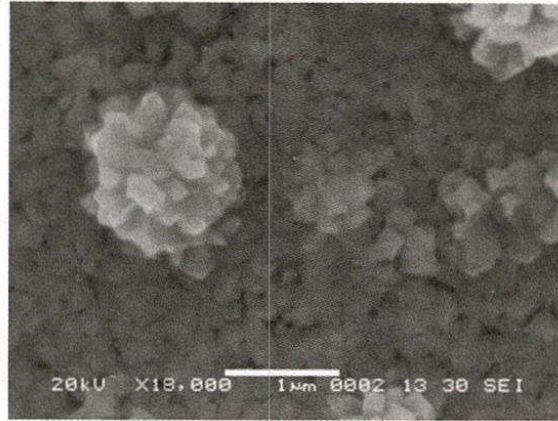
Chúng tôi tiến hành thay đổi thời gian ủ nhiệt của màng SnO₂ được nung ở 400°C. Sự thay đổi kích thước tinh thể của các hạt SnO₂ theo nhiệt độ ủ cũng được trình bày trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Khi tăng nhiệt độ ủ, cường độ vạch nhiễu xạ tăng và độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ tương ứng đều giảm. Như vậy, hạt kết tinh tốt hơn khi cung cấp năng lượng nhiệt. Bên cạnh đó, khi kéo dài thời gian ủ nhiệt, chúng tôi quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ mạnh lên và thu hẹp dần. (hình 4)

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian ủ lên kích thước hạt SnO₂

Chất phụ gia	Thời gian ủ [giờ], 400°C	Kích thước hạt [nm]	Hằng số mạng [Å ⁰]	
			a	c
PEG	4	14,6	4,776	3,186
	6	20,8	4,778	3,170



Hình 4. Phổ XRD của màng SnO₂ nung ở 400°C, thời gian ủ khác nhau



Hình 5. Ảnh SEM của màng SnO₂ (với chất xúc tác PEG) được nung ở 400oC ù trong 6giờ

Ảnh SEM (hình 5) của màng SnO₂ cho thấy hình dạng kết tinh của chúng trên bề mặt màng. Quan sát ảnh SEM, chúng tôi nhận thấy các hạt SnO₂ kết tinh khá tốt, có cấu trúc tứ phương rõ rệt, và kích thước tương đối phù hợp với kết quả đã ước lượng từ công thức Scherrer dù không quan sát thấy biên hạt rõ ràng. Qua ảnh SEM, chúng tôi cũng bước đầu quan sát được những lỗ xốp có kích thước nhỏ, tương đối đồng đều trên bề mặt màng.

3.2 Ảnh hưởng của các loại xúc tác lên cấu trúc tinh thể SnO₂

Chúng tôi tiếp tục tiến hành tổng hợp màng SnO₂ với những loại chất phụ gia là các axit hữu cơ (axit tartaric, axit citric, axit oxalic) để đánh giá ảnh hưởng của chúng lên kích thước hạt SnO₂ tạo được. Các mẫu được nung ở 400°C và ủ trong 6 giờ.

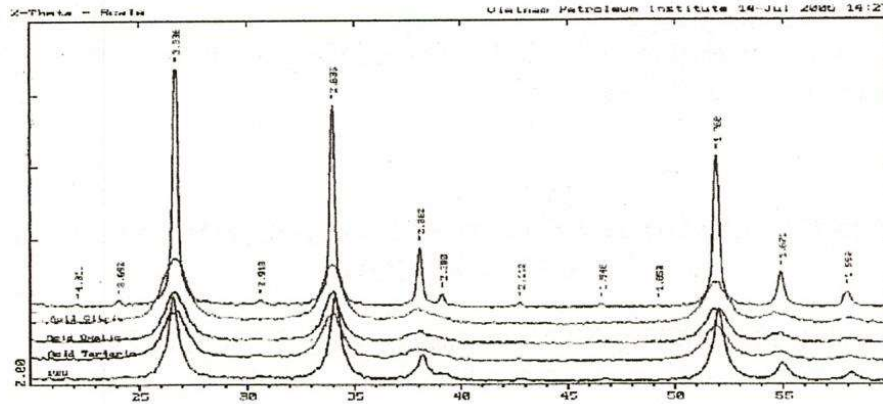
Kết quả được cho bởi bảng:

Bảng 3. Kích thước hạt SnO₂ tổng hợp với những chất phụ gia khác nhau được tính bằng công thức Scherrer

Chất phụ gia	Kích thước hạt [nm]	Hằng số mạng [A ⁰]	
		a	c
PEG	20,8	4,778	3,170
Tartaric axit	13,7	4,756	3,186
Oxalic axit	18,6	4,750	3,184
Citric axit	17,1	4,756	3,173
Không có chất phụ gia	80,8	4,786	3,179

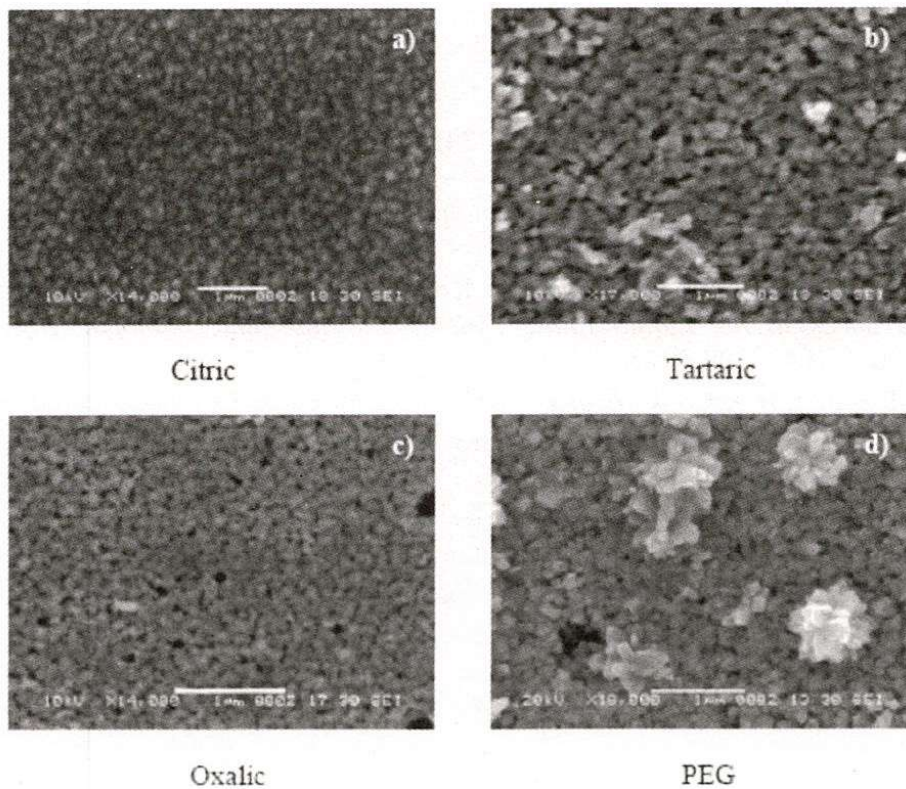
Kết quả nhiễu xạ của các mẫu màng được tổng hợp với những chất phụ gia khác nhau cho thấy tất cả các đỉnh đặc trưng đều xuất hiện với độ rộng vạch phổ khá lớn. Kích thước hạt SnO₂ được tính bằng công thức Scherrer (được trình bày trong bảng 3) cho thấy ảnh hưởng rất rõ nét của các chất phụ gia lên kích thước hạt tạo thành. Kích thước hạt giảm đáng kể khi ta cho vào trong quá trình phản ứng các chất phụ gia hữu cơ.

Phổ nhiễu xạ tia X được lồng ghép nhằm minh họa cho sự thay đổi kích thước hạt khi cho các chất phụ gia khác nhau được trình bày trên hình 6.



Hình 6. Phổ XRD của màng SnO₂ với những chất phụ gia khác nhau

Hình 7 minh họa bề mặt màng SnO₂ tạo được với những chất xúc tác khác nhau. Qua đó, chúng ta thấy, với xúc tác axit Citric, bề mặt màng có sự đồng đều nhất về kích thước hạt và có sự xuất hiện các lỗ xốp tương đối đồng nhất.



Hình 7. Ảnh SEM của các mẫu màng SnO₂ tổng hợp với những chất phụ gia khác nhau

4.KẾT LUẬN

Màng SnO₂ với các tinh thể SnO₂ được tạo thành bằng phương pháp Sol-gel thông qua các vật liệu vô cơ ban đầu. Các thông số về cấu trúc màng, kích thước hạt được xác định qua các

phép đo XRD, SEM. Thông qua đó, có thể kết luận quá trình xử lý nhiệt có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc màng và kích thước hạt, sự kết khối và phát triển của các hạt có thể giảm bớt thông qua việc sử dụng các loại xúc tác hữu cơ.

SYNTHESIS OF NANO-STRUCTURE TIN OXIDE THIN FILMS BY SOL-GEL METHOD

Trinh Thanh Thuy, Tu Ngoc Han, Le Khắc Bình, Le Viet Hai
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: *SnO₂ nanoparticles have been synthesized by sol-gel method using the simple starting precursor SnCl₄.5H₂O. The sol-gel process with surface modifying agents (SMAs) (such as PEG, Tartaric acid, Oxalic acid, Citric acid) in the solutions can improve the ability to control nanosize and mesopores of SnO₂ thin films. The XRD results and SEM image show that the average grain size of SnO₂ nanoparticles is about 13-26 nm depending on the SMAs. The average transmittance of thin films is about 80% in 400-1100 nm region.*

Key words: *SnO₂ nano-structure, sol-gel, surface modifying agents, thin film.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Terho Kololuoma, *Preparation of multifunctional coating*, The Auditorium, America, (2003).
- [2]. Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, Charles J.O' Connor; *Recent Advances in the Liquid Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles*, Chem.Rev (2004); 104; 3890-3946.
- [3]. D.P.Birnie, *Handbook of Sol-gel Techniques for Glass Producers and users*.
- [4]. Santos Dal, A.C.Antunes, C. Ribeiro; *Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of SnO₂ thin films prepared by Sol-gel method*; Materials Letters 57 (2003) 4378-4381.
- [5]. Masashi Shoyama, Noritsugu Hashimoto; *Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified Sol-gel process*; Sensors and Actuators B 93 (2003) 585-589.