

KHẢO SÁT TÍNH NHẠY KHÍ AMÔNIAĆ (NH₃) CHỌN LỌC TẠI NHIỆT ĐỘ PHÒNG SỬ DỤNG CẢM BIẾN TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO CÁC BÓN ĐA THÀNH

Nguyễn Quang Lịch⁽¹⁾, Nguyễn Công Tú⁽¹⁾, Lý Tuấn Anh⁽¹⁾, Trần Phúc Thành⁽¹⁾

Phan Quốc Phô⁽¹⁾, Nguyễn Hữu Lâm^(1,2)

(1) Viện Vật lý kỹ thuật (SEP), Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

(2) Viện Tiên tiến về Khoa học và công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

(Bài nhận ngày 16 tháng 10 năm 2012, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 12 năm 2012)

TÓM TẮT: Cảm biến khí amôniac (NH₃) trên cơ sở ống nano cacbon đa thành (MWCNT) đã được nghiên cứu và chế tạo. MWCNT dạng màng được mọc trực tiếp trên điện cực Pt bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) để chế tạo linh kiện cảm biến. Kết quả cho thấy màng CNT đáp ứng khí NH₃ có chọn lọc tại nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Ống nano cacbon (CNT); cảm biến; lắng đọng hóa học pha hơi (CVD).

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, những nghiên cứu trong lĩnh vực cảm biến phát hiện phân tử khí đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước. Mục tiêu cuối cùng của các nhà nghiên cứu cảm biến khí là tạo ra một thiết bị điện tử có thể phát hiện từng loại khí có trong môi trường với giới hạn nồng độ phát hiện thấp, độ nhạy cao, có tính chọn lọc và độ lặp lại cao. Hiện nay, môi trường sống ngày càng ô nhiễm với sự xuất hiện của nhiều loại khí độc hại hoặc dễ gây cháy nổ như: khí ga hóa lỏng (LPG), CO₂, NH₃, NO₂, H₂, ... trong số này thì khí NH₃ là phổ biến. Khí NH₃ được sử dụng trong nông nghiệp, trong quá trình chẩn đoán sức khỏe, hay trong quá trình phân hủy thức ăn, chất hữu cơ ...

Cảm biến khí NH₃ chủ yếu được phát triển trên cơ sở các ôxít kim loại có tính bán dẫn (ví

dụ: SnO₂, ZnO...). Những cảm biến loại này thường có nhiệt độ làm việc cao trong vùng từ 300 °C đến 400 °C. Để tiết kiệm năng lượng và giảm nhiệt độ làm việc của cảm biến, các nhà nghiên cứu đã tìm kiếm những vật liệu mới có thể thay thế cho vật liệu ôxít kim loại có tính bán dẫn. Ống nano cacbon (CNT) là một trong những vật liệu thay thế hấp dẫn nhất. CNT có nhiều tính chất ưu việt như: có thể nhạy khí ở nhiệt độ phòng, tỷ lệ diện tích bề mặt so với thể tích lớn... Có nhiều loại cảm biến khí NH₃ trên cơ sở CNT được phát triển như: cảm biến kiểu ion hóa [1], cảm biến kiểu tụ [2,3], cảm biến kiểu CNT transistor trường [4], cảm biến điện trở [5]... Tuy nhiên trong số này, loại cảm biến điện trở thường được quan tâm phát triển vì linh kiện cảm biến loại này dễ chế tạo và dễ khảo sát so với các loại khác.

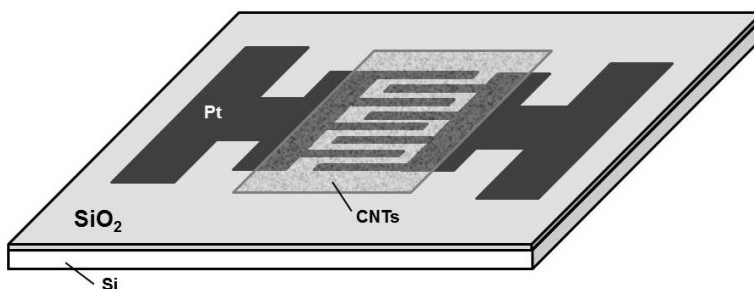
Trong bài báo này, CNT được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi

(CVD) sử dụng xúc tác Ni để mọc CNT trên vùng điện cực kim loại Platin (Pt). CNT được làm sạch bằng cách ủ nhiệt trong không khí tại nhiệt độ 400 °C. Kích thước và cấu trúc của CNT được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao FESEM-S4800. Hệ Keithley 197A được sử dụng để khảo sát đặc trưng nhạy khí NH₃ của CNT.

THỰC NGHIỆM

Để linh kiện sử dụng là Si(001) được oxy hóa nhiệt để tạo một lớp oxit silic làm lớp cách điện. Tiếp theo đó, phần Si được phủ một lớp nhạy sáng và thực hiện quá trình quang khắc, ăn mòn tạo cấu trúc mong muốn. Điện cực Pt được chế tạo trên bề mặt để SiO₂ bằng công

nghệ vi điện tử có dạng hình răng lược đan xen nhau (hình 1). Sau đó, một lớp kim loại Ni đóng vai trò lớp xúc tác được phủ lên vùng điện cực răng lược bằng phương pháp phun xạ. Bề dày của lớp kim loại xúc tác khoảng 8-10 nm và được xác định một cách chính xác bằng hệ đo vi cân tinh thể thạch anh (QCM – Quartz Crystal Microbalance). Tiếp theo, để có điện cực được đưa vào bên trong buồng phản ứng của hệ CVD nhiệt. Ở đây, CNT được tổng hợp tại nhiệt độ 750 °C với khí nguồn được chọn là C₂H₂, thời gian phản ứng là 30 phút. Khí N₂ được sử dụng làm khí mang để tạo môi trường khí trơ trong suốt quá trình thực hiện tạo mẫu, đồng thời bảo vệ CNT mới hình thành khỏi bị oxy hóa bởi oxy trong không khí.



Hình 1: Mô tả cảm biến kiểu điện trở răng lược và màng CNT được tổng hợp trên vùng điện cực răng lược Pt phủ trên đế SiO₂/Si

Ngay sau quá trình tạo CNT, mẫu được đưa về nhiệt độ 400 °C để làm sạch. Quá trình làm sạch được thực hiện bằng việc ủ mẫu có chứa màng CNT trong môi trường không khí. Ở nhiệt độ này, oxy trong không khí có thể phản ứng oxy hóa cacbon vô định hình. Cần chú ý rằng cacbon tinh thể của CNT không thể bị phá hủy ở nhiệt độ ủ nêu trên. Cuối cùng, sau khi

kết thúc quá trình ủ nhiệt, mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Bề mặt và cấu trúc của màng CNT sẽ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được khảo sát bằng hệ đo khí kín sử dụng thiết bị Keithley 197A kết nối với máy tính.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

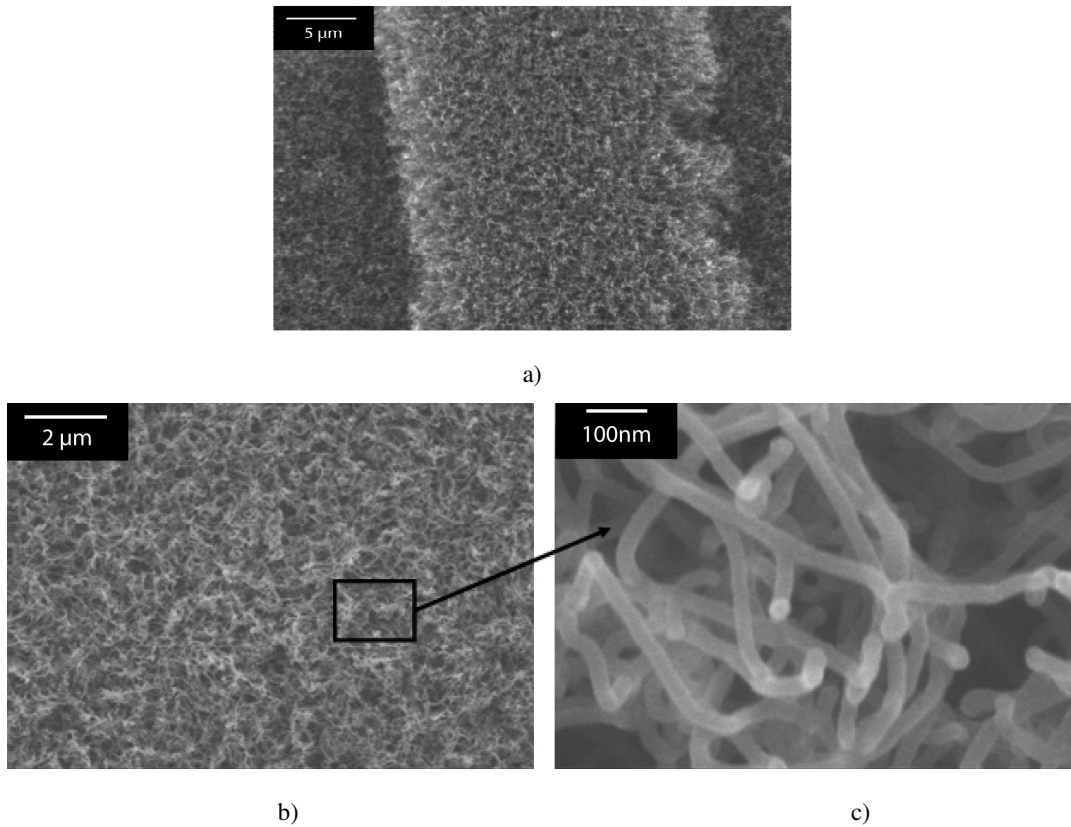
Hình 2 là ảnh hiển vi điện tử quét FESEM của mẫu được tổng hợp tại nhiệt độ 750 °C trong thời gian 30 phút và được ủ nhiệt tại 400 °C. Có thể thấy CNT ở đây mọc rất đều và có đường kính trung bình khoảng 30 nm. Trong quá trình mọc, ống CNT có độ dài đủ lớn, kết lại với nhau để tạo thành một màng CNT khá dày. Ảnh FESEM cũng cho thấy lớp CNT không những hình thành ở vùng giữa các điện cực Pt mà còn xuất hiện trên các điện cực đó với mật độ thấp hơn (hình 2a).

Quá trình mọc CNT bằng phương pháp CVD chủ yếu được giải thích bằng cơ chế VLS (khí - lỏng - rắn). Trong cơ chế này, quá trình mọc CNT được hỗ trợ bởi các hạt xúc tác và kích thước của CNT phụ thuộc vào kích thước các hạt xúc tác. Trong quá trình mọc, vai trò của các hạt xúc tác rất quan trọng. Chỉ những hạt xúc tác phù hợp mới thúc đẩy việc hình thành cấu trúc CNT. Các nghiên cứu cho thấy ống CNT được hình thành theo hai cơ chế chính là “phát triển tại đỉnh” (tip-growth) và “phát triển tại gốc” (base-growth) [6,7]. Liên quan đến cơ chế thứ nhất, các nguyên tử cacbon sẽ bám vào mặt dưới của các hạt kim loại và đẩy các hạt kim loại lên làm cho các hạt kim loại này luôn gắn vào đầu của ống cacbon trong quá trình phát triển. Do đó, ống cacbon thường được phát triển có kích thước dài và bề mặt mịn. Cơ chế thứ hai là các hạt kim loại sẽ đóng vai trò trợ giúp cho sự phát triển của ống cacbon. Các

nguyên tử cacbon luôn bám vào mặt trên của các hạt kim loại làm cho ống cacbon phát triển theo chiều ngược trong khi các hạt kim loại luôn bám chặt vào bề mặt để bán dẫn.

Trên bề mặt điện cực Pt và tại vùng giữa các điện cực trên đế SiO₂, bề mặt ôxit silic phẳng, nhẵn sẽ hỗ trợ các nguyên tử xúc tác di chuyển và tích tụ thành các hạt xúc tác có kích thước cỡ nanomet phù hợp cho sự hình thành CNT. Từ đó, CNT hình thành trên lớp xúc tác có bề dày thích hợp trong khoảng 8 - 10 nm. Với kích thước các hạt xúc tác và điều kiện của phản ứng CVD đã nêu thì CNT hình thành có mật độ rất cao nên các CNT có thể dễ dàng tiếp xúc với điện cực tạo nên một tiếp xúc tốt giữa màng CNT và các điện cực rỗng lược Pt.

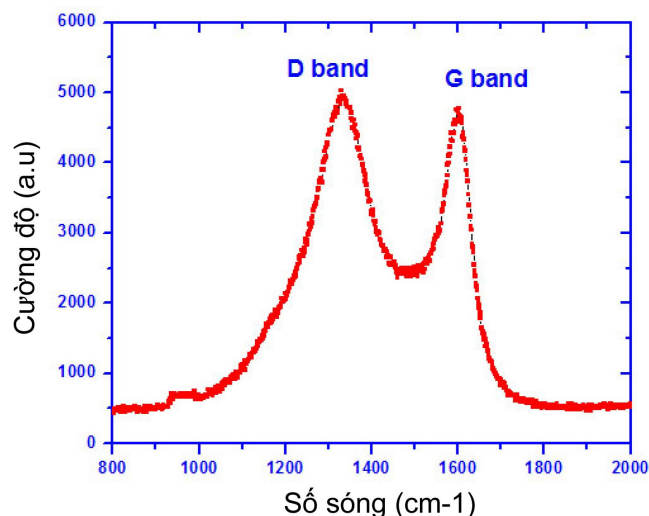
Việc làm sạch CNT bằng phương pháp ủ nhiệt tại nhiệt độ 400 °C trong môi trường không khí cho kết quả bề mặt của màng CNT không tạo thành các cụm cacbon vô định hình rõ rệt và giảm thiểu các sai hỏng cấu trúc. Tại vùng nhiệt độ này, ôxy sẽ tham gia quá trình đốt cháy các phần tử vô định hình tạo thành khí CO₂ và được đẩy ra ngoài. Các hình ảnh chụp FESEM có độ phóng đại lớn (hình 2b, 2c) cho thấy màng CNT sau khi ủ nhiệt có độ sạch cao, bề mặt ống CNT mịn và phía đầu ống CNT có xuất hiện các hạt xúc tác, phù hợp với cơ chế hình thành CNT đã nêu trên.



Hình 2. Ảnh FESEM của CNT được tổng hợp bằng phương pháp CVD tại nhiệt độ 750 °C trong thời gian 30 phút trên đế SiO₂ có chứa điện cực rỗng Pt. Các ống CNT kết hợp với nhau tạo thành màng carbon dày trên toàn bộ vùng diện tích giữa và trên điện cực (a). Ảnh phóng đại x 10.000 lần (b) và x 150.000 lần (c) của màng CNT thu được.

Hình 3 thể hiện kết quả đo phổ Raman của ống nano carbon đa thành hình thành với điều kiện nêu trên. Ở đây, chúng tôi sử dụng nguồn ánh sáng kích thích là laser He-Ne với bước sóng 632,8 nm. Cấu trúc đa lớp của ống CNT được xác định bởi sự xuất hiện của đỉnh phổ tại giá trị 1590 cm⁻¹ (đỉnh G-band). Phổ G-band có

bề rộng phổ khá hẹp thể hiện cấu trúc tinh thể khá tốt của ống nano carbon. Ngoài ra, đỉnh có giá trị cỡ 1325 cm⁻¹ được xác định do cấu trúc bất trật tự của ống nano carbon, có thể từ các sai hỏng, tạp chất một phần còn tồn tại dính trên bề mặt ống carbon.

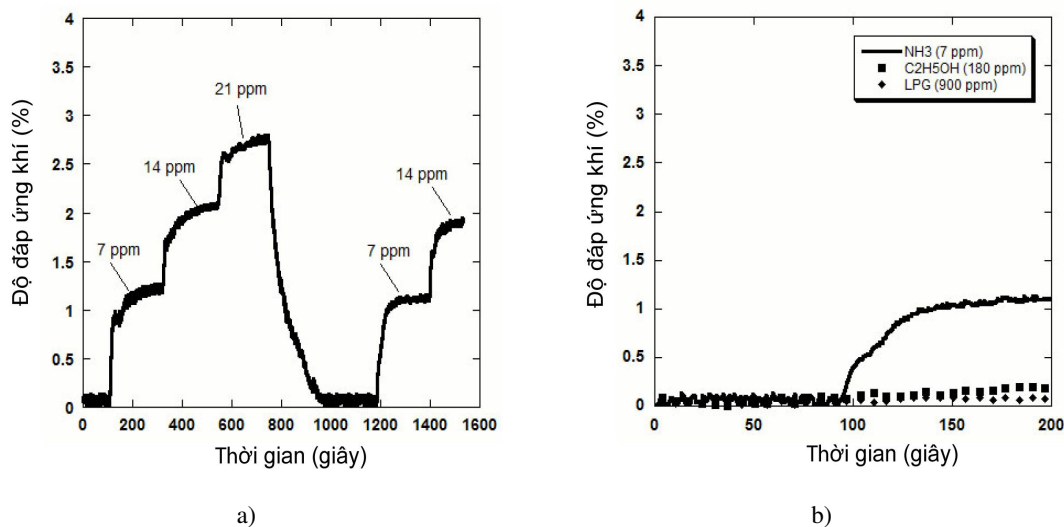


Hình 3. Phổ Raman của màng CNT nhận được, đỉnh G-band thể hiện tính tinh thể của ống cacbon đa thành, đỉnh D-band thể hiện tính bất trật tự của cấu trúc.

Ống nano cacbon có thể được sử dụng để làm cảm biến nhạy khí NH₃. Tính nhạy khí NH₃ của ống CNT được cho là do sự trao đổi điện tử của khí NH₃ với bề mặt ống CNT. Khi CNT hấp thụ phân tử khí NH₃ (một loại khí có tính khử), điện trở của CNT tăng lên, tính chất này giống tính chất nhạy khí của bán dẫn loại p hoặc vật liệu dẫn điện bằng lỗ trống [5,8,9]. Phân tử khí NH₃ sẽ cho CNT điện tử, những điện tử này sẽ liên kết với “lỗ trống” trong CNT làm giảm mật độ các hạt mang điện do đó làm giảm độ dẫn của CNT.

Hình 4a là kết quả khảo sát đặc trưng nhạy khí của màng CNT thu được đối với khí NH₃. Có thể nhận thấy cảm biến trên cơ sở CNT có đáp ứng với khí NH₃ ngay tại nhiệt độ phòng. Trong thực nghiệm, chúng tôi đã sử dụng

buồng khí kín có chứa NH₃ với các nồng độ khí thấp và có thể thay đổi (giá trị nồng độ khí được xác định thông qua thiết bị đo nồng độ khí NH₃ *BW Canada Gas Alert*). Có thể nhận thấy rõ sự thay đổi về độ đáp ứng khí ($\text{Response \%} = (R_{\text{gas}} - R_0)/R_0 \times 100\%$), trong đó R_{gas} và R_0 là điện trở của màng CNT khi có khí thử và khi chưa có khí thử. Nói cách khác đây chính là sự thay đổi điện trở của màng chứa CNT. Điện trở màng CNT thay đổi ngay lập tức khi môi trường có khí NH₃, mặc dù với nồng độ thấp khoảng 7 ppm. Chúng tôi tiếp tục thay đổi nồng độ khí với bước nhảy 7 ppm thì nhận thấy độ đáp ứng khí vẫn tăng ổn định ~ 1% qua từng giá trị nồng độ đo. Thời gian đáp ứng khí của ống nano cacbon với khí NH₃ là khá tốt, điện trở tăng nhanh ngay khi có khí thử được bơm vào.



Hình 4. Khảo sát đặc trưng nhạy khí của CNT với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng với các nồng độ khác nhau (a) và với một số loại khí khác (b). Kết quả cho thấy màng CNT nhạy tốt và có tính chọn lọc với khí NH₃

Sau khi điện trở của mẫu đã ổn định, chúng tôi tiến hành mở buồng khí để CNT nhả khí NH₃. Kết quả cho thấy độ đáp ứng khí giảm mạnh về không sau khoảng thời gian 200 giây. Điều này đồng nghĩa với việc điện trở của mẫu quay trở về giá trị ban đầu trước khi đo. Sau khi điện trở mẫu ổn định, chúng tôi lại tiếp tục đưa khí thử vào để kiểm tra tính lặp lại của cảm biến. Qua đồ thị, có thể dễ dàng nhận thấy độ đáp ứng khí của mẫu vẫn tăng ổn định với cùng biên độ, thời gian đáp ứng đều giống như ban đầu.

Hình 4b thể hiện kết quả nhạy khí NH₃ có tính chọn lọc của màng CNT tại nhiệt độ phòng. Chúng tôi tiến hành khảo sát với hai khí thử khác là hơi cồn và khí ga hóa lỏng (LPG). Với các khí thử NH₃, hơi cồn, khí LPG lần lượt các nồng độ tương ứng 7 ppm, 180 ppm và 900 ppm, ta có thể dễ dàng nhận thấy sự khác nhau

trên đồ thị đáp ứng khí với ba loại khí nêu trên. Độ đáp ứng với khí NH₃ thể hiện rõ ràng ngay khi có khí thử. Ngược lại, với hai khí thử là LPG và hơi cồn thì độ đáp ứng khí không rõ ràng tại và sau thời điểm đưa khí thử vào. Chúng tôi cũng nhận được các kết quả với ba loại khí thử nêu trên có nồng độ lớn vài trăm ppm đến vài nghìn ppm. Qua sự tương phản rõ nét đó, có thể rút ra nhận xét rằng CNT thể hiện tính nhạy khí tốt với khí NH₃ và ngược lại nó thể hiện tính nhạy khí kém với khí LPG và hơi cồn.

Kết quả khảo sát đặc trưng nhạy khí như trên cho thấy độ nhạy của cảm biến khí trên cơ sở CNT vẫn còn thấp (thông qua giá trị độ đáp ứng khí thay đổi còn nhỏ), nhưng khá rõ ràng. Phổ Raman cũng cho thấy CNTs có những sai hỏng và còn tồn tại cacbon vô định hình trên bề mặt ống. Các tạp này cản trở các phân tử khí

NH₃ liên kết với CNT khiến độ nhạy của CNT còn thấp.

KẾT LUẬN

Ống nano cacbon đa thành đã được tổng hợp thành công trên đế ôxít silic có điện cực kim loại Pt. Việc xử lý nhiệt cho kết quả màng CNT có độ sạch tốt và ống CNT khá mịn, kích thước ống khá nhỏ khoảng 30 nm. Các kết quả khảo sát độ nhạy khí với một số loại khí thử như

NH₃, hơi cồn và khí LPG cho thấy màng CNT có thể nhạy khí NH₃ thậm chí ở nhiệt độ phòng. Mặt khác màng CNT cũng thể hiện tốt tính chất nhạy khí có chọn lọc với loại khí này với các nồng độ khí khác nhau.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin được cảm ơn sự hỗ trợ từ Quỹ quốc gia về phát triển khoa học và công nghệ (NAFOSTED) cho đề tài có mã số 103.02.99.09.

INVESTIGATION OF SENSITIVITY AND SELECTIVITY OF MWCNT-BASED SENSOR FOR AMMONIAC GAS DETECTION AT ROOM TEMPERATURE

Nguyen Quang Lich⁽¹⁾, Nguyen Cong Tu⁽¹⁾, Ly Tuan Anh⁽¹⁾, Tran Phuc Thanh⁽¹⁾

Phan Quoc Pho⁽¹⁾, Nguyen Huu Lam^(1,2)

(1) School of Engineer Physics, Hanoi University of Science and Technology

(2) Advanced Institute for Science and Technology (AIST), Hanoi University of Science and Technology

ABSTRACT: Gas sensors based on multi-walled carbon nanotube (MWCNT) for detecting gaseous molecules of ammoniac (NH₃) were developed and investigated. MWCNT film was grown directly by chemical vapor deposition (CVD) method on Pt electrodes to fabricate sensor device. The CNT based – gas sensor is shown sensitively and selectively to NH₃ gas at room temperature.

Keywords: Carbon nanotube (CNT); sensor; chemical vapor deposition (CVD).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Jiarui Huang, Junhai Wang, Cuiping Gu, Kun Yu, Fanli Meng, Jinhuai Liu, Sensors and Actuators A. 150, 218 (2009).
- [2]. Yan Chen, Fanli Meng, Minqiang Li, Jinhuai Liu, Sensors and Actuators B. 140, 396 (2009).
- [3]. Junya Suehiro, Guangbin Zhou and Masanori Hara, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 L109 (2003).
- [4]. Paolo Bondavalli, Pierre Legagneux, Didier Pribat, Sensors and Actuators B. 140, 304 (2009).
- [5]. Radouane Leghrib, Roman Pavelko, Alexandre Felten, Alexey Vasiliev, Carles Canéc, Isabel Gracia, Jean-

- Jacques Pireaux, Eduard Llobet, *Sensors and Actuators B*. 145 411 (2010).
- [6]. S. Helveg et al. *Nature*, 427, 426 (2004).
- [7]. Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, and M. Kumar, *Materialstoday*, 7, 22 (2004).
- [8]. S.G. Wang, Qing Zhang, D.J. Yang, P.J. Sellin, G.F. Zhong, *Diamond and Related Materials*. 13, 1327 (2004).
- [9]. Y.H. Li, Y.M. Zhao, Y.Q. Zhu, J. Rodriguez, J.R. Morante, E. Mendoza, C.H.P. Poa, S.R.P. Silva, *Carbon*. 44, 1821 (2006).