

CHẾ TẠO SENSOR KHÍ ĐỘ NHẠY CAO TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU ABO_3

Nguyễn Ngọc Toàn (a,b,) Đỗ Thị Anh Thư^a, S. Sau kko^b, V. Lan tto^b

a. Viện Khoa học Vật liệu, Trung Tâm KHTN & CNQG, Đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội Việt Nam.

b. Microelectronics and Materials Physics Lab, University of Oulu, Finland.

TÓM TẮT

Các loại sensor chế tạo trên cơ sở vật liệu có kích thước nano $LaFeO_3$ và $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ bằng kỹ thuật Sol-gel đã tăng thiết diện hấp thụ bề mặt và độ nhạy lên đáng kể. Các loại sensor này có khả năng phát hiện được các loại khí ở các nồng độ thấp, từ 20ppm đối với khí monoxide carbon, hydro carbon và từ 0,5ppm đối với NO và NO_2

Việc áp dụng công nghệ Solgel và in lưới cho phép chế tạo các loại sensor khí ABO_3 có độ nhạy cao, rẻ tiền, có khả năng cạnh tranh với các loại sensor đã bán trên thị trường thế giới và đáp ứng được các chỉ tiêu mới của Mỹ và khối Cộng đồng chung Châu Âu (EU)

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay việc ô nhiễm môi trường đang ở mức báo động và là một trong những vấn đề bức bách

đang được nhiều Quốc gia trên thế giới quan tâm. Tuy việc kiểm tra và giám sát mức độ ô nhiễm của môi trường không khí đang bị giới hạn bởi các kỹ thuật của các thiết bị phân tích khí đắt tiền được sử dụng phát triển các cảm biến khí là điều rất cần thiết để giảm giá thành và tăng cường số lượng các thiết bị đo đạc và giám sát các vùng bị ô nhiễm.

Theo quy định về nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại vô cơ trong không khí của Mỹ và các nước trong khối EU là 35-50 ppm đối với khí CO , 10- 20 ppm, H_2S , 0.5-1 ppm đối với NO_2 và 25 ppm đối với $NO...$ [1]. Như vậy các loại sensor thương phẩm trên thị trường đang không đáp ứng được các tiêu chuẩn Quốc tế vì khả năng lọc lựa và phát hiện các loại khí độc ở nồng độ thấp rất kém. Các loại sensor O xýt bán

dẫn được chế tạo trên cơ sở vật liệu có cấu trúc nano ngày càng được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới nghiên cứu. Sự giảm kích thước hạt là yếu tố chủ yếu làm tăng độ nhạy cảm của sensor.

Ô xyt perovskite ABO_3 với các hạt tinh thể có kích thước nano được chế tạo bằng kỹ thuật sol - gel có thể tăng thiết diện hấp thụ bề mặt lên đến 30 - 35 m^2/g và độ nhạy của sensor lên hàng chục đến hàng trăm lần. Những loại sensor này có thể phát hiện được các loại khí độc trong môi trường ở những nồng độ rất thấp như vài chục ppm đối với các loại khí CO và Hydro cacbon, 0.5 ppm đối với khí NO và NO_2 , 1 ppm đối với khí H_2S và vài chục đến vài trăm ppm khí ô xy. Với những kết quả nghiên cứu của chúng tôi và của một số phòng thí nghiệm khác trên thế giới [2] đã chứng tỏ vật liệu ABO_3 thực sự mang đến nhiều hứa hẹn ứng dụng trong lĩnh vực chế tạo sensor khí, mở rộng khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học và đời sống, đáp ứng được các chỉ tiêu mới của Quốc tế và có khả năng cạnh tranh với các sensor khi đang bán trên thị trường thế giới.

Trong báo cáo này chúng tôi trình bày một số kết quả bước đầu của

một số loại sensor khi được chế tạo trên cơ sở vật liệu ABO_3 . Sử dụng kỹ thuật sol-gel và in lưới đã mở ra khả năng chế tạo các sensor khí ở quy mô phòng thí nghiệm với giá thành thấp.

2. THỰC NGHIỆM.

Các bột ô xyt $LaFeO_3$ (LFO) và $La_{0.8} Sr_{0.2} FeO_3$ (LSFO) đã được chế tạo bằng phương pháp sol- gel citrat. Vật liệu chế tạo ban đầu là các ô xít kim loại hoặc các muối nitơ rất và a xít citric được pha trộn theo đúng tỷ lệ của hợp thức. Sau khi thiêu kết ở nhiệt độ 500 - 700 $^{\circ}C$ các mẫu đã được kiểm tra thành phần pha và cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia- X trên máy SIEMENS' D 5000. Bột ô xyt LFO và LSFO được trộn với hỗn hợp các chất hữu cơ, sau đó được in lên trên 2 điện cực Au (hoặc Pt) đã được chế tạo trước trên đế La_2O_3 bằng phương pháp in lưới. Kích thước hạt tinh thể, vi cấu trúc, độ xốp và thiết diện bề mặt được xác định từ các kết quả nhiễu xạ tia -X kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp Brunauer -Emmett-Teller (BET). Mặt phía sau của La_2O_3 được in lò vi nhiệt để tạo nhiệt độ cao 200- 500 $^{\circ}C$ cho sensor nhạy khí ở các vùng nhiệt độ làm việc khác nhau.

Các đặc trưng điện của sensor được đo trong khoảng nhiệt độ 200- 500 °C và trong các môi trường khí có nồng độ trong khoảng 0-1000 ppm đối với các loại khí CO, CH₄ và C₂H₄; 0- 10 ppm đối với các loại khí NO và NO₂. Khí mang được sử dụng trong các phép đo của chúng tôi là không khí nén, khô, được thổi với tốc độ 1 l/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

Vật liệu LFO và LSFO chế tạo bằng phương pháp sol – gel đều có cấu trúc orthohombic và đơn pha đối với tất cả các mẫu tiêu kế ở trong khoảng nhiệt độ từ 500 °C đến 700 °C. Sự thay thế một phần ion La³⁺ bằng ion Sr²⁺ đã làm thay đổi hằng số mạng nhưng không làm thay đổi cấu trúc của ô cơ sở. Quá trình hoà trộn ở quy mô phân tử và nghiền hành tinh trong nhiều giờ đã nâng cao thiết diện bề mặt hấp thụ, hạ nhiệt độ thiêu kết vật liệu và kích thước hạt tinh thể (Xem bảng 1)

Bảng 1: Một số tính chất của các mẫu bột LFO và LSFO

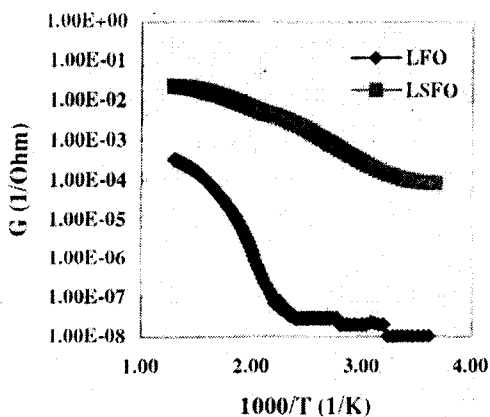
Vật liệu	Cấu trúc	a(+)	b(+)	c(+)	Kích thước hạt (nm)	Thiết diện hấp phụ(m ² /g)	Thể tích hấp phụ(ml/g)
LFO	Orthorhombic	5.553	5.567	7.8547	27	14.87	3.419
LSFO	Orthorhombic	5.553	5.532	7.835	16	33.97	7.81

Khác với các sensor được chế tạo bằng phương pháp Sol – gel, các mẫu chế tạo bằng phương pháp gốm cổ truyền thường phải thiêu kết nhiều giờ ở các nhiệt độ cao hơn 1200 °C; sau khi nghiền hành tinh trong nhiều giờ chỉ có thể đạt được thiết diện hấp phụ bề mặt lớn nhất từ 2- 4.5 m²/g. Độ nhạy của các sensor này chỉ có thể đạt được 5% đối với 500 ppm CO, nhỏ hơn 1% đối với 500ppm CH₄ và 2.7% đối với 5 ppm khí NO. Từ các kết quả đo SEM trên bề mặt mẫu màng dày LFO và LSFO sau khi phân huỷ các chất hữu cơ cho thấy rằng các mẫu được chế tạo bằng phương pháp gốm có kích thước hạt thay đổi trong khoảng 0.5 – 1.5 μm, trong khi đó các mẫu chế tạo bằng phương pháp sol – gel có kích thước hạt trung bình trong khoảng 15 – 30 nm với các mẫu thiêu kết ở nhiệt độ 500 – 650 °C. Các hạt này đã liên kết thành từng đám lớn có kích thước trung bình từ 0.5 - 1 μm. Độ xốp và kích thước đám phụ thuộc vào khối lượng chất hữu cơ trộn vào vật liệu trước khi in và nhiệt độ phân huỷ các thành phần hữu cơ.

Để tăng thiết diện hấp phụ khí vật liệu cần được thiêu kết ở nhiệt độ thấp nhất có thể. Các mẫu bột chế tạo bằng phương pháp sol – gel nitrat có thể hạ nhiệt độ thiêu kết xuống 500 °C và giảm thời gian thiêu kết xuống 1giờ. Với sự thay đổi công nghệ chế tạo, thời gian và nhiệt độ thiêu kết, chúng tôi đã đạt được thiết diện hấp phụ bề mặt từ 14.87 – 34.0 m²/g và kích thước hạt trung bình thay đổi từ 30 – 15 nm. Chính sự giảm kích thước hạt và tăng thiết diện hấp phụ của vật liệu đã làm tăng độ nhạy của sensor lên vài chục - đến vài trăm lần so với độ nhạy của các sensor chế tạo cùng vật liệu nhưng bằng phương pháp gốm.

Độ dẫn của LFO và LSFO trong môi trường không khí thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của vật liệu. Đối với LFO, độ dẫn của màng thay đổi rất ít ở vùng nhiệt độ thấp hơn 200 °C, nhưng khi nhiệt độ tiếp tục tăng độ dẫn của màng tăng rất đột ngột và ở vùng nhiệt độ cao hơn 300 °C độ dẫn lại tăng chậm lại. Trong khi đó độ dẫn của màng LSFO cũng thay đổi dốc trong ba vùng nhiệt độ trên nhưng không rõ rệt như trường hợp LFO và lớn hơn 3 bậc (Xem hình 1).

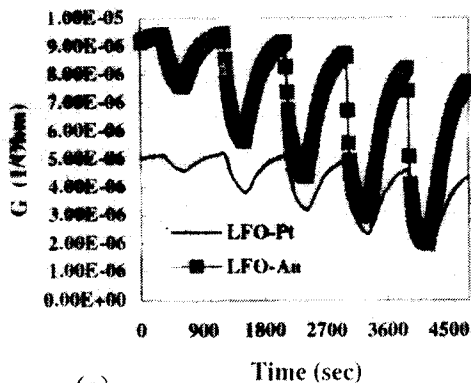
Trong trường hợp ion Sr^{2+} được thay thế vào một phần vị trí của ion La^{3+} đã làm tăng nồng độ lỗ trống bởi sự ô xi hoá Fe^{3+} và thành Fe^{4+} và có thể dẫn tới sự thay đổi nồng độ lỗ khuyết ô xi trong ô mạng cơ sở. Sự thay đổi trường tinh thể này có khả năng làm thay đổi hàng rào thế của LSFO và làm tăng độ dẫn của vật liệu.



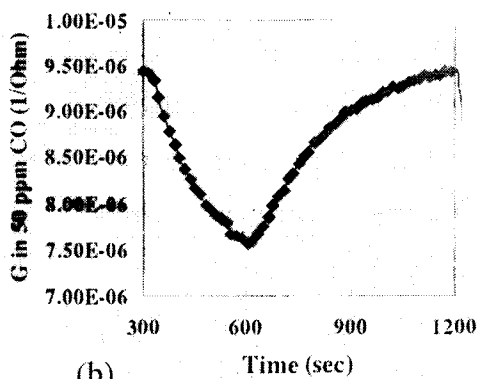
Hình 1: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện của màng LFO và LSFO vào nhiệt độ trong môi trường không khí

Chúng tôi đã khảo sát các đặc trưng nhạy khí của hai loại vật liệu trong dải nhiệt độ 200 – 500 °C và trong các vùng nồng độ khác nhau của một số loại khí. Với khí CO_2 , CH_4 và C_2H_4 chúng tôi đã đo độ nhạy của sensor trong khoảng 0 – 1000 ppm với hai loại điện cực Pt và Au. Trong tất cả hai loại vật liệu LFO và LSFO chúng tôi nhận thấy rằng sensor khí được chế tạo từ vật liệu LFO trên điện cực Au có độ nhạy cao hơn sensor được chế tạo cùng vật liệu nhưng trên điện cực Pt và sensor được chế tạo trên vật liệu LSFO.

Chúng tôi đã khảo sát đặc trưng nhạy khí của LFO (Hình 2a) và LSFO trong môi trường không khí có nồng độ CO thay đổi trong khoảng 0 – 1000 ppm. Cả hai loại sensor này đều nhạy khí CO trong cả dải nồng độ này tuy nhiên ở nồng độ 50 ppm CO sensor trên cơ sở vật liệu LFO có độ nhạy là 19.3% (Hình 2b) Thì sensor trên cơ sở vật LSFO chỉ đạt được 1.5%, tuy nhiên thời gian đáp của LFO lại ngắn hơn rất nhiều cỡ (60giây)

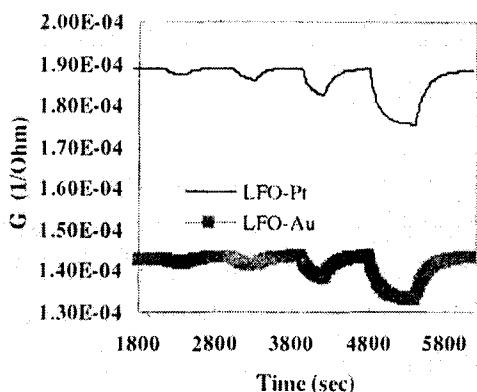


(a)

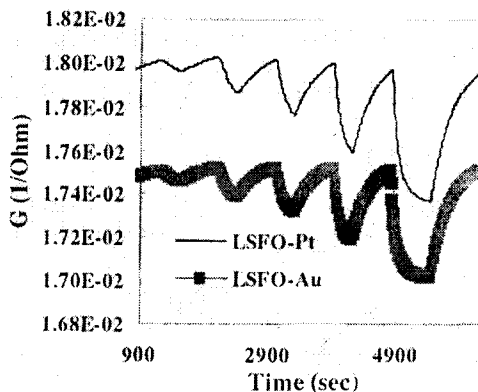


(b)

Hình 2 : Độ dẫn của sensor trên cơ sở vật liệu LFO trong môi trường không khí pha trộn với các nồng độ khí CO từ 50 –1000 ppm ở nhiệt độ 250 0c (hình 2a) và độ dẫn của sensor LFO ở 50 ppm CO (hình 2b)

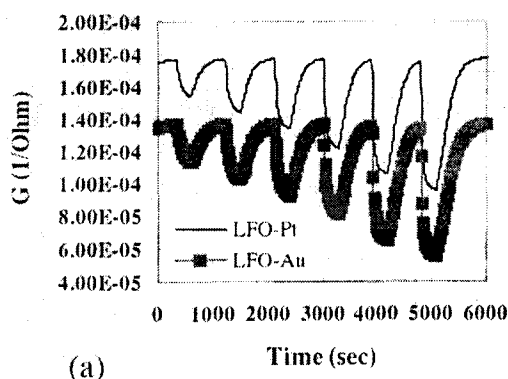


(a)

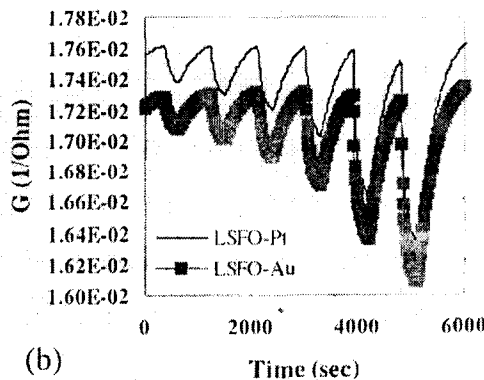


(b)

Hình 3: Độ dẫn của sensor trên cơ sở vật liệu LFO (hình bên trái) và LSFO (hình bên phải) trong môi trường không khí pha trộn với các nồng độ khí CH4 từ 50 – 1000ppm ở nhiệt độ 450^oc

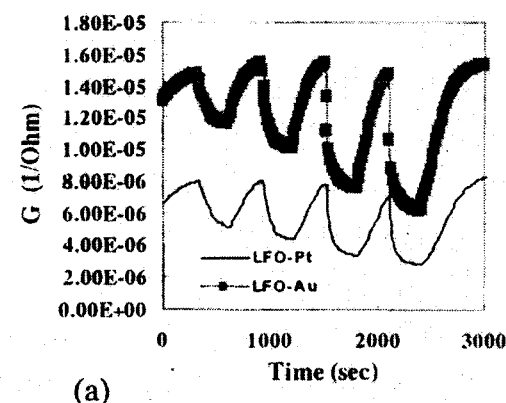


(a)

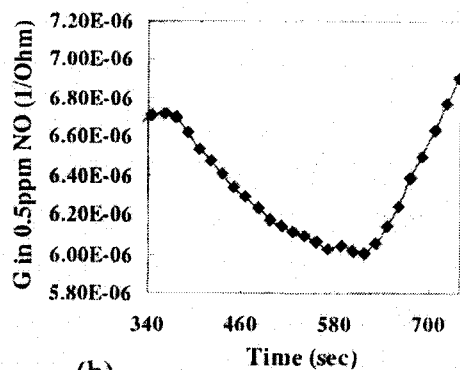


(b)

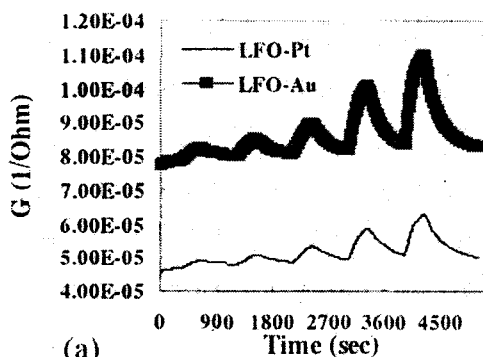
Hình 4: Độ dẫn của sensor trên cơ sở vật liệu LFO (hình bên trái) và LSFO (hình bên phải) trong môi trường không khí pha trộn với các nồng độ khí C₂H₄ từ 50 – 1000 ppm ở nhiệt độ 450 °C



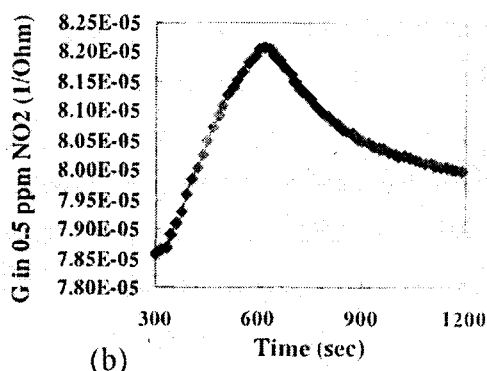
(a)



(b)



(a)



(b)

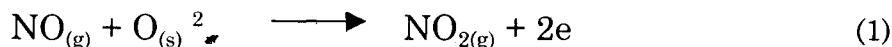
Hình 5: Độ dẫn của sensor trên cơ sở vật liệu LFO trong môi trường không khí pha trộn với các nồng độ khí NO từ 0.5 – 10 ppm ở nhiệt độ 250 °C và độ dẫn của sensor LFO ở 0.5 ppm NO (hình 2 b)

Hình 6: Độ dẫn của sensor trên cơ sở vật liệu LFO trong môi trường không khí pha trộn với các nồng độ khí NO₂ từ 0.5 – 10 ppm ở nhiệt độ 350 °c (hình 2a) và độ dẫn của sensor ở 0.5 ppm NO₂ (hình 2b).

Khảo sát đặc trưng nhạy khí của hai loại vật liệu LFO và LSFO trong môi trường có nồng độ khí CH₄ hoặc C₂H₄ trong khoảng nồng độ 0 – 1000ppm chúng tôi nhận thấy rằng trong cả hai trường hợp vật liệu LFO có độ nhạy cao hơn và độ nhạy tăng khi chỉ số(CH) tăng. Ở nồng độ 20ppm C₂H₄ sensor LFO có độ nhạy là 17%. Cả hai loại vật liệu này đều nhạy

hydrocarbon ở nhiệt độ cao vì thế ảnh hưởng của vật liệu làm điện cực không làm ảnh hưởng đến độ nhạy của sensor, tuy nhiên hiệu ứng nhạy hydrocarbon chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao cho nên sử dụng Pt để làm điện cực sẽ tránh được hiện tượng già hoá vật liệu điện cực và tăng điện trở bề mặt của Pt/ LFO hoặc Pt/LSFO. Khác với vật liệu bán dẫn loại n, độ dẫn của LFO và LSFO đều giảm được khi tiếp xúc với CO, CH₄ và C₂H₄ như vậy phản ứng hoá học ở bề mặt vật liệu khi tiếp xúc với khí đã sinh ra các điện tử và các điện tử này tái hợp với các lỗ trống của vật làm giảm độ dẫn ngay tại nhiệt độ phản ứng xảy ra. Trong trường hợp này các loại khí như ô xít cacbon hoặc hydrocarbon sẽ hoạt động như loại khí khử (reducing gas)

Chúng tôi khảo sát các sensor trong môi trường có nồng độ khí NO thay đổi trong khoảng 0,5 – 10 ppm thì thấy rằng LSFO không nhạy với khí NO. Độ dẫn của LFO giảm khi bề mặt vật liệu hấp thụ khí NO. Nếu xét trên quan điểm của phản ứng xúc tác trên bề mặt của FLO – NO ở nhiệt độ phản ứng thì có khả năng một phản ứng hoá học như sau đã xảy ra



Như vậy NO cũng thuộc nhóm khí khử đối với vật liệu LFO. Độ nhạy khí NO của FLO ở nồng độ 0,5ppm và nhiệt độ 250^oC là 27% (hình 5b)

Trong môi trường không khí NO₂ thường tồn tại ở nồng độ rất thấp (cỡ vài trăm ppb) cho nên việc chế tạo sensor nhạy loại khí NO₂ để kiểm tra mức độ ô nhiễm của loại khí này rất khó khăn. Với công nghệ chế tạo vật liệu bằng phương pháp solgel chúng tôi đã nâng cao được thiết diện hấp thụ bề mặt lên tới 34m²/g vì thế độ nhạy NO₂ cũng tăng lên đáng kể. Trên hình 6(a) là độ nhạy của LFO trong khoảng nồng độ NO₂ từ 0,5-10ppm và hình 6(b) là độ nhạy 0,5ppm NO₂ và nhiệt độ 350^oC là 4,2% đối với mẫu có thiết diện hấp phụ là 14,87 m²/g khi thiết diện bề mặt tăng lên gấp đôi (cỡ 23,47m²/g) chúng tôi đã tăng được độ nhạy lên hơn 10 lần 57% ở 0,5ppmNO₂. Sự ảnh hưởng của các thông số vật liệu điện cực trong trường hợp của khí CO, NO và NO₂ là rất rõ rệt

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã bước đầu nghiên cứu chế tạo các sensor nhạy khí trên cơ sở vật liệu ABO₃ bằng phương pháp SOL – gel và in lưới, với kết quả nhận được và đối chiếu với các tiêu chuẩn quốc tế chúng tôi nhận thấy rằng

* Phương pháp sol –gel citrat là một phương pháp không phức tạp có khả năng giảm đáng kể nhiệt độ và thời gian thiêu kết vật liệu vì vậy có khả năng tăng thiết diện hấp thụ bề mặt lên đáng kể. Đây là một phương pháp thích hợp để chế tạo các mẫu bột ABO₃ với kích thước tinh thể Nano mét

* Phương pháp in lưới là một phương pháp đơn giản, tiết kiệm được sự tổn hao vật liệu trong quá trình chế tạo màng và có độ lặp lại cao

- Vật liệu LFO có độ nhạy cao đối với các loại khí CO, CH₄, C₂H₄, NO và NO₂ ở các vùng nhiệt độ khác nhau

- Vật liệu LSFO chỉ nhạy với các loại khí khử như CO, CH₄ và CH₂H₄

- Đối với các loại khí nhạy ở vùng nhiệt độ thấp thì điện cực Au phù hợp hơn do độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao hơn Pt, tuy nhiên vật liệu này khó bền vững ở nhiệt độ cao (lớn hơn 400°C) và chóng bị già hoá hơn Pt

- Sensor khí được chế tạo trên cơ sở vật liệu LFO và LSFO có khả năng phát hiện được các loại khí độc và khí cháy ở nồng độ thấp và đáp ứng được với các chỉ tiêu mới của quốc tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hazardous gas data

2. G. Martinelli, M.C. Caortta, M.Ferroni, Y. sadaoka, E.Traversa, Screen-printed perovskite thick films as gas sensors for environmental monitoring, sensors and Actuatos, B55 (1999), 99- 110