

Nghiên cứu phổ tổng trở của chuyển tiếp dị thể giữa dây nano SnO₂ và ống nano carbon

Impedance Spectroscopy Analysis of SnO₂ Nanowires/Carbon Nanotubes Heterojunctions

Quần Thị Minh Nguyệt^{1*}, Nguyễn Văn Duy², Chử Mạnh Hưng², Nguyễn Văn Hiếu³

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Trường Đại học Thành Tây – Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 30-10-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

Tóm tắt

Phương pháp phân tích phổ tổng trở là một công cụ hữu ích để nghiên cứu tính chất điện của nhiều loại vật liệu bán dẫn và các cấu trúc lai. Trong nghiên cứu này, chuyển tiếp dị thể giữa dây nano SnO₂ và ống nano carbon (CNTs) đã được chế tạo bằng cách mọc trực tiếp dây nano SnO₂ trên điện cực Pt bằng phương pháp CVD nhiệt, sau đó nhúng trong dung dịch chứa CNTs phân tán. Hình thái và cấu trúc của chuyển tiếp được khảo sát bằng phương pháp SEM và Raman. Phổ tổng trở của chuyển tiếp SnO₂/CNTs đã được khảo sát trong dải tần số 13 MHz- 5 Hz với điện áp phân cực DC ± 0,4 V và điện áp xoay chiều AC 10 mV. Mô hình mạch tương đương đã được xây dựng từ các kết quả phân tích tổng trở nhằm hiểu sâu hơn về bản chất của chuyển tiếp SnO₂/CNTs.

Từ khóa: Phổ tổng trở, chuyển tiếp dị thể, dây nano SnO₂, ống nano carbon.

Abstract

Impedance spectroscopy is a powerful method for characterizing the electrical properties of semiconductor materials and hybrid structures based on them. In this study, the heterojunctions of SnO₂ nanowires and carbon nanotubes (CNTs) were fabricated by first growing the SnO₂ nanowires on Pt electrodes using a thermal chemical vapour deposition (CVD) method and then dip-coating solution of CNTs. The morphology and characteristics of the SnO₂/CNTs heterojunctions were characterized by a scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. AC impedance spectroscopy of the SnO₂/CNTs heterojunctions were investigated in the frequency range of 13 MHz to 5 Hz with an oscillating voltage of 10 mV during DC bias of ± 0,4 V at room temperature. The AC equivalent circuit model was developed to gain a deeper understanding of the heterojunctions.

Keywords: Impedance spectroscopy, heterojunctions, SnO₂ nanowires, carbon nanotubes.

1. Giới thiệu

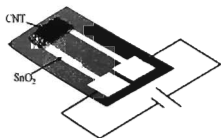
Từ lâu, các chuyển tiếp dị thể của nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu để ứng dụng trong các lĩnh vực như pin Mặt trời, pin điện hóa, siêu tụ và các loại cảm biến... Gần đây, với việc chế tạo thành công cấu trúc nano thấp chiều của các ôxít kim loại bán dẫn cũng như vật liệu nano carbon, chuyển tiếp dị thể nano trên cơ sở các vật liệu này thể hiện nhiều tính chất thú vị. Trong đó, chuyển tiếp dị thể giữa dây nano SnO₂ và ống nano carbon (CNTs) thu hút được nhiều quan tâm nghiên cứu. Từ các công trình đã công bố, có thể thấy các chuyển tiếp dị thể SnO₂/CNTs chủ yếu được chế tạo ở dạng composite, pha tạp, cấu trúc lõi vỏ hoặc các đảo xúc tác nằm trong vật liệu nền [1-4]. Về mặt bán chất, các vật liệu lai này sẽ tạo ra các tiếp xúc dị thể phân bố rời rạc trong vật liệu nền. Mới chỉ có một số ít công trình

nghiên cứu dạng chuyển tiếp đột ngột của hai loại vật liệu SnO₂ và CNTs. Trong đó, nghiên cứu của tác giả J. Yoon [5], đã chứng minh chuyển tiếp dị thể giữa ống nano carbon đơn vách và dây nano SnO₂ mọc định hướng có độ nhạy UV cao, có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử. Nghiên cứu của tác giả Jaebyun Park [6] đã chỉ ra chuyển tiếp dị thể giữa ống nano đơn vách và dây nano SnO₂ chế tạo trên đế polymer mềm dẻo có độ nhạy UV cao, thích hợp làm cảm biến UV. Trong các công bố trước đây của tác giả và nhóm nghiên cứu [7-8], chuyển tiếp dị thể SnO₂/CNTs có khả năng ứng dụng trong các cảm biến khí NO₂ có độ đáp ứng rất cao, hoạt động ở nhiệt độ thấp. Như vậy, các kết quả nghiên cứu đã cho thấy được tiềm năng ứng dụng của chuyển tiếp SnO₂/CNTs trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, cho đến nay các nghiên cứu chưa làm rõ được bản chất của chuyển tiếp và vai trò của tiếp xúc giữa SnO₂ và CNTs trong các ứng dụng cụ thể.

Việc hiểu được bản chất vật lý cũng như tính chất điện của các chuyển tiếp dị thể đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển công nghệ nhằm nâng cao chất lượng cũng như mở rộng ứng dụng các chuyển tiếp trong nhiều loại linh kiện khác nhau. Phổ tổng trở được sử dụng phổ biến để nghiên cứu tính chất điện, phân tích động học lớp biên hay độ linh động của điện tích... trong vật liệu khối hay mặt tiếp xúc giữa các vật liệu trong các linh kiện như pin mặt trời, pin nhiên liệu, cảm biến hoá học... [9-11]. Trong nghiên cứu của tác giả Yim và cộng sự [11], phương pháp phổ tổng trở được sử dụng để xây dựng mạch tương đương và các tính chất của chuyển tiếp C/Si. Trong nghiên cứu của tác giả Fattah và cộng sự [12], tính chất của chuyển tiếp dị thể G/Si trong ứng dụng nhạy khí cũng được phân tích bằng phương pháp phổ tổng trở. Trong nghiên cứu của tác giả Minmay Das [13], mạch tương đương và tính chất của chuyển tiếp Al/RGO-TiO₂ cũng được phân tích bằng phương pháp phổ tổng trở.

Trong nghiên cứu này, các chuyển tiếp dị thể giữa dây nano SnO₂ và CNTs đã được chế tạo bằng cách mọc trực tiếp dây nano SnO₂ trên điện cực Pt, sau đó những điện cực đã mọc dây nano trong dung dịch chứa CNTs phân tán đồng đều và xử lý nhiệt để tạo thành chuyển tiếp. Các đặc trưng cũng như tính chất điện của chuyển tiếp được khảo sát bằng các phương pháp FE-SEM, Raman, phổ tổng trở. Mô hình mạch tương đương của chuyển tiếp đã được xây dựng từ các kết quả phân tích tổng trở để hiểu sâu hơn về bản chất của chuyển tiếp SnO₂/CNTs.

2. Thực nghiệm



Hình 1. Mô hình chuyển tiếp SnO₂/CNTs và cách đặt điện áp phân cực DC.

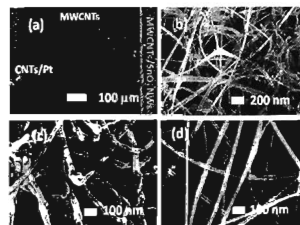
Các chuyển tiếp dị thể SnO₂/CNTs trong nghiên cứu này được chế tạo trên điện cực Pt có cấu trúc như Hình 1. Đầu tiên, dây nano SnO₂ được chế tạo trên một bên điện cực Pt. Khoảng cách giữa hai điện cực được thiết kế đủ rộng và các thông số công nghệ trong quá trình chế tạo được điều khiển sao cho các dây nano SnO₂ có mật độ đủ lớn để che phủ kín điện cực nhưng không đủ dài để bắc cầu giữa hai điện cực. Sau khi chế tạo dây nano SnO₂, CNTs được phủ lên điện cực để hình thành các chuyển tiếp SnO₂/CNTs

Dây nano SnO₂ được mọc trực tiếp trên các điện cực Pt bằng phương pháp CVD nhiệt từ vật liệu

nguồn là bột Sn tinh khiết (Merck; 99,8%) [7]. Trong đó, 0,1 g bột Sn chứa trong thuyền nhôm oxit và các điện cực Pt được đặt trong một ống thạch anh nhỏ với khoảng cách thuyên và điện cực là 2 cm. Sau đó, ống thạch anh được đưa vào buồng phản ứng và đặt tại tâm lò. Nhằm tránh sự hình thành lớp oxit SnO₂ do bột Sn phản ứng với oxy dư trong buồng phản ứng khí năng nhiệt, khí Ar (99%) được thổi vào buồng với lưu lượng 300 sccm kết hợp với bơm chân không cao học để loại bỏ hơi nước và oxy. Sau đó buồng phản ứng được hút chân không đến áp suất khoảng $1,5 \cdot 10^{-1}$ Torr. Lò được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 750°C trong 15 phút và giữ ở nhiệt độ này trong 20 phút. Khí oxy được thổi vào buồng phản ứng với lưu lượng 0,5 sccm trong suốt quá trình mọc dây. Cuối cùng, lò được tắt và để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Các điện cực đã mọc dây nano SnO₂ được nhúng vào dung dịch chứa CNTs phân tán (CNTs thương mại của hãng Shenzhen Nanotech, đường kính 20-40 nm), sau đó xử lý nhiệt tại 350 °C để tạo thành chuyển tiếp SnO₂/CNTs.

Các đặc trưng của chuyển tiếp đã được khảo sát bằng các phương pháp FE-SEM (JEOL 7600F), Raman (Micro-Raman InVia, RENISHAW, H44840, Laser 633 nm). Phổ tổng trở của chuyển tiếp đã được khảo sát trên hệ HP-Hewlett Packard 4192A tại nhiệt độ phòng trong dải tần số từ 5 Hz đến 13 MHz với điện áp phân cực DC $\pm 0,4$ V và điện áp xoay chiều AC 10 mV. Chuyển tiếp được phân cực thuận bằng cách nối CNTs với cực (+) của nguồn, nối dây nano SnO₂ với cực (-) như trong Hình 1 và ngược lại trong trường hợp phân cực ngược

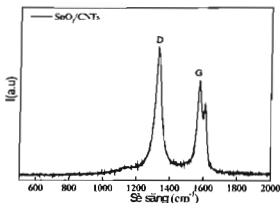
3. Kết quả và thảo luận



Hình 2. Ảnh FE-SEM của chuyển tiếp SnO₂/CNTs trên điện cực Pt (a), ảnh phóng đại của chuyển tiếp (b), ảnh phóng đại cao của CNTs (c), ảnh phóng đại cao của SnO₂ trên điện cực Pt (d).

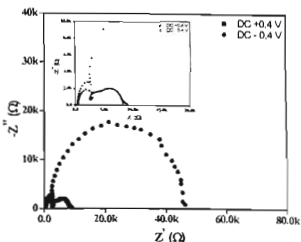
Kết quả phân tích ảnh FE-SEM trên Hình 2a cho thấy, CNTs tạo thành một lớp màng bám dính tốt trên một điện cực đã mọc dây nano SnO₂ và một điện cực Pt. Hình 2b cho thấy, CNTs hình thành mạng lưới

phân bố ngẫu nhiên phủ lên trên dây SnO₂ để hình thành chuyển tiếp SnO₂/CNTs. Ảnh phóng đại cao trên hình 2c của CNTs cho thấy CNTs được phân tán đồng đều. Mặt khác, trong nghiên cứu này dây nano SnO₂ chế tạo trực tiếp trên điện cực Pt bằng phương pháp CVD nhiệt có đường kính khoảng 20- 60 nm (hình 2d).



Hình 3. Phổ Raman của chuyển tiếp SnO₂/CNTs.

Phổ Raman của chuyển tiếp SnO₂/CNTs trong Hình 3 cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của CNTs. Đỉnh D tại số sóng khoảng 1330 cm⁻¹ đặc trưng cho các khuyết tật bay sai hỏng trong cấu trúc của CNTs. Đỉnh G tại số sóng khoảng 1580 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động trong mặt nguyên tử carbon lân cận trong mạng lục giác, bao gồm cả kéo dãn và uốn của các liên kết carbon. Tuy nhiên, rất khó để quan sát các mode dao động của SnO₂ vì tín hiệu Raman của CNTs rất cao [7].

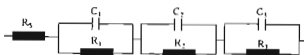


Hình 4. Phổ tổng trở Nyquist của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở điện áp phân cực DC ± 0,4 V tại nhiệt độ phòng.

Hình 4 là phổ tổng trở Nyquist của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở chế độ phân cực thuận và phân cực ngược với điện áp DC ± 0,4 V tại nhiệt độ phòng, tần số giảm từ 13 MHz đến 5 Hz từ trái sang phải dọc theo trục x. Có thể thấy, phổ tổng trở của chuyển tiếp có dạng hai bán cung, chứng tỏ mạch tương đương

của chuyển tiếp bao gồm các cuộn kháng nối tiếp với nhau. Đường kính của các bán cung đặc trưng cho tổng trở của chuyển tiếp. Bán cung ở phần tần số thấp có đường kính lớn hơn so với vùng tần số cao. Khi thay đổi điện áp phân cực, đường kính của bán cung ở phần tần số cao thay đổi không đáng kể, trong khi đường kính của bán cung ở tần số thấp tăng mạnh khi chuyển từ phân cực thuận sang phân cực ngược.

Để biểu sô hơn về tính chất điện của chuyển tiếp SnO₂/CNTs, chúng tôi đề xuất mô hình mạch AC tương đương của chuyển tiếp như Hình 5. Mạch tương đương gồm điện trở R_S nối tiếp với ba cuộn kháng nối tiếp R₁//C₁ đặc trưng cho dây nano SnO₂, R₂//C₂ đặc trưng cho tiếp xúc SnO₂/CNTs và R₃//C₃ đặc trưng cho CNTs.

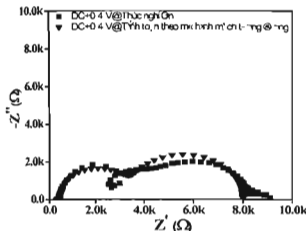


Hình 5. Sơ đồ mạch tương đương của chuyển tiếp đi thể SnO₂/CNTs.

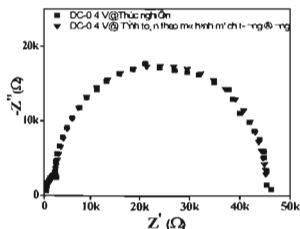
Kết quả nghiên cứu trước đó của tác giả và cộng sự [7] cho thấy cấu trúc CNTs (khoảng hơn 100 Ω) có điện trở rất nhỏ so với dây nano SnO₂ (khoảng vài kΩ) và tiếp xúc SnO₂/CNTs, do đó bán cung đặc trưng cho CNTs cũng có đường kính rất nhỏ. Đồng thời, tiếp xúc giữa SnO₂ với điện cực Pt thể hiện tính Ohmic [7]. Chính vì vậy, trong phổ tổng trở của chuyển tiếp SnO₂/CNTs (Hình 4) chỉ quan sát được hai bán cung đặc trưng cho dây nano SnO₂ và tiếp xúc SnO₂/CNTs. Từ sự thay đổi đường kính của các bán cung theo điện áp phân cực, có thể thấy bán cung ở tần số cao đặc trưng cho dây nano SnO₂ và bán cung ở tần số thấp đặc trưng cho tiếp xúc SnO₂/CNTs.

Trong nghiên cứu này, các giá trị R và C của chuyển tiếp SnO₂/CNTs được xác định từ đường tính toán theo mô hình mạch tương đương trùng khớp nhất với đường thực nghiệm bằng phần mềm Iviium. Phổ tổng trở Nyquist thực nghiệm và tính toán theo mô hình mạch tương đương (Hình 5) của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở điện áp phân cực DC ± 0,4 V được trình bày trong hình 6 và 7. Kết quả phân tích được trình bày trong Bảng 1. Do bán cung đặc trưng cho CNTs có bán kính rất nhỏ nên không thể xác định được giá trị R₃, C₃. Điện trở nối tiếp R_S và điện trở R₁, điện dung C₁ đặc trưng cho dây nano SnO₂ xác định được từ mô hình mạch tương đương có giá trị thay đổi không đáng kể khi chuyển từ điện áp phân cực thuận sang phân cực ngược. Trong khi điện trở R₂ đặc trưng cho tiếp xúc SnO₂/CNTs khi phân cực thuận có giá trị là 4672 Ω, khi phân cực ngược điện trở tăng lên 40570 Ω. Điện dung C₂ đặc trưng cho

vùng nghèo của tiếp xúc SnO₂/CNTs có giá trị $9,12 \cdot 10^{-10}$ F trong trường hợp phân cực ngược và tăng lên $1,19 \cdot 10^{-8}$ F khi phân cực thuận. Điều này phù hợp với các kết quả phân tích đặc trưng I-V trong công trình đã công bố của chúng tôi [8], các chuyển tiếp SnO₂/CNTs có tính chính lưu, khi phân cực ngược thì vùng nghèo mở rộng, điện dung của chuyển tiếp giảm đi và điện trở của chuyển tiếp tăng lên so với phân cực thuận.



Hình 6. Phổ tổng trở Nyquist thực nghiệm và tính toán theo mô hình mạch tương đương của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở chế độ phân cực thuận DC + 0,4 V



Hình 7. Phổ tổng trở Nyquist thực nghiệm và tính toán theo mô hình mạch tương đương của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở chế độ phân cực ngược DC - 0,4 V.

Bảng 1. Các giá trị điện dung và điện trở của chuyển tiếp SnO₂/CNTs ở chế độ phân cực thuận và phân cực ngược.

Chuyển tiếp SnO ₂ /CNTs	Phân cực thuận DC + 0,4 V	Phân cực ngược DC - 0,4 V
R _s (Ω)	414	351
R ₁ (Ω)	2951	2812
C ₁ (F)	$2,91 \cdot 10^{-10}$	$2,19 \cdot 10^{-10}$
R ₂ (Ω)	4672	40570
C ₂ (F)	$1,19 \cdot 10^{-8}$	$9,12 \cdot 10^{-10}$

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, phổ tổng trở của chuyển tiếp đã được khảo sát trong dải tần số 13 MHz- 5 Hz trong hai trường hợp phân cực thuận và phân cực ngược với các điện áp DC ± 0,4 V và điện áp AC 10mV. Mô hình mạch tương đương của chuyển tiếp đã được xây dựng bao gồm ba cụm R/C mắc nối tiếp với nhau đặc trưng cho ba phần tạo nên chuyển tiếp là dây nano SnO₂, CNTs và tiếp xúc SnO₂/CNTs. Các giá trị điện dung và điện trở trong mạch tương đương đã được xác định từ đường tính toán trùng khớp nhất với đường thực nghiệm. Những kết quả này đóng vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu phát triển và ứng dụng các chuyển tiếp SnO₂/CNTs trong các lĩnh vực khác nhau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi đề tài Khoa học và công nghệ cấp trường Đại học Bách khoa Hà Nội mã số T2017-PC-135.

Tài liệu tham khảo

- [1] Mendoza F, Hernández DM, Makarov V, Febus E, Weiner BR, Morell G, Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films, *Sensors Actuators, B Chem*, 190 (2014), 227–233
- [2] Mubeen S, Lai M, Zhang T, Lim JH, Mulchandani A, Desbusses MA, Myung N V., Hybrid tin oxide-SWNT nanostructures based gas sensor, *Electrochim Acta*, 92 (2013), 484–490.
- [3] Naghadeh SB, Vahdatifar S, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Abbasi A, Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO₂ nanocomposite gas sensing properties at low temperatures, *Sensors Actuators, B Chem*, 223 (2016), 252–260.
- [4] Narjinary M, Rana P, Sen A, Pal M, Enhanced and selective acetone sensing properties of SnO₂-MWCNT nanocomposites. Promising materials for diabetes sensor, *Mater Des*, 115 (2016), 158–164.
- [5] Yoon J, Min KW, Kim J, Kim GT, Ha JS, p-n heterojunction diode arrays of p-type single walled carbon nanotubes and aligned n-type SnO₂ nanowires, *Nanotechnology*, 23 (2012), 265301.
- [6] Park J, Kim Y, Kim GT, Ha JS, Facile fabrication of SWCNT/SnO₂ nanowire heterojunction devices on flexible polyimide substrate, *Adv Funct Mater*, 21 (2011), 4159–4165.
- [7] Quan Thi Minh Nguyệt, Nguyen Van Duy, Nguyen Thi Thuong, Nguyen Ngoc Trung, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Chemical Superior enhancement of NO₂ gas response using n-p-n transition of carbon nanotubes/SnO₂ nanowires heterojunctions, *Sensors Actuators B. Chem.*, 238 (2017), 1120-1127.

- [8] Quan Thi Minh Nguyet, Nguyen Van Duy, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa and Nguyen Van Hieu, Ultrasensitive NO₂ gas sensors using hybrid heterojunctions of multi-walled carbon nanotubes and on-chip grown SnO₂ nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018), 153110.
- [9] Arredondo B, Romero B, Beharis MJ, del Pozo G, Martin-Martin D, Blakesley JC, Dibb G, Krebs FC, Gevorgyan SA, Castro FA, Analysing impact of oxygen and water exposure on roll-coated organic solar cell performance using impedance spectroscopy, *Sol Energy Mater Sol Cells.* 176 (2018), 397-404.
- [10] Yadav P, Pandey K, Bhatt V, Kumar M, Kim J, Critical aspects of impedance spectroscopy in silicon solar cell characterization: A review, *Renew Sustain Energy Rev.* 76 (2017), 1562-1578.
- [11] Yim C, McEvoy N, Kim H-Y, Lee J-W, Duesberg GS, Investigation of the Interfaces in Schottky Diodes Using Equivalent Circuit Models, *ACS Appl Mater Interfaces.* 5 (2013), 6951-6958.
- [12] Fatah A, Khatami S, Mayorga-Martinez CC, Medina-Sanchez M, Baptista-Pires L, Merkoji A, Graphene/Silicon heterojunction Schottky diode for vapors sensing using impedance spectroscopy, *Small.* 10 (2014), 4193-4199.
- [13] Das M, Datta J, Sil S, Dey A, Jana R, Halder S, Ray PP, Equivalent circuit analysis of Al₂O₃/TiO₂ metal-semiconductor interface via impedance spectroscopy: Graphene induced improvement in carrier mobility and lifetime, *Mater Sci Semicond Process.* 82 (2018), 104-111.