

# QUY TRÌNH CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA HƠI NƯỚC ĐẾN CẢM BIẾN NANOCOMPOSITE GQD/PEDOT: PSS VÀ AZO

Lâm Minh Long<sup>1</sup>, Nguyễn Hữu Chân Thành<sup>1</sup>, Phạm Công Thành<sup>1</sup>, Trần Quốc Khải<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Học viện Hàng không Việt Nam, 108 Nguyễn Văn Trỗi, Quận Phú Nhuận, TPHCM

\*Email liên hệ: long@vaa.edu.vn

## TÓM TẮT

Cảm biến khí NH<sub>3</sub> sử dụng vật liệu oxit bán dẫn kim loại dựa trên cấu trúc nano hai chiều cũng đã được công nhận là thiết bị phát hiện khí thành công. Thông qua màng mỏng trong suốt ZnO được pha tạp Al (AZO) trên đế thủy tinh, chúng tôi đã khảo sát màng tổ hợp nanocomposite GQD/PEDOT: PSS để tìm hiểu ảnh hưởng của hơi ẩm trong không khí có tác động đến hoạt động của cảm biến.

## ABSTRACT

The NH<sub>3</sub> gas sensor using a two-dimensional nanostructure-based metal-semiconductor oxide material has also been recognized as a successful gas detector. Through the Al (AZO)-doped ZnO transparent thin film on a glass substrate, we investigated the GQD/PEDOT: PSS nanocomposite composite film to understand the influence of moisture in the air on the activity of the sensor.

**Từ khóa:** Tổ hợp nanocomposite, độ nhạy khí, tính chất điện.

## GIỚI THIỆU

(ZnO) Việc phát hiện của các phân tử khí độc, hơi nước... là vô cùng quan trọng trong việc bảo vệ môi trường, dự báo thời tiết, an toàn công cộng, nông nghiệp, y học và kiểm soát chất lượng không khí. Trong một thời gian dài, cảm biến khí oxit kim loại bán dẫn đã đóng một vai trò không thể tránh khỏi trong việc phát hiện chất gây ô nhiễm môi trường và điều khiển quá trình công nghiệp (1. Endres, 1996). Chất bán dẫn oxit kim loại là những vật liệu cảm biến khí được sử dụng rộng rãi nhất do rất nhiều ưu điểm như độ nhạy cảm cao đối với các loại khí khác nhau một cách dễ dàng chế tạo, khả năng tương thích cao với các quá trình khác, chi phí thấp, đơn giản trong các phép đo cùng với mức tiêu thụ điện năng tối thiểu (2. Siyama, 1962; 3. Tomchenko, 2003).

Cảm biến khí dựa trên chất bán dẫn oxit kim loại như ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, đó là các vật liệu phát hiện khí ở trạng thái rắn phổ biến nhất được sử dụng công nghiệp và các lĩnh vực khác, chúng hoạt động trên nguyên tắc thay đổi gây ra trong các dẫn điện của các oxit kim loại do các phản ứng hóa học giữa các phân tử khí và bề mặt chất bán dẫn. Nhưng các giá trị nhạy cảm được báo cáo cho các bộ cảm biến dựa trên các vật liệu số lượng lớn hoặc độ dày màng vừa phải.

Nhiệt độ hoạt động cao (200°C đến 500°C) (4. Barsan, 2001), thời gian phục hồi dài, độ nhạy tối đa bị hạn chế (trong phạm vi phần triệu), độ đặc hiệu thấp, và độ chính xác khi đo bị hạn chế, về cơ bản hạn chế các ứng dụng của chúng trong việc thay đổi nhanh chóng của môi trường.

Châm lượng tử graphene (GQDs) là tấm graphene nhỏ hơn 100nm và được đề xuất để thay thế cho các

kim loại nặng có chứa QDs bán dẫn (5. Gavgani, 2015), bao gồm một lưới lục giác đều của các cạnh nguyên tử carbon sp<sup>2</sup> với các nhóm chức dị nguyên tử (6. Gokus, 2009). Trong khi graphene là một chất bán dẫn có khoảng cách dải là zero, edge-bound domains của nó đã cho thấy một khe hở nào đó, tùy thuộc vào kích thước của chúng, trạng thái hình dạng và cạnh, do một trong hai lượng tử bị cấm từ (7. Ponomarenko, 2008) hoặc hiệu ứng auxochromic (cạnh) (8. Zhu, 2011) khe dải năng lượng nhân tạo này cung cấp một số tính chất thú vị như UV có thể nhìn thấy sự phát huỳnh quang (9. Tang, 2012), sự phát sinh của hạt điện tích (10. Mueller, 2011) ... Khả năng “ưa nước” (11. Kwon, 2014) là một trong những ưu điểm nổi bật của GQDs để chế tạo các linh kiện cảm biến nhạy khí (5. Gavgani, 2015; 28. Lam Minh Long, 2016; 29. L.M. Long, 2015). PEDOT:PSS hay poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate) là loại polymer được pha trộn bởi 2 ionomer. Một phần trong đó là sodium polystyrene sulfonate, chính là polystyrene có gắn nhóm acid. Trong cấu trúc này, nhóm sulfonyl bị mất H<sup>+</sup> và tạo ra điện tích âm. Phần còn lại poly (3,4-ethylenedioxythiophene) hay PEDOT là polymer liên hợp và mang điện tích dương dựa trên polythiophene. Các phân kết hợp với nhau tạo thành chuỗi các phân tử. PEDOT:PSS thường tồn tại dưới dạng các hạt gel phân bố trong nước.

Để có được màng PEDOT lắng đọng trên hầu hết bất kỳ bề mặt (ví dụ, dẫn điện hoặc điện môi, chất dẻo, và polymer), phân tán dung dịch nước của phức hợp cao phân tử của PEDOT được pha tạp bởi poly (styrene sulfonate) (PSS) thường được sử dụng. Anion PSS là một dạng polyme hoạt động đồng thời như một dopant acid và anion có tác dụng ổn định

sự phân tán của các polymer (12. Pyshkina O, 2010; 13. Ouyang J, 2004). Khả năng xử lý đủ lớn và độ dẫn điện của polymer phức hợp PEDOT:PSS làm cho nó trở thành một trong những polyme có khả năng dẫn điện đầy hứa hẹn. Gần đây, nó đã được chứng minh rằng khả năng hấp thụ các phân tử khí như CO và NH<sub>3</sub>, cũng như hơi của dung môi hữu cơ (13. Ouyang J, 2004) hoặc các phân tử nước (14. Kus M, 2009; 15. Saxena K, 2014), có thể ảnh hưởng mạnh đến các đặc tính vật lý khác nhau của PEDOT:PSS và các vật liệu tổng hợp có liên quan. Điều này cho thấy một số ứng dụng cơ bản để sử dụng PEDOT:PSS trong các linh kiện cảm biến khí, ví dụ như cảm biến nhạy ẩm (28. Lam Minh Long, 2016; 29. L.M. Long, 2015).

Cảm biến nhạy khí sử dụng các cấu trúc nano 2D oxit bán dẫn kim loại như nanosheets, nanowalls, nanoplates, màng nano cũng đã thu hút được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu do hiệu năng tương đương hoặc thậm chí tốt hơn so với các cấu trúc nano 1D oxit kim loại. Một trong những oxit kim loại quan trọng và thú vị nhất là ZnO, một chất bán dẫn loại n, có nhiều đặc tính quang học và điện tử độc đáo như khoảng cách dải rộng (3,37 eV), năng lượng liên kết exciton cao (60 meV), hoạt động ở nhiệt độ cao, độ nhạy cao với các loại khí độc hại và dễ cháy, độ ổn định nhiệt và hóa tính cao (16. Brown, 1978).

**Bảng 1: Trạng thái của điện trở của vật liệu bán dẫn khi tiếp xúc với khí khử và khí oxy hóa.**

Vật liệu	Khí Oxi hóa	Khí khử
Loại n	Điện trở tăng	Điện trở giảm
Loại p	Điện trở giảm	Điện trở tăng

Trong thực tế, cảm biến khí sử dụng ZnO đã được sử dụng đặc biệt để phát hiện sự rò rỉ nhiên liệu trong xe ô tô, hàng thủ công, không gian, khí thải từ các quá trình công nghiệp, vv... Gần đây, các cấu trúc nano ZnO trong các hình thức của các dây nano, ống nano, thanh nano, nanoflowers, vv... có hiệu suất được nêu cao trong quang điện tử có kích thước nano (17. Djurišić, 2010; 18. Jiang, 2016), piezotronics nano (19. Wang, 2012; 20. Lu, 2006), xúc tác và các thiết bị cảm ứng (21. Chen, 2008; 22. Heo, 2006).

Do độ dẫn của vật liệu tổ hợp nano thay đổi như là một hàm của mức độ hấp phụ bề mặt, mà trong đó graphene quantum dot đã được chứng minh là một ứng cử viên đầy hứa hẹn để phát hiện một loạt các phân tử khí, phân tử sinh học... Trong báo cáo này, chúng tôi sử dụng GQDs như là một vật liệu nano “chức năng” trong tổ hợp nanocomposite GQD/PEDOT:PSS kết hợp với màng ZnO pha tạp Al (gọi tắt là AZO) để khảo sát cơ chế phát hiện NH<sub>3</sub> trong khoang hành khách nhằm phục vụ cho phòng chống

các loại khí độc dạng hơi hoặc dạng lỏng đem lên máy bay.

## THỰC NGHIỆM

**Chế tạo màng AZO trên bề mặt đế thủy tinh:** Chuẩn bị đế thủy tinh sạch để phún xạ tạo màng AZO bằng phương pháp phún xạ magnetron DC ở nhiệt độ là 200°C. Sử dụng vật liệu gồm có thành phần 98% là ZnO và 2% là Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> làm bia phún xạ. Áp suất phún xạ 5.10<sup>-3</sup> torr, áp suất buồng khí giải hấp là 5.10<sup>-5</sup> torr. Công suất phún xạ là 80W. Màng được xử lý plasma hydro với thời gian là 1 giờ để màng đạt được độ dẫn tốt nhất (23. Phuong, 2013).

**Chế tạo GQDs bằng phương pháp hóa học:** Trộn đều 0,2g GF (graphite flake) + 0,2g KMnO<sub>4</sub> + 0,4ml HNO<sub>3</sub> lại với nhau trong chén sứ. Hỗn hợp oxy hóa mạnh này được xử lý trong lò vi sóng với thời gian 1 phút để tách graphite thành dạng lớp (EG). Đem sản phẩm thu được trộn với 0,2g NaNO<sub>3</sub> + 9,6ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (axit 98%) + 1,2g KMnO<sub>4</sub> và đem khuấy từ 2 giờ để tạo thành dung dịch GO. Sau đó thêm 10ml nước cất vào hỗn hợp và pha loãng hỗn hợp 20ml nước cất 2 lần và cuối cùng cho 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> để cho ra dung dịch màu vàng sậm. Quay ly tâm với tốc độ 7000 vòng/phút trong thời gian là 5 phút để tách GO ra. Sản phẩm thu được được pha loãng với nước cất DI. Tiếp theo, thêm dần dung dịch NH<sub>3</sub>, khuấy từ và nung nhiệt với nhiệt độ là 100°C trong khoảng 5 giờ để dung dịch phân tán một cách đồng nhất. Dung dịch thu được đem lọc lấy các hạt GQDs bằng túi lọc Dialysis đặt trong 20ml nước cất 2 lần.

## Chế tạo vật liệu tổ hợp nano: GQDs + PEDOT:PSS

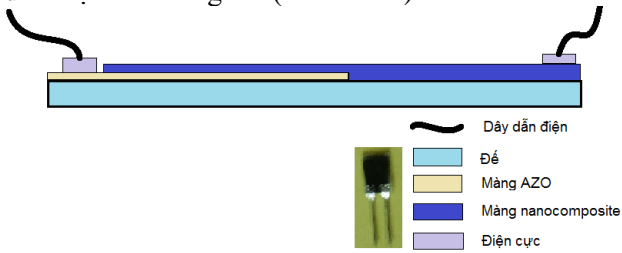
Là tổ hợp nanocomposite giữa Graphene quantum dot (GQDs) dưới dạng dung dịch (nước cất) hòa tan cùng với PEDOT:PSS theo tỷ lệ 1:1. Tuy nhiên, để tăng cường độ dẫn nên chúng tôi đã cô cạn dung dịch GQDs còn khoảng 1ml và thêm vào 1ml PEDOT:PSS. Sau đó đem rung siêu âm trong vòng 1 giờ (chia làm 12 lần, mỗi lần 5 phút) để tăng cường độ hòa tan của các chất trong dung dịch.

Sử dụng đế thủy tinh đã phủ một phần lớp AZO trên bề mặt, che lại một phần của lớp màng AZO, tạo lớp màng nanocomposite lên phần chưa phủ và phần không bị che của lớp AZO sao cho giống như sơ đồ cấu trúc linh kiện ở hình 1.

Sau đó, mẫu cảm biến được đem ủ nhiệt 100°C khoảng 24 giờ trong lò sấy chân không (SPT-200 vacuum drier) nhằm loại bỏ hoàn toàn dung môi và đông rắn vật liệu tổ hợp. Bề dày của màng vào khoảng 460nm được xác định bằng thiết bị đo độ dày Veeco Dektak 6M Stylus Profilometer (Khoa Khoa học vật liệu, trường ĐH Khoa học tự nhiên TP HCM).

Để quá trình đo kiểm được thuận lợi, mẫu được tạo 2 điện cực bằng bạc dán trên 2 phần khác nhau là

màng AZO và màng nanocomposite và nối với dây dẫn điện đưa ra ngoài. (xem sơ đồ)



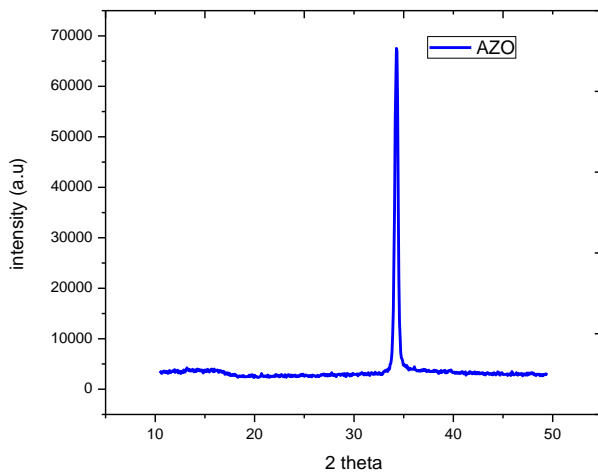
**Hình 1:** Sơ đồ cấu trúc của bộ cảm biến nhạy khí

Mẫu chế tạo được đặt vào buồng thử thể tích 10 dm<sup>3</sup>. Buồng thử được lập trình sau 60 giây thử không khí bên ngoài có chứa hơi ẩm sẽ tự động ngắt để đưa khí Argon khô vào buồng nhằm mục đích giải hấp cho mẫu với thời gian 20 giây. Mẫu được khảo sát trong 10 chu kỳ, dòng không khí thử (có chứa hơi ẩm) đi qua flowmeter với lưu lượng là 60 sccm (ml khí/phút).

Giá trị độ dẫn của mẫu với ẩm độ khác nhau được thu nhận tự động thông qua thiết bị myDAQ của hãng National Instrument (USA) nối kết với máy tính.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Cấu trúc màng AZO:



**Hình 2:** Ảnh XRD của màng AZO (80W) được xử lý trong plasma hydro với thời gian là 1 giờ.

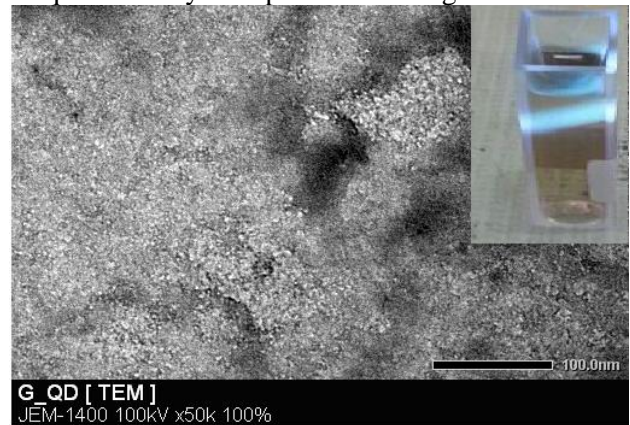
Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng AZO được chế tạo với công suất phún xạ là 80W, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của màng tại vị trí góc 2 theta 34,5° tương ứng với định hướng phát triển của mặt (002). Màng AZO được xử lý plasma hydro có kiểu cấu trúc tinh thể với định hướng phát triển ưu tiên mặt mạng (002), tuy nhiên việc xử lý bằng plasma hydro không làm ảnh hưởng tới cấu trúc màng do năng lượng của ion hydro bắn phá không đủ mạnh để phá vỡ các liên kết chính hình thành nên các vi tinh thể trong mạng tinh thể của màng AZO mà chỉ có tác dụng trung hòa các sai hỏng bất bão hòa, tạo

ra các mức donor nông, làm tăng nồng độ, độ linh động của hạt tải.

### Sản phẩm GQD:

Do sử dụng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để tách vụn các mảng graphite theo cách tiếp cận tổng hợp từ trên xuống bằng phương pháp hóa học nhằm phân chia các mảng graphite thành những mảng nhỏ có kích thước vài trăm nanomet. Đây là phương pháp thông dụng để chế tạo GQD từ nhiều loại vật liệu cacbon với số lượng lớn với nhiều ứng dụng trong thực tế. Tuy nhiên, qua khảo sát thực tế khi chế tạo, chất axit dư thừa một lượng không nhỏ nên sẽ rất khó khăn để tách ra khỏi dung dịch. Muốn loại bỏ lượng chất oxy hóa dư thừa do axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tạo ra sau khi hoàn tất thì phải pha loãng dung dịch bằng nước cất 2 lần và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và do đó lượng oxy hóa rất yếu nên khi quan sát, chúng tôi cho rằng kích thước của graphite bị tách rời chưa đồng đều và có thể chứa nhiều cacbon oxy hóa (ví dụ, cacbonyl...), theo như các công trình trước đây về hóa học (20. Lu, 2006; 21. Chen, 2008), quá trình oxy hóa của các cấu trúc carbon sp<sup>2</sup> như các ống nano carbon và graphene dấu hiệu của quá trình oxy hóa cacbon.

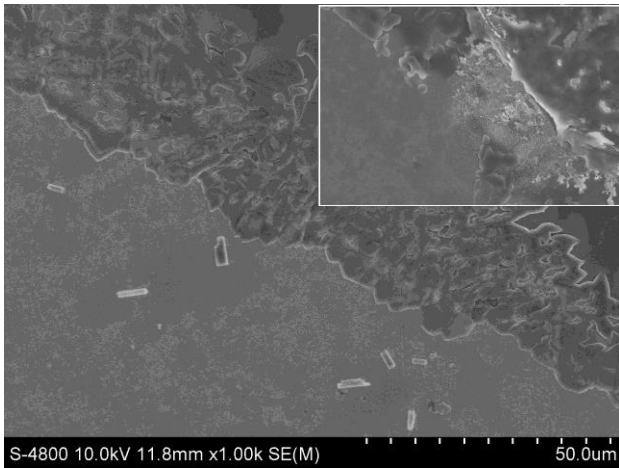
Sau khi chế tạo dung dịch GQDs, chúng tôi cho kích thích bằng hệ thống đèn hồng ngoại vào dung dịch và quan sát thấy mẫu phát ra ánh sáng màu xanh.



**Hình 3:** Ảnh TEM của mẫu blue-GQDs, đường kính khoảng 10 nm và mẫu dung dịch GQD khi chiếu tia hồng ngoại vào và phát ra tia sáng màu xanh.

Xác định kích thước hạt của các GQDs bằng phương pháp TEM minh chứng rõ đường kính của chúng trung bình vào khoảng 10nm như minh họa trên hình 3, đồng thời cho thấy khả năng kết tập cao của GQDs trong dung dịch.

### Màng tổ hợp nano lai ghép: GQD/PEDOT:PSS và AZO:

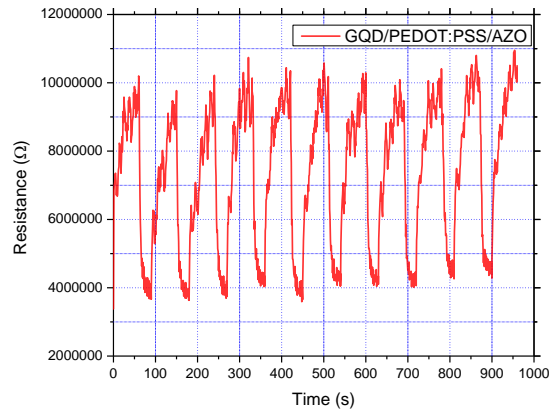


**Hình 4:** Ảnh SEM cho thấy vùng tiếp giáp giữa vật liệu nanocomposite (bên phải) với màng AZO (bên trái) của mẫu cảm biến. Hình nhỏ bên trong cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ từ bên ngoài đã ảnh hưởng đến cấu trúc của bề mặt cảm biến.

Sau khi chế tạo cảm biến lai ghép GQD/PEDOT:PSS và AZO chúng tôi tiến hành kiểm tra hình thái bề mặt của tổ hợp bằng SEM như minh họa trên hình 4 dường như cho thấy các hạt GQDs trong dung dịch nanocomposite có khuynh hướng tập trung phân tán trong ma trận PEDOT:PSS ở gần vùng tiếp giáp với màng AZO. Điều này có thể giải thích là do trong quá trình ủ nhiệt để đóng rắn vật liệu đã tạo ra vùng tiếp giáp trên bề mặt tạo điều kiện cho sự kết tập này.

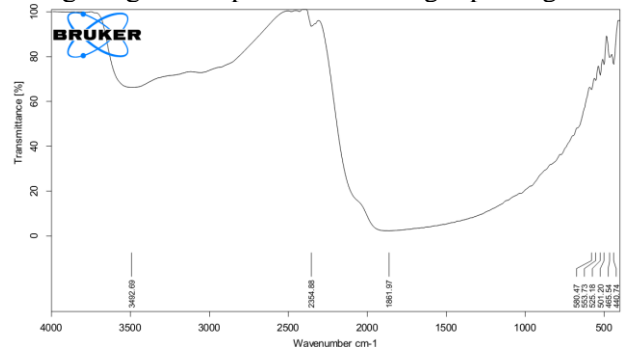
**Khảo sát khả năng vận chuyển electron và lỗ trống của tổ hợp nanocomposite GQD/PEDOT:PSS với màng AZO:**

Để khảo sát khả năng vận chuyển của các hạt điện tích trong màng nanocomposite lai, chúng tôi chọn sử dụng hơi ẩm cung cấp lượng electron thông qua không khí tự nhiên (quá trình hấp phụ) và thời gian tiếp vào mẫu trong vòng 60 giây được trình bày trên hình 5 cho thấy độ lặp lại của cảm biến nhạy khí GQD/PEDOT:PSS và AZO là rất cao và đáp ứng nhanh. Nếu so sánh với màng GQD/PEDOT:PSS (29. L.M. Long, 2015) thì độ nhạy của màng nanocomposite lai hiện tại cao gấp 3 lần, với màng GQD/PEDOT:PSS/CNT (28. Lam Minh Long, 2016) cao gấp 0,36 lần, tổng thời gian hấp phụ hơi ẩm và giải hấp là 80 giây, nhanh hơn so với màng GQD/PEDOT:PSS, GQD/PEDOT:PSS/CNT là 30 giây.



**Hình 5:** Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở của mẫu cảm biến GQD/Pedot:Pss/AZO khi thử độ nhạy ẩm.

Đồ thị ở hình 5 cho thấy trong 60 giây đầu tiên khi đưa không khí có hơi ẩm vào trong vòng 60 giây thì giá trị điện trở của màng tăng lên, tuy nhiên trong quá trình giải hấp 20 giây, khí Ag được đưa vào để loại bỏ các phân tử khí tạp ra khỏi bề mặt của mẫu cảm biến GQD/PEDOT:PSS giá trị điện trở của màng có khuynh hướng giảm xuống. Điều này có thể giải thích là do khi các lỗ trống của màng nanocomposite chứa một số lượng đáng kể phân tử nước, có thể liên quan đến sự thay đổi trong cơ chế hấp phụ. Cơ chế thứ hai chủ yếu chi phối bởi sự tương tác giữa các phân tử bên trong lớp màng.



**Hình 6:** Phổ FTIR của mẫu cảm biến GQD/Pedot:Pss và AZO đo ở nhiệt độ phòng.

Theo như tài liệu (24. Monica, 2014; 27. G. Fine, 2010) do ZnO (ở đây là AZO) là chất bán dẫn loại n, các hạt mang điện đa số là các điện tử, nên khi chúng tiếp xúc với các nguyên tử Oxy của các phân tử khí oxy và hơi nước sẽ lấy đi các electron từ các cấu trúc nano ZnO, thay vì cho các hạt điện tử. Do đó, sự giảm của các hạt mang điện tập trung nhiều hơn, làm tăng giá trị điện trở và làm giảm tính dẫn. Hơi ẩm được hấp phụ trên bề mặt oxit bán dẫn tạo ra điện tích không gian và gây ra sự thay đổi dẫn bề mặt.

$$\Delta\sigma = q \cdot \mu_s \cdot \Delta N \quad (30. V.Q.Hôi, 2010)$$

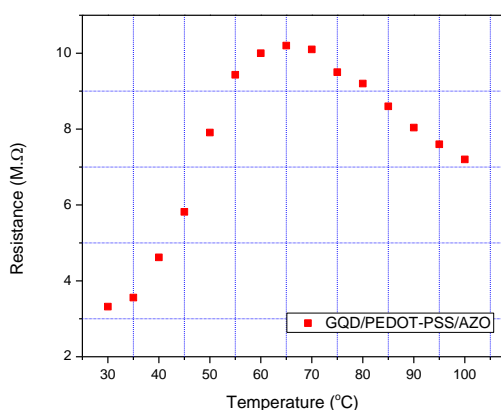
Trong đó  $\Delta N$  là sự thay đổi mật độ hạt gây ra bởi sự hấp thụ chất khí cần phân tích.  
 $q$  là điện tích các hạt chuyển động.



$\mu_s$  là độ linh động của các hạt trên bề mặt. Điều này cho thấy độ dẫn bề mặt của màng AZO phụ thuộc nhiều vào yếu tố: nhiệt độ môi trường, độ ẩm và áp suất riêng phần của oxy. Qua đó cải thiện tính chọn lọc nhờ nhiệt độ làm việc thích hợp và pha thêm vào lớp oxit bán dẫn chất xúc tác như Pd, Cu, Ni, Al... ở đây chúng tôi sử dụng Al pha tạp vào ZnO để làm chất xúc tác (màng AZO).

Cùng lúc đó, bán dẫn loại p (tổ hợp nanocomposite) là loại vật liệu dẫn điện với hạt tải điện đa số là lỗ trống mang giá trị dương. Vì vậy tác dụng ngược lại được quan sát cho thấy khi nó được tiếp xúc với hơi ẩm, độ dẫn giảm do các điện tích âm được đưa vào vật liệu, giảm số lượng lỗ trống mang điện tích dương.

Để khảo sát giá trị điện trở của màng khi thay đổi nhiệt độ tác động lên cảm biến, chúng tôi đặt cảm biến trong môi trường có độ ẩm là 65% và bắt đầu tiến hành điều chỉnh lại sự thay đổi nhiệt độ tác động lên cảm biến từ 30°C đến 100°C. Giá trị điện trở của cảm biến tăng lên theo nhiệt độ một cách nhanh chóng từ 30°C đến 65°C, tuy nhiên qua giai đoạn này giá trị điện trở của cảm biến có khuynh hướng giảm dần đều. Điều này có thể là do đối với độ dẫn điện của PEDOT:PSS ở nhiệt độ khác nhau với mô hình nêu trên (Hình 7) cho thấy cấu trúc và các tính chất điện tương quan. Trong cấu trúc lõi - vỏ của PEDOT:PSS, lớp vỏ có nhiều PSS ở vùng biên đóng góp đáng kể vào điện trở suất tổng thể của lớp màng. Ở nhiệt độ khoảng 70°C trở lên, các electron cục bộ bên trong lớp màng AZO có đủ năng lượng nhiệt để vượt qua rào thế do sự thay đổi về độ sâu của giếng thế và nhảy đến một vị trí lân cận ở miền tiếp giáp với lớp màng GQD/PEDOT:PSS. Nhiệt độ càng lên cao thì lượng electron từ màng AZO sẽ nhảy qua vùng tiếp giáp sang màng GQD/PEDOT:PSS để trung hòa điện tích với lỗ trống. Hiện tượng này diễn ra liên tục khiến giá trị điện trở cảm biến bắt đầu suy giảm dần mặc dù nhiệt độ tăng lên đến 100°C, ở hình 4 nhỏ chúng ta thấy rõ ảnh hưởng của nhiệt độ từ bên ngoài đã làm ảnh hưởng lớn đến cấu trúc bên trong của màng cảm biến.



**Hình 7:** Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở của mẫu cảm biến GQD/Pedot:Pss và màng AZO khi thay đổi nhiệt độ.

Ngoài ra, theo tài liệu (28. Lam Minh Long, 2016; 29. L.M. Long, 2015), cơ chế của quá trình nhạy ẩm của màng GQD/PEDOT:PSS có thể giải thích là do khi hơi nước hấp phụ vật lý trên bề mặt GQD/PEDOT:PSS thì các hạt tải chính – lỗ trống của chúng sẽ tương tác với điện tử từ hơi nước dẫn đến 2 nguyên nhân: giảm thiểu lượng hạt tải chính – lỗ trống của màng GQD/PEDOT:PSS và tăng cường tính chất định xứ của chúng trong polymer dẫn, điều này làm giảm độ dẫn của polymer dẫn khi hàm lượng hơi nước tăng. Sự tương tác với hơi ẩm có một đặc tính hấp phụ vật lý. Giả thuyết này được chứng minh bởi thực tế là độ dẫn ban đầu của lớp màng lai sẽ được phục hồi sau khi xả hơi ẩm ra khỏi buồng thử.

### Kết luận

Tổ hợp nano graphene-chấm lượng tử (GQDs) và polymer dẫn điện PEDOT:PSS kết hợp với màng dẫn AZO đã được chế tạo bằng phương pháp phủ trải trên bề mặt để thủy tinh. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của màng AZO lên độ nhạy ẩm, nhiệt độ của màng GQD/PEDOT:PSS và AZO kết quả cho thấy độ ổn định khi đo độ nhạy ẩm của màng tổ hợp tăng lên đáng kể, đáp ứng yêu cầu làm cảm biến giám sát môi trường được gắn trên các thiết bị bay không người lái (UAV, drone). Ngoài ra, độ nhạy thay đổi theo thời gian hấp phụ và giải hấp ở nhiệt độ phòng là 60 và 20 giây. Từ thực nghiệm cho thấy rằng sự bám dính của các phân tử NH<sub>3</sub> làm thay đổi tính chất của các vật liệu tổng hợp nanocomposite theo thử nghiệm. Các phân tích phụ thuộc của độ dẫn điện và khả năng cảm ứng dựa vào lượng hơi nước làm ảnh hưởng đáng kể đến khả năng chọn lọc của màng nanocomposite với khí NH<sub>3</sub>. Điều này có thể kết hợp với việc thay đổi cơ chế dẫn điện của màng cảm biến. Kết quả nhận được cho thấy khả năng ứng dụng phương pháp công nghệ chế tạo màng lai ghép GQD/PEDOT:PSS và AZO trong việc thiết kế và chế tạo cảm biến phát hiện hơi nước trong không khí có độ nhạy và độ ổn định cao trong môi trường nóng ẩm.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Học viện Hàng không Việt Nam và đặc biệt là khoa Điện – Điện tử đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho nhóm thực hiện công trình nghiên cứu này.

## Tài liệu tham khảo

1. Endres, H. E. G., W.; Hartinger, R.; Drost, S.; Hellmich, W.; Müller, G.; Braunmühl, C.B.-V.; Krenkow, A.; Perego, C.; Sberveglieri, G. (1996). A thin-film SnO<sub>2</sub> sensor system for simultaneous detection of CO and NO<sub>2</sub> with neural signal evaluation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *36*, 353–357. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80095-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80095-0)
2. Siyama, T. K., A. . (1962). A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. *Anal. Chem*, *34*, 1502–1503. doi: <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>
3. Tomchenko, A. A. H., G.P.; Marquis, B.T.; Allen, J.W. . (2003). Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *93*, 126–134. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00240-5)
4. Barsan, N. W., U. (2001). Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, *7*, 143–167. doi: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014405811371>
5. Gavgani, J. N. D., H.S.; Hasani, A.; Mahyari, M.; Shalamzari, E.K.; Saheli, A.; Taromi, F.A. (2015). A room temperature volatile organic compound sensor with enhanced performance , fast response and recovery based on N-doped graphene quantum dots and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) nanocomposite. *RSC Adv* . *5*, 57559–57567. doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA08158K>
6. Gokus, T. N., R. R.; Bonetti, A.; Bohmler, M.; Lombardo, A.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Hartschuh. (2009). Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment. *ACS Nano*, *3*, 12, 3963 –3968. doi: <https://doi.org/10.1021/nn9012753>
7. Ponomarenko, L. A. S., F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. (2008). Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. *Science*, *320*, 356 –358. doi: DOI: 10.1126/science.1154663
8. Zhu, S. J. Z., J. H.; Qiao, C. Y.; Tang, S. J.; Li, Y. F.; Yuan, W. J.; Li, B.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; Gao, H. N.; Wei, H. T.; Zhang, H.; Sun, H. C.; Yang. (2011). Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chemical Communications*, *47*, 6858– 6860. doi: <https://doi.org/10.1039/c1cc11122a>
9. Tang, L. B. J., R. B.; Cao, X. K.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X.; Li, X. M.; Teng, K. S.; Luk, C. M.; Zeng, S. J.; Hao, J. H.; Lau, S. P. (2012). Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*, *6*, 6, 5102–5110. doi: <https://doi.org/10.1021/nn300760g>
10. Mueller, M. L. Y., X.; Dragnea, B.; Li, L. S. (2011). Slow Hot-Carrier Relaxation in Colloidal Graphene Quantum Dots. *Nano Lett*, *11*, 1, 56-60. doi: <https://doi.org/10.1021/nl102712x>
11. Kwon, W. K., Y.H.; Lee, C.L.; Lee, M.; Choi, H.C.; Lee, T.W.; Rhee, S.W. (2014). Electroluminescence from Graphene Quantum Dots prepared by amidative cutting of tattered graphite. *Nano Lett*, *14*, 1306 – 1311. doi: <https://doi.org/10.1021/nl404281h>
12. Pyshkina O, K. A., Sergeyev V. (2010). Poly (3,4-ethylenedioxythiophene):Synthesis and Properties. *Materials Sciences and Applied Chemistry*, *21*, 51-54.
13. Ouyang J, X. Q., Chu C-W, Yang Y, Li G, Shinar J. (2004). On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*, *45*(25), 8443-8450. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.001>
14. Kus M, O. S. (2009). Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *143*(1), 177-181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.055>
15. Saxena K, N. O., Gupta N, Kumar P, Jain VK. (2014). Humidity Sensing Response of Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulphonate) and Its Nanocomposites. *Environmental Science and Engineering*, 417–419. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-03002-9\\_104](https://doi.org/10.1007/978-3-319-03002-9_104)
16. Brown, H. E. (1978). *Zinc Oxide—Properties and Applications*. Inc.: New York, NY, USA.
17. Djurišić, A. B. N., A.M.C.; Chen, X.Y. . (2010). ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics*, *34*(4), 191-259. doi: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001
18. Jiang, C. Y. S., X.W.; Lo, G.Q.; Kwong, D.L. (2016). Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. *Appl. Phys. Lett*, *90*(26). doi: <https://doi.org/10.1063/1.2751588>
19. Wang, Z. L. (2012). From nanogenerators to piezotronics—A decade-long study of ZnO nanostructures. *MRS Bulletin*, *37*(9), 814-827. doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.186>
20. Lu, Y. E., N.W.; Chen, Y. (2006). *Chapter 13—ZnO piezoelectric devices. In Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd.: Oxford, UK: Jagadish, C., Pearton, S., Eds.
21. Chen, Y.-J. Z., C.-L.; Xiao, G. (2008). Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *129*(2), 639-642. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.010>
22. Heo, Y.-W. R., F.; Norton, D.P. (2006). *Chapter 14—Gas, chemical and biological sensing with ZnO. In Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Science Ltd.: Oxford, UK: Jagadish, C., Pearton, S., Eds.
23. Phuong, P. H. T., P.K; Trung, T.Q. (2013). Enhancement of electrical properties of Al-doped ZnO thin films (AZO) by hydrogen plasma treatment. *Science & Technology Development*, *16*, 5-12. doi: <https://doi.org/10.32508/stdj.v16i4.1590>

24. Monica, I. A. M. (2014). Development of ozone and ammonia gas sensors on flexible substrate. *Doctor of Aix-Marseille university, chapter 1*, 11-20.
27. G. Fine, L. C., A. Afonja, R. Binions. (2010). Metal oxide semiconductor gas sensors in Environmental monitoring. *Sensors 10*, 5469 - 5502.
28. Lam Minh Long, N. N. D., Tran Quang Trung. (2016). Synthesis and Characterization of Polymeric Graphene Quantum Dots Based Nanocomposites for Humidity Sensing. *Journal of Nanomaterials, 2016*. doi: doi:10.1155/2016/5849018
29. L.M. Long, H. T. T., T.Q. Trung, N.N. Định. (2015). *the 9th Vietnam national conference of solid physics and materials science, Ho chi Minh city.*
30. V.Q. Hôi. (2010). *Giáo trình kỹ thuật cảm biến*: Nhà xuất bản giáo dục Việt Nam.