



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0004103

(51) **G01N 27/00; G01N 27/04; G01N 27/02**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00830

(22) 31/08/2021

(67) 1-2021-05368

(45) 26/05/2025 446

(43) 25/02/2022 407A

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

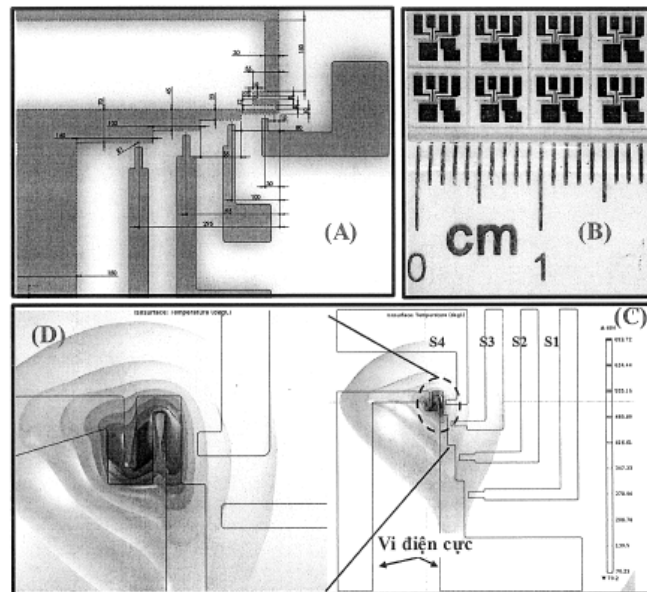
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Nguyễn Văn Duy (VN); Nguyễn Văn Toán (VN); Nguyễn Đức Hòa (VN); Chủ
Mạnh Hưng (VN); Nguyễn Xuân Thái (VN).

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO ĐA CẢM BIẾN KHÍ SỬ DỤNG DÂY NANO OXIT
THIỆC BIẾN TÍNH VỚI KIM LOẠI**

(21) 2-2023-00830

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến đa cảm biến khí sử dụng dây nano oxit thiếc biến tính với kim loại bạc và quy trình chế tạo đa cảm biến khí này, dựa trên cơ sở sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến của mạng lưới dây nano SnO_2 biến tính với hạt nano kim loại Ag và kim loại Pt được tạo ra trên mặt phẳng để thủy tinh, bao gồm các thành phần như điện cực Cr/Pt. Vật liệu nhạy khí là mạng lưới dây nano SnO_2 được mọc trực tiếp trên điện cực đa cảm biến sau đó biến tính với hạt nano kim loại Ag và hạt nano kim loại Pt. Giải pháp hữu ích này khác biệt ở chỗ là các đơn cảm biến khí được tích hợp trên cùng 1 chip, trong đó mỗi cảm biến đo được một loại khí nhất định dựa trên cơ sở trực tiếp sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến của mạng lưới dây nano oxit thiếc biến tính với hạt nano kim loại để đo nhiều loại khí khác nhau trong cùng một thời điểm. Đa cảm biến có công suất tiêu thụ rất thấp. Với khả năng như vậy của đa cảm biến, đa cảm biến rất có tiềm năng ứng dụng làm việc như một mũi điện tử để phân tích các khí khác nhau nhằm phục vụ trong y học chuẩn đoán bệnh, quan trắc ô nhiễm môi trường, cảnh báo rò rỉ chất độc và các lĩnh vực khác.



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo đa cảm biến khí trên cơ sở mạng lưới dây nano oxit thiếc sử dụng xúc tác hạt nano kim loại bạc (NWs SnO₂/Ag) và platin (NWs SnO₂/Pt) và đa cảm biến khí được tạo ra từ quy trình này. Đa cảm biến khí theo giải pháp hữu ích có thể đo đồng thời nhiều loại khí trong cùng một thời điểm, dựa trên cơ sở sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến - ứng dụng làm mũi điện tử (e-nose), có khả năng đo khí được đến nồng độ dưới một phần triệu (parts per million - ppm), với thời gian đo nhanh, có thể giám sát và phân loại nhiều loại khí khác nhau và cho độ chọn lọc cao nhất với khí H₂S, với công suất tiêu thụ của cảm biến cỡ mW.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Việc giám sát và phân loại nhiều loại khí khác nhau là rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như chuẩn đoán phát hiện sớm bệnh tật như ung thư phổi, ung thư dạ dày, hen suyễn và các bệnh phổi mãn tính, ..., công nghệ thực phẩm, giám sát chất lượng không khí. Thông thường, các loại khí khác nhau có thể được phân loại sử dụng hệ thống sắc ký khí, tuy nhiên những hệ thống kiểu này thì kết cấu rất lớn, chi phí cao, đòi hỏi thời gian để có thể phân tích. Ta được biết thì một cảm biến đơn lẻ được tối ưu để nhạy với một loại khí nhất định, tuy nhiên trong ứng dụng thực tế thì rất khó cô lập được hoàn toàn khí cần đo hoặc giám sát vì vậy ngoài yêu cầu về độ nhạy cao thì các cảm biến cũng cần có độ chọn lọc tốt. Có nhiều giải pháp để cải thiện độ chọn lọc của cảm biến, một trong những phương pháp phổ biến đó là pha tạp, biến tính bề mặt cảm biến với các kim loại có tính xúc tác cao. Tuy nhiên phương pháp này chỉ giới hạn cho việc chọn lọc với một loại khí nhất định. Có một giải pháp khác hiệu quả hơn để có thể phân loại nhiều loại khí đó là sử dụng đa cảm biến. Về nguyên tắc đa cảm biến được cấu tạo từ các cảm biến được chế tạo riêng biệt mà mỗi cảm biến này được chế tạo với các vật liệu nhạy khí khác nhau. Khi tiếp xúc với khí cần phân tích thì các đơn cảm biến được tích hợp trong đa cảm biến sẽ cho đáp ứng khí khác nhau, từ đó tạo nên các vân tay điện tử đặc trưng cho các khí khác nhau. Kết hợp các đáp ứng khí của đa cảm biến với thuật toán phân tích, nhận dạng phù hợp thì việc phân loại nhiều loại khí khác nhau tỏ ra rất hiệu quả. Tuy nhiên cấu trúc đa cảm biến truyền thống này thường có kích thước lớn, tiêu thụ công suất cao đặc biệt là khi tăng số lượng cảm biến đơn lẻ để tăng độ chọn lọc với hỗn hợp khí. Cấu trúc đa cảm biến tích hợp trên

một chip cảm biến duy nhất là xu hướng nghiên cứu, phát triển chủ yếu hiện nay bởi vì nó giải quyết được bài toán kích thước lớn, nâng cao mật độ tích hợp, giảm công suất tiêu thụ. Với cấu trúc đa cảm biến theo kiểu này thì các đơn cảm biến được tích hợp trong đa cảm biến hoặc được chế tạo từ các vật liệu nhạy khí khác nhau, hoặc được chế tạo từ cùng một loại vật liệu nhưng các cảm biến sẽ có nhiệt độ làm việc khác nhau. Với cấu trúc đa cảm biến được chế tạo từ các vật liệu nhạy khí khác nhau thì gặp phải vấn đề khó khăn trong việc tích hợp màng nhạy khí trên một vùng diện tích rất bé.

Trên tạp chí “Sensors and Actuators B, 18-19” năm 1994 và tạp chí “Trends in analytical chemistry, vol. 15, no. 9”, năm 1996 tác giả P. N. Barlett và J. W. Gardner đã đưa ra khái niệm hệ đa cảm biến hay mũi điện tử lần đầu tiên được đưa ra. Theo tác giả thì mũi điện tử là một thiết bị đo được cấu thành từ các cảm biến hóa học đơn lẻ, trong đó mỗi cảm biến chỉ đo một loại khí cụ thể kết hợp với một hệ thống phân tích, nhận dạng thích hợp dùng để nhận dạng những mùi đơn giản hoặc phức tạp. Hệ đa cảm biến ra đời xuất phát từ việc bắt chước hệ thống khứu giác của con người, do đó các thành phần của hệ đa cảm biến rất tương đồng với hệ thống khứu giác của con người. Các thành phần cơ bản của hệ thống đa cảm biến bao gồm: hệ thống lấy mẫu khí cần phân tích; hệ thống các cảm biến riêng lẻ, hoặc đa cảm biến tích hợp và kỹ thuật xử lý dữ liệu và các thuật toán phân tích, nhận dạng mẫu. Nguyên lý làm việc của hệ đa cảm biến có thể được tóm tắt như sau: Thông qua hệ thống lấy mẫu mà mùi hoặc khí cần phân tích sẽ được đưa vào buồng đo. Trong buồng đo đặt các cảm biến khí hoặc là riêng lẻ hoặc là tích hợp trên cùng một Chip sẽ cho đáp ứng với mùi/khí cần phân tích. Do các cảm biến có độ chọn lọc khác nhau với khí cần phân tích do đó tổng hợp các đáp ứng khí của các cảm biến riêng lẻ sẽ tạo ra một vân tay điện tử (electronic fingerprint) đặc trưng riêng cho các mùi/khí phân tích khác nhau. Sau đó các thuật toán phân tích, nhận dạng mẫu như phân tích thành phần chính-PCA, máy hỗ trợ vector- SVM, mạng nơ-ron, ... sẽ làm việc trên tập hợp các vân tay điện tử này để thu được thông tin mong muốn nhận dạng các khí riêng lẻ từ hỗn hợp, ước lượng nồng độ của các khí trong hỗn hợp, ... Thông thường trước khi đưa vào khối phân tích, nhận dạng mẫu thì dữ liệu thu được (thường là độ đáp ứng khí) từ hệ các cảm biến sẽ được tiền xử lý bằng các kỹ thuật tính toán khác nhau để loại trừ nhiễu, tín hiệu không mong muốn nhằm nâng cao hiệu suất của khối nhận dạng đặc trưng giúp cho việc phân tích, nhận dạng chính xác hơn.

Trong các lĩnh vực giám sát môi trường việc phát hiện online, tại hiện trường nhiều loại khí khác nhau là yêu cầu thiết yếu. Như việc giám sát các khí thải độc hại: CO, SO₂,

H₂S, NH₃, O₃; trong giám sát chất lượng không khí: NO₂, CO, CO₂; trong ô nhiễm nguồn nước, đất: CH₄, NO, SO₂; các chính từ nhà máy, khu công nghiệp: H₂S, SO₂; khí phát ra từ phương tiện giao thông: CO, CO₂, NO, NO₂. Theo công bố của nhóm tác giả, S. S. Yee đăng trên tạp chí “Sensors and Actuators B 28” năm 1995 về việc sử dụng màng mỏng kim loại oxit kim loại bán dẫn như SnO₂, ZnO và WO₃ để chế tạo đa cảm biến sử dụng đo khí benzen, toluen, và metanol. Các tác giả sử dụng phương pháp phun xạ tạo màng SnO₂, sau đó dùng chùm tia i-ôn để mài mòn, và các mẫu sau cũng vậy. Đây là một phương pháp khá thô sơ và rất khó để chế tạo cảm biến số lượng lớn, chủ yếu chỉ dùng trong các phòng thí nghiệm. Cảm biến cho độ đáp ứng khá tốt với các loại khí này. Tuy nhiên, vì dùng màng mỏng truyền thống nên công suất tiêu thụ của cảm biến là khá cao, công suất tiêu thụ đến 1 W. Do đó, việc ứng dụng cảm biến này vào cuộc sống là không cao.

Tác giả M. K. Nakhleh và cộng sự trên tạp chí “ACS Nano 2017, 11, 112–125, DOI: 10.1021/acsnano.6b04930” công bố việc sử dụng hệ đa cảm biến gồm các sợi nano cacbon với biến tính vàng để phân biệt, phát hiện bệnh nhân bị nhiễm bệnh thông qua việc phân tích hơi thở. Dữ liệu phân tích gồm 2808 mẫu hơi thở được lấy từ 1404 người tham gia thử nghiệm để chẩn đoán không xâm lấn và phân loại 17 các bệnh liên quan đến hơi thở ra như: ung thư dạ dày, viêm dạ dày, rối loạn tiêu hóa, ... Phân tích này cũng tìm thấy 13 loại hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) liên quan đến hơi thở ra của các bệnh khác nhau và thành phần của chúng khác nhau từ bệnh này sang bệnh khác, do đa cảm biến nano nhận biết được. Kết quả báo cáo cho thấy hệ đa cảm biến kết hợp với thuật toán phân tích mẫu hợp lý cho kết quả phân biệt chính xác rất cao lên đến trên 86% trên tổng số mẫu thử nghiệm. Công trình đó cũng chỉ ra rằng khả năng thực tế cũng như thương mại hóa việc sử dụng hệ đa cảm biến trong việc phân loại, chuẩn đoán bệnh tật từ đó hỗ trợ việc điều trị sớm các căn bệnh nguy hiểm.

Trên tạp chí “ACS Nano” năm 2018, DOI: 10.1021/acsnano.8b02371. Tác giả J. Chen và cộng sự đã công bố về hệ đa cảm biến sử dụng vật liệu ống nano thiếc biến tính với các hạt nano Pt trên nền đế là màng nhôm xốp để ứng dụng vào việc giám sát chất lượng không khí nơi làm việc. Tác giả thực hiện việc chế tạo tích hợp hệ đa cảm biến bao gồm 4 loại điện cực khác nhau Pt, Au, Ni, ITO trên 1 chip với vật liệu nhạy khí. Tác giả thực hiện đo trên các loại khí khác nhau như H₂, benzen và NO₂. Cảm biến cho độ đáp ứng với khí H₂ là tốt hơn cả. Với các đơn cảm biến thì công suất tiêu thụ là khá thấp, tuy nhiên trung bình công suất tiêu thụ của hệ đa cảm biến là vào khoảng 250 mW. Việc chế tạo một hệ thống mũi thông minh như vậy có thể giải quyết nhu cầu cấp thiết về giám sát môi

trường phân tán trong ngôi nhà thông minh, tòa nhà thông minh và thành phố thông minh là mong muốn của tác giả.

Theo sáng chế số 4670405 ngày 2/6/1987 của tác giả J. R. Stetter và cộng sự đã công bố về giải pháp đa cảm biến để đo khí độc trong môi trường. Nhóm tác giả đã sử dụng các đơn cảm biến điện hóa, đơn cảm biến điện trở và hỗn hợp cảm biến điện hóa và điện trở để chế tạo thành đa cảm biến tạo thiết bị đo các loại khí độc. Tác giả đã tập trung vào việc thiết kế phần cứng như các mạch chuyển đổi điện áp, viết các phần mềm để chế tạo thành thiết bị đo khí cầm tay. Thiết bị nhận biết các loại khí độc khá tốt, tuy nhiên công suất tiêu thụ của các cảm biến có khoảng 2W. Thiết bị có khả năng giám sát liên tục các chất nguy hiểm và kích hoạt cảnh báo khi đạt đến nồng độ khí đã đặt từ trước.

Theo sáng chế số US 8733149 B2 của tác giả Hongyu Yu và cộng sự công bố năm 2014. Tác giả sử dụng vật liệu song âm bề mặt để đo khí axeton và etanol. Tác giả sử dụng các thiết bị công nghệ đắt tiền để tạo màng nhạy khí, đó là dùng phương pháp lắng đọng pha hơi áp suất thấp, ăn mòn kho hoạt hóa, quang khắc, phun xạ, ... để chế tạo cảm biến. Cảm biến song âm bề mặt hoạt động dựa trên sự thay đổi tần số của vật liệu khi có khí đáp ứng trên bề mặt. Đối với cảm biến loại này đòi hỏi các điều kiện như môi trường, thiết bị đắt tiền, và ứng dụng này khó có thể đưa ra ứng dụng trong thực tế.

Năm 2019, nhóm tác giả A. Motayed và cộng sự có công bố về việc “Phương pháp chế tạo mạng lưới cảm biến trên đơn chip” được đăng trên sáng chế số US 10168309 B2. Ở đây nhóm tác giả đã công bố việc chế tạo đơn cảm biến sử dụng đơn giầy nano GaN, sau đó biến tính với hạt nano TiO_2 , Pt - TiO_2 , ZnO, SnO_2 - CuO, ... để đo các khí như NO_x , SO_x , CO_x , NH_3 , and H_2O . Tác giả sử dụng cả hai phương pháp truyền thống là phương pháp vật lý như phun xạ, ăn mòn khô và phương pháp hóa học để ăn mòn, chế tạo các đơn cảm biến đơn giầy nano. Các đơn cảm biến sau đó được tích hợp lên trên một đơn chip cảm biến để đo được nhiều loại khí khác nhau. Tuy nhiên, trong sáng chế này, độ nhạy của các cảm biến chưa tốt. Để đưa sáng chế này ra ứng dụng thực tiễn đòi hỏi phải đầu tư lớn với các thiết bị rất đắt tiền và còn phải nghiên cứu nhiều hơn nữa.

Sản phẩm thương mại SP-31-00, SB-31-00 của hãng “NISSHA FIS, Inc” công bố ứng dụng đo khí hơi cồn và một số các loại khí khác như CH_4 , H_2 , CO... trên cơ sở vật liệu bán dẫn oxit kim loại là SnO_2 . Cảm biến cho độ đáp ứng rất tốt, cảm biến hoạt động ổn định, tuy nhiên công suất tiêu thị vẫn còn khá cao lên đến 315 đến 400 mW. “http://www.fisinc.co.jp/en/common/pdf/SP3100E_P.pdf”.

Sản phẩm thương mại TGS 2620, TGS 2603 của hãng FIGARO USA, INC để phát hiện dung môi như cồn, dung môi hữu cơ, phát hiện khí lưu huỳnh cũng như khí gây ô nhiễm môi trường. Vật liệu nhạy khí của cảm biến là một lớp bán dẫn oxit kim loại được phủ trên đế nhôm tích hợp sẵn lò nhiệt. Khi có khí có thể phát hiện được, độ dẫn của cảm biến tăng lên phụ thuộc vào nồng độ khí trong không khí. Một mạch điện đơn giản có thể chuyển đổi sự thay đổi độ dẫn điện thành tín hiệu đầu ra tương ứng với nồng độ khí. Cảm biến cho độ đáp ứng nhanh, và nhạy với hơi cồn cũng như các dung môi khác trong điều kiện môi trường. Công suất tiêu thụ của cảm biến vào khoảng 210 - 240mW. <https://www.figarosensor.com/product/docs/TGS%202620C%280814%29%20pdf.pdf>.

Năm 2020, tác giả N.V. Duy và cộng sự đã công bố bài báo “Mảng cảm biến dây nano mọc từ rìa sử dụng cho giám sát và phân loại nhiều loại khí theo thời gian thực” (*Prototype edge-grown nanowire sensor array for the real-time monitoring and classification of multiple gases*) trên tạp chí Journal of Science: Advanced Materials and Devices, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.05.005>. Trên tạp chí Analytica Chimica Acta số 1124 năm 2020, nhóm tác giả cũng công bố bài báo “Đa cảm biến khí sử dụng một vật liệu nano, sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ và các thuật toán học máy để phân biệt các chất khí và nồng độ khí “Multi gas sensors using one nanomaterial, temperature gradient, and machine learning algorithms for discrimination of gases and their concentration”, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.015>. Nhóm tác giả sử dụng dây nano SnO₂ biến tính với hạt nano kim loại Ag và Pt đo hỗn hợp khí như H₂S, H₂, NH₃, etanol, metanol. Kết quả thu được các đa cảm biến hoạt động theo đúng nguyên lý gradient nhiệt độ, các đơn cảm biến tích hợp trong đa cảm biến có nhiệt độ hoạt động khác nhau thể hiện qua độ nhạy, thời gian đáp ứng của các cảm biến là khác nhau với cùng một loại khí. Đa cảm biến có công suất tiêu thụ thấp, độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng nhanh với các loại khí.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình chế tạo đa cảm biến khí sử dụng dây nano oxit thiếc biến tính với kim loại bạc và đa cảm biến khí được tạo ra từ quy trình này.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất đa cảm biến khí có công suất tiêu thụ thấp, độ đáp ứng cao, độ chọn lọc tốt, thời gian đáp ứng nhanh.

Đa cảm biến khí theo giải pháp hữu ích sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến thể thực hiện bằng cách áp dòng điện trực tiếp qua đơn sợi, đa sợi hoặc tập hợp nhiều dây nano ở dạng mạng lưới trong quá trình đo tín hiệu. Mạng lưới dây nano SnO₂ nhạy khí được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt mọc trực tiếp trên điện cực, sau đó biến tính với hạt nano Ag và Pt bằng phương pháp lắng đọng vật lý hoặc hóa học. Việc kết hợp hiệu quả hiệu ứng này sẽ cho phép phát triển được thể hệ đa cảm biến khí mới có độ chọn lọc cao và tiêu thụ công suất rất thấp. Công suất tiêu thụ của cảm biến trong khoảng 100 ÷ 170 mW. Cảm biến cho độ đáp ứng xấp xỉ 100 lần khi thổi 0,02 ppm khí H₂S ứng với công suất tiêu thụ là 170 mW. Nhờ có hiệu ứng gradient nhiệt độ hoạt động khác nhau mà các cảm biến tích hợp trong đa cảm biến không những có giá trị độ đáp ứng khí khác nhau với các khí khác nhau mà còn tạo ra xu hướng về độ đáp ứng khí là khác nhau với các nhóm khí nhau. Do vậy sẽ tạo ra cho đa cảm biến thuận lợi trong việc phân biệt nhiều loại khí khác nhau dựa vào giá trị và xu hướng của độ đáp ứng khí với các khí khác nhau.

Để đạt được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo đa cảm biến khí trong đó cấu trúc đa cảm biến đo khí dựa trên sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến của mạng lưới dây nano SnO₂ biến tính với hạt nano kim loại Ag và Pt được chế tạo chủ yếu bằng phương pháp bốc bay nhiệt còn các linh kiện loại này được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống. Bề mặt dây nano sẽ được biến tính với các loại hạt xúc tác nano thích hợp bằng phương pháp lắng đọng vật lý hoặc hóa học. Phía trên lớp đế sẽ được phủ một lớp kim loại có tích chất dẫn điện tốt như Cr, Pt. Các kim loại được lắng đọng sẽ phụ thuộc vào yêu cầu của ứng dụng. Sau khi lắng đọng lớp điện cực ta sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt tạo lớp nhạy khí dựa trên nguồn bột Sn tạo mạng lưới dây nano SnO₂ ở trên điện cực, sau đó dùng phương pháp phun xạ Ag và Pt lên các dây SnO₂ để tạo xúc tác.

Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo đa cảm biến khí sử dụng dây nano oxit thiếc biến tính với kim loại bạc bao gồm các bước:

bước 1: sử dụng thủy tinh làm đế;

bước 2: phủ lớp cảm quang lên đế, lớp cảm quang được quay phủ trên máy quay phủ thu được chiều dày lớp màng là 1 ÷ 1,4 μm;

bước 3: quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng là 20 ÷ 20,5 giây;

bước 4: sử dụng dung dịch hiện hình để tẩy bỏ lớp cảm quang đã bị phân hủy đi;

bước 5: phún xạ kim loại Cr/Pt lên để thu được ở bước 4 để tạo điện cực, sử dụng phương pháp phún xạ catot, chiều dày màng Cr là 5 nm và chiều dày màng Pt là 100 nm;

bước 6: dùng hóa chất tẩy bỏ lớp kim loại hy sinh để tạo điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh, khoảng cách giữa 2 đầu của điện cực đa cảm biến là $8 \div 10 \mu\text{m}$, chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến trong khoảng $10 \div 70 \mu\text{m}$;

bước 7: điện cực Cr/Pt đa cảm biến được đưa vào hệ bốc bay nhiệt ở nhiệt độ 730°C trong thời gian 15 phút, sử dụng bột Sn để bốc bay tạo mạng lưới dây nano SnO_2 lên trên điện cực đa cảm biến, sau khi chế tạo mạng lưới dây nano SnO_2 , dùng phương pháp phún xạ để phún xạ kim loại Ag và Pt trong khoảng thời gian từ $10 \div 80$ giây, công suất phún xạ 10 W, sau đó ủ tại 500°C , thời gian ủ là 3 giờ để tạo hạt nano kim loại Ag và Pt bám dính trên ma trận dây nano SnO_2 .

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1A là sơ đồ thiết kế của đa cảm biến khí sử dụng mạng lưới dây nano theo một phương án của giải pháp hữu ích

Hình 1B là ảnh SEM của đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích.

Hình 1C là ảnh nhiệt hồng ngoại của vi điện cực đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích.

Hình 1D là ảnh phóng to nhiệt hồng ngoại của vi điện cực đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích.

Hình 2A là hình vẽ mô phỏng phân bố nhiệt của đa cảm biến tại công suất 170 mW.

Hình 2B và ảnh nhiệt độ làm việc của đa cảm biến được cấp theo công suất khác nhau.

Hình 3 là sơ đồ minh họa mặt cắt ngang của cảm biến trên đế thủy tinh theo quy trình chế tạo điện cực đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích, trong đó:

Hình 3.1 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của đế thủy tinh được phủ lớp cảm quang (photoresist).

Hình 3.2 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của việc quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực.

Hình 3.3 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang việc phún xạ catot các lớp để tạo điện cực.

Hình 3.4 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh sau khi chế tạo

Hình 4A và 4B là ảnh SEM của đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích.

Hình 4C và 4D là ảnh TEM của dây nano SnO₂ biến tính.

Hình 5 là hình vẽ minh họa tính chất nhạy khí H₂S, NH₃, H₂, etanol và axeton của đa cảm biến khí theo công suất 170 mW, trong đó:

Hình 5A và 5B là hình vẽ minh họa tính chất nhạy khí và độ đáp ứng khí của đa cảm biến mạng lưới dây nano SnO₂/Ag (A, B).

Hình 5C và 5D là hình vẽ minh họa tính chất nhạy khí và độ đáp ứng khí của đa cảm biến mạng lưới dây nano SnO₂/Pt (C, D).

Mô tả chi tiết sáng chế

Hình 1A là sơ đồ thiết kế của đa cảm biến khí theo một phương án của giải pháp hữu ích, bao gồm bốn cặp điện cực song song (khoảng cách giữa 2 đầu của điện cực đa cảm biến là $8 \div 10 \mu\text{m}$, chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến trong khoảng từ $10 \div 70 \mu\text{m}$), dây nano nhạy khí biến tính hạt nano kim loại Ag và Pt.

Các thông số của các đa cảm biến khí theo phương án này được thể hiện trên Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Thông số	Cảm biến			
	S1	S2	S3	S4
Chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến (μm)	70	45	23	10
Nhiệt độ tương đương ($^{\circ}\text{C}$)	từ 150 $^{\circ}\text{C}$ đến 400 $^{\circ}\text{C}$			
Khoảng cách giữa cảm biến và lò nhiệt (μm)	10			

Như được thể hiện trên các Hình 1A-1D, cấu trúc đa cảm biến đo khí H_2S , NH_3 , H_2 , etanol và axeton trên cơ sở của mạng lưới dây nano SnO_2 biến tính với hạt nano kim loại Ag và Pt bao gồm: Đế thủy tinh (1), lớp kim loại Cr (2), lớp kim loại Pt (3). Vật liệu nhạy khí là mạng lưới dây nano SnO_2 biến tính hạt nano Ag và Pt được mọc trực tiếp trên đa cảm biến như trên Hình 4. Đa cảm biến đo khí H_2S , NH_3 , H_2 , etanol và axeton trên cơ sở mạng lưới dây nano SnO_2 biến tính với hạt nano Ag và Pt. Trên đế thủy tinh sẽ phủ một lớp kim loại có tính chất dẫn điện tốt như Cr, Pt như trên Hình 3. Sau khi lắng đọng được điện cực, sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt tạo mạng lưới dây nano SnO_2 từ nguồn bột Sn lên trên điện cực của đa cảm biến, sau đó sử dụng phương pháp phún xạ lớp mỏng màng Ag và Pt lên các dây nano SnO_2 để tạo xúc tác biến tính ma trận dây nano SnO_2 . Đa cảm biến làm việc theo nguyên lý sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ sử dụng dây nano SnO_2 biến tính Ag và Pt làm vật liệu nhạy khí. Kết quả khảo sát phân bố nhiệt độ cũng như độ đáp ứng khí của các đa cảm biến với các khí khác nhau cho thấy các đơn cảm biến tích hợp trên đa cảm biến có nhiệt độ hoạt động khác nhau. Nhờ có nhiệt độ hoạt động khác nhau giữa các đơn cảm biến mà đa cảm biến đã tạo ra đặc trưng đáp ứng với các khí là khác nhau. Điều này rất có ý nghĩa trong việc phân loại các khí khác nhau sử dụng đa cảm biến. Ngoài ra đây là cơ sở để phát triển các ma trận đa cảm biến khí trên cơ sở vật liệu dây nano dùng làm mũi điện tử để phân tích các khí khác nhau nhằm phục vụ trong y học để chẩn đoán bệnh tật. Đa cảm biến chế tạo được có thể được sử dụng để đo và phát hiện các loại khí độc hại trong môi trường như H_2S , NH_3 , H_2 , etanol và axeton ở nồng độ cỡ một phần tỉ trong cùng một thời điểm.

Hình 3 là sơ đồ minh họa mặt cắt ngang của cảm biến trên đế thủy tinh theo quy trình chế tạo điện cực đa cảm biến theo một phương án của giải pháp hữu ích, trong đó:

Hình 3.1 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của đế thủy tinh được phủ lớp cảm quang (photoresist), lớp cảm quang được quay phủ trên máy quay phủ, chiều dày lớp màng $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

Hình 3.2 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của việc quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím (UV) để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng $20 \div 20,5$ giây;

Hình 3.3 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang việc phún xạ catot các lớp để tạo điện cực bao gồm: chiều dày màng Cr là 5 nm và chiều dày màng Pt là 100 nm;

Hình 3.4 là hình vẽ minh họa mặt cắt ngang của điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh sau khi chế tạo. Khoảng cách giữa 2 đầu của điện cực đa cảm biến là $8 \div 10 \mu\text{m}$. Chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến trong khoảng từ $10 \div 70 \mu\text{m}$;

Các Hình 4A-4D minh họa mặt cắt ngang của điện cực Cr/Pt đa cảm biến sau khi mọc mạng lưới dây nano SnO_2 và biến tính Ag và Pt bao gồm các bước: mạng lưới dây nano SnO_2 được mọc trực tiếp từ nguồn bột Sn lên điện cực bằng phương pháp bốc bay nhiệt, nhiệt độ là 730°C ; thời gian duy trì phản ứng là 15 phút. Hạt nano Ag và Pt chế tạo bằng phương pháp phun xạ sau đó ủ trong 500°C , thời gian ủ là 3 giờ.

Các Hình 5A-5D minh họa tính chất nhạy khí H_2S , NH_3 , H_2 , etanol và axeton của đa cảm biến mạng lưới dây nano SnO_2 xúc tác với hạt nano Ag và Pt tại công suất từ 170 mW, nồng độ khí khảo sát trong giải từ $0,02 \div 2,4 \text{ ppm}$ đối với khí H_2S , $10 \div 300 \text{ ppm}$ khí NH_3 , $10 \div 350 \text{ ppm}$ khí H_2 , $30 \div 3.600 \text{ ppm}$ khí etanol và từ $84 \div 12.600 \text{ ppm}$ khí axeton.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Để thực hiện chế tạo đa cảm biến khí sử dụng dây nano oxit thiếc biến tính với kim loại bạc được thể hiện trên các hình vẽ từ Hình 1- 4. Các bước thực hiện như sau:

bước 1: sử dụng thủy tinh làm đế, tiến hành rửa sạch trong hóa chất H_2SO_4 : H_2O_2 theo tỷ lệ 4:1 tại điều kiện nhiệt độ 100°C trong thời gian 10 phút, sau đó lấy ra cho vào nước khử ion để làm sạch hóa chất trên bề mặt phiến;

bước 2: phủ lớp cảm quang (photoresist), lớp cảm quang được quay phủ trên máy quay phủ, chiều dày lớp màng $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

bước 3: quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng $20 \div 20,5$ giây;

bước 4: sử dụng dung dịch hiện hình (developer) để tẩy bỏ lớp cảm quang đã bị phân hủy đi (giống phương pháp rửa ảnh);

bước 5: phun xạ kim loại Cr/Pt tạo điện cực. Sử dụng phương pháp phun xạ catot để chế tạo màng Cr, Pt. Chiều dày màng Cr là 5 nm và chiều dày màng Pt là 100 nm;

bước 6: ngâm phiến sau khi phun xạ kim loại Cr/Pt vào acetone trong 10 phút, sau đó cho vào rung siêu âm để tẩy bỏ lớp kim loại hi sinh không dùng đến chỉ còn lại điện cực Cr/Pt như yêu cầu là hoàn chỉnh việc chế tạo điện cực. Khoảng cách giữa 2 đầu của điện

cực đa cảm biến là $8 \div 10 \mu\text{m}$. Chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến trong khoảng từ $10 \div 70 \mu\text{m}$;

bước 7: điện cực Cr/Pt đa cảm biến được đưa vào hệ bốc bay nhiệt (CVD) ở nhiệt độ 730°C , thời gian 15 phút, sử dụng bột Sn để bốc bay tạo mạng lưới dây nano SnO_2 lên trên điện cực đa cảm biến. Sau khi chế tạo mạng lưới dây nano SnO_2 , dùng phương pháp phún xạ, phún xạ kim loại Ag và Pt trong khoảng thời gian từ $10 \div 80$ giây, công suất phún xạ 10 W. Sau đó ủ trong 500°C , thời gian ủ là 3 giờ để tạo hạt nano kim loại Ag và Pt bám dính trên ma trận dây nano SnO_2 .

Hiệu quả kỹ thuật đạt được

Đây là một giải pháp hữu ích liên quan trực tiếp đến việc ứng dụng như một mũi điện tử để phân tích các loại khí khác nhau nhằm phục vụ trong y học chuẩn đoán bệnh, và cảnh báo sự gây ô nhiễm môi trường. Đa cảm biến cho phép việc phát hiện nồng độ một số loại khí khác nhau trong cùng một thời điểm ở giải nồng độ rất thấp cỡ một phần triệu (ppm). Đa cảm biến chúng tôi chế tạo được có ưu điểm đó là:

Đa cảm biến hoạt động dựa trên cơ sở sử dụng hiệu ứng gradient nhiệt độ giữa các đơn cảm biến của mạng lưới dây nano SnO_2 biến tính với hạt nano kim loại có thể đáp ứng với các khí thử khác nhau và có độ chọn lọc cao với khí H_2S , công suất hoạt động của cảm biến nằm trong khoảng $100 - 170 \text{ mW}$;

Đa cảm biến chế tạo được có thể tích hợp vào thiết bị y tế để chuẩn đoán bệnh và thiết bị di động để phát hiện đa khí khác nhau tại một thời điểm ở nồng độ thấp đến $0,25 \text{ ppm}$, công suất tiêu thụ của cảm biến nhỏ hơn 170 mW ;

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo đa cảm biến khí sử dụng dây nano oxit thiếc biến tính với kim loại bạc bao gồm các bước:

bước 1: sử dụng thủy tinh làm đế;

bước 2: phủ lớp cảm quang lên đế, lớp cảm quang được quay phủ trên máy quay phủ thu được chiều dày lớp màng là $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

bước 3: quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng là $20 \div 20,5$ giây;

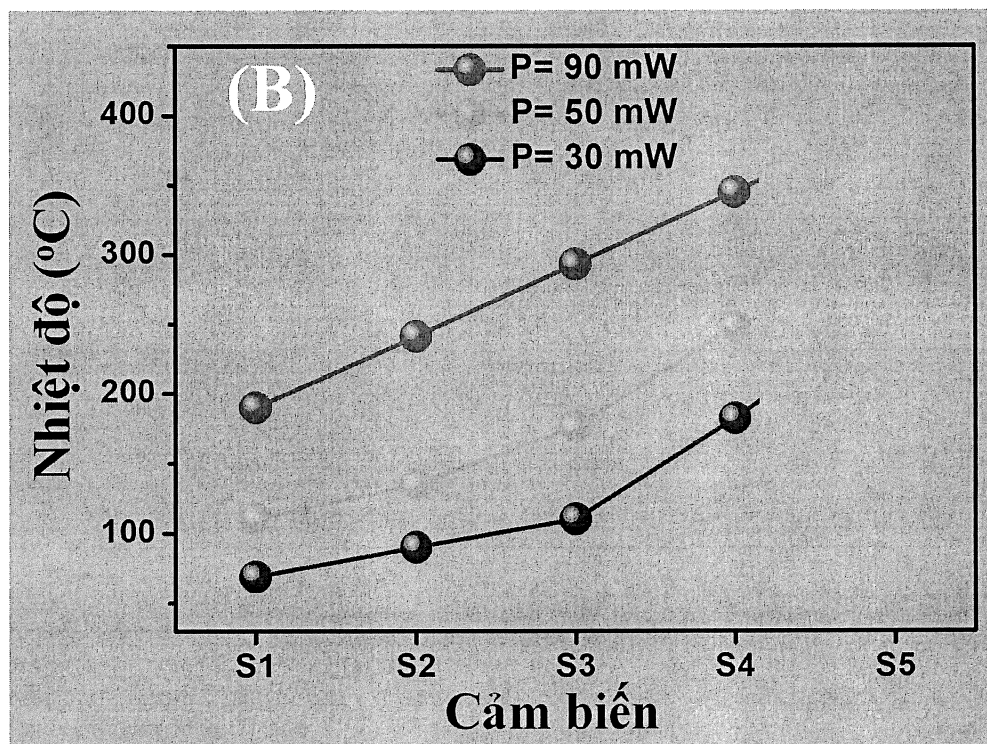
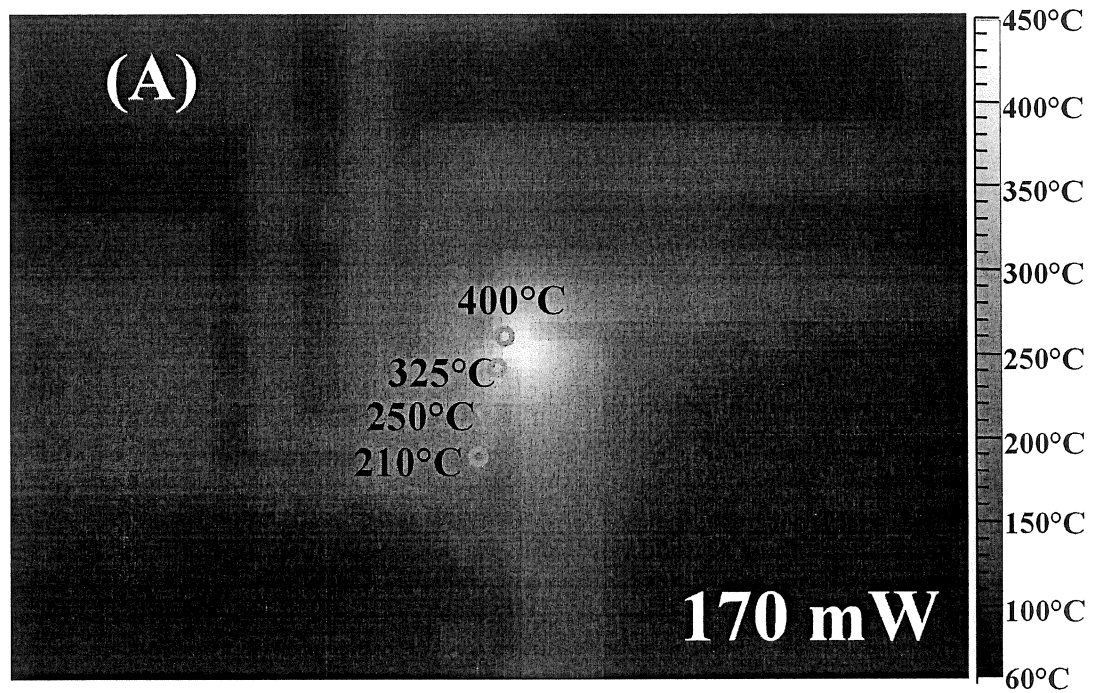
bước 4: sử dụng dung dịch hiện hình để tẩy bỏ lớp cảm quang đã bị phân hủy đi;

bước 5: phún xạ kim loại Cr/Pt lên đế thu được ở bước 4 để tạo điện cực, sử dụng phương pháp phún xạ catot, chiều dày màng Cr là 5 nm và chiều dày màng Pt là 100 nm;

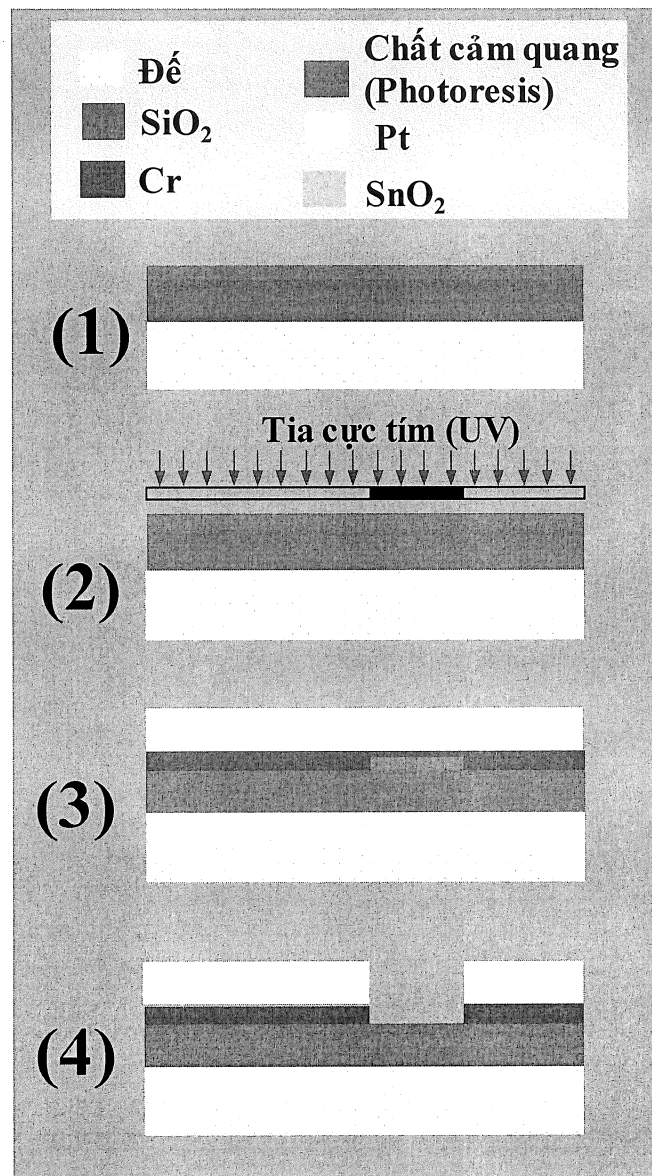
bước 6: dùng hóa chất tẩy bỏ lớp kim loại hy sinh để tạo điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh, khoảng cách giữa 2 đầu của điện cực đa cảm biến là $8 \div 10 \mu\text{m}$, chiều rộng điện cực đối diện các cảm biến trong khoảng $10 \div 70 \mu\text{m}$;

bước 7: điện cực Cr/Pt đa cảm biến được đưa vào hệ bốc bay nhiệt ở nhiệt độ 730°C trong thời gian 15 phút, sử dụng bột Sn để bốc bay tạo mạng lưới dây nano SnO_2 lên trên điện cực đa cảm biến, sau khi chế tạo mạng lưới dây nano SnO_2 , dùng phương pháp phún xạ để phún xạ kim loại Ag và Pt trong khoảng thời gian từ $10 \div 80$ giây, công suất phún xạ 10 W, sau đó ủ tại 500°C , thời gian ủ là 3 giờ để tạo hạt nano kim loại Ag và Pt bám dính trên ma trận dây nano SnO_2 .

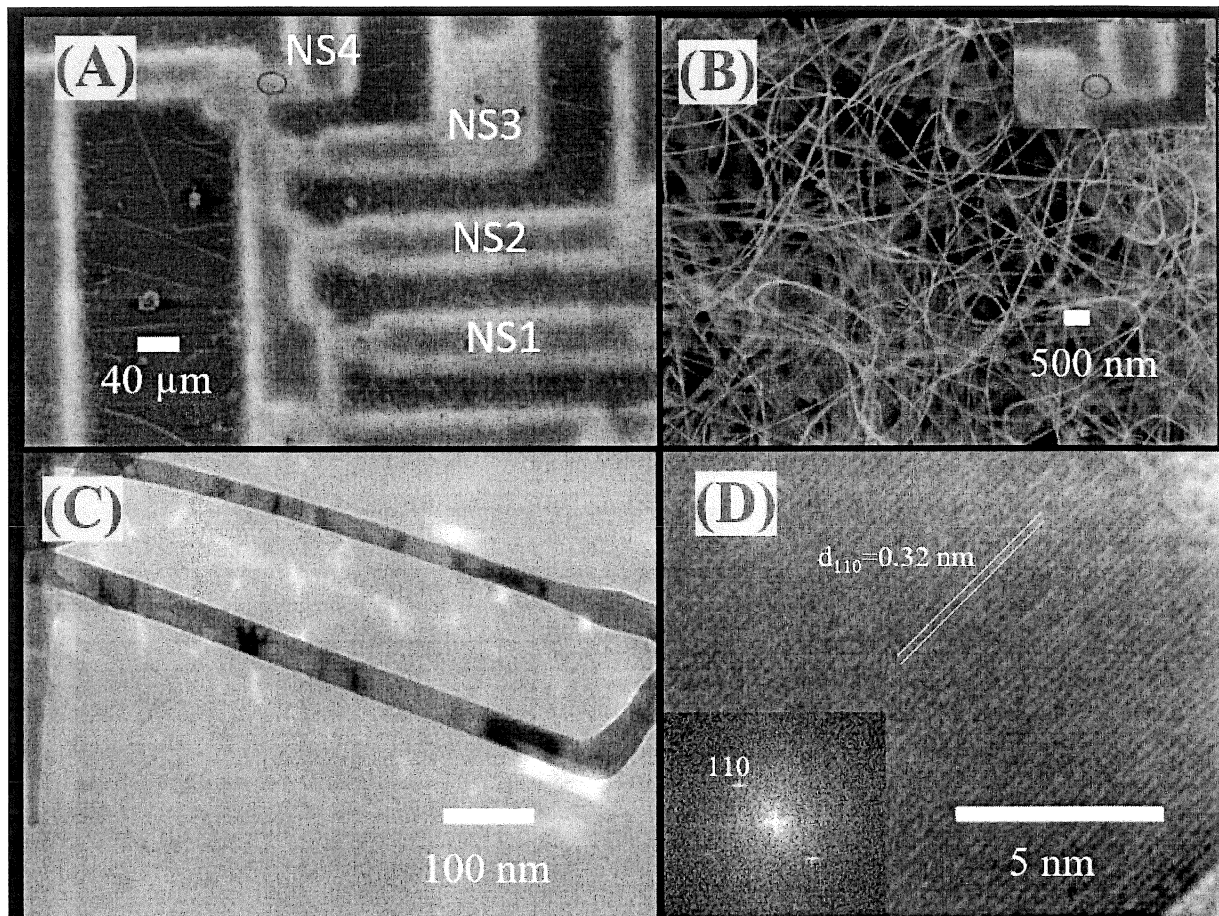
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hạt nano kim loại Ag và hạt nano kim loại Pt có chiều dày trong khoảng $2 \div 10 \text{ nm}$ được mọc trực tiếp trên điện cực của đa cảm biến.



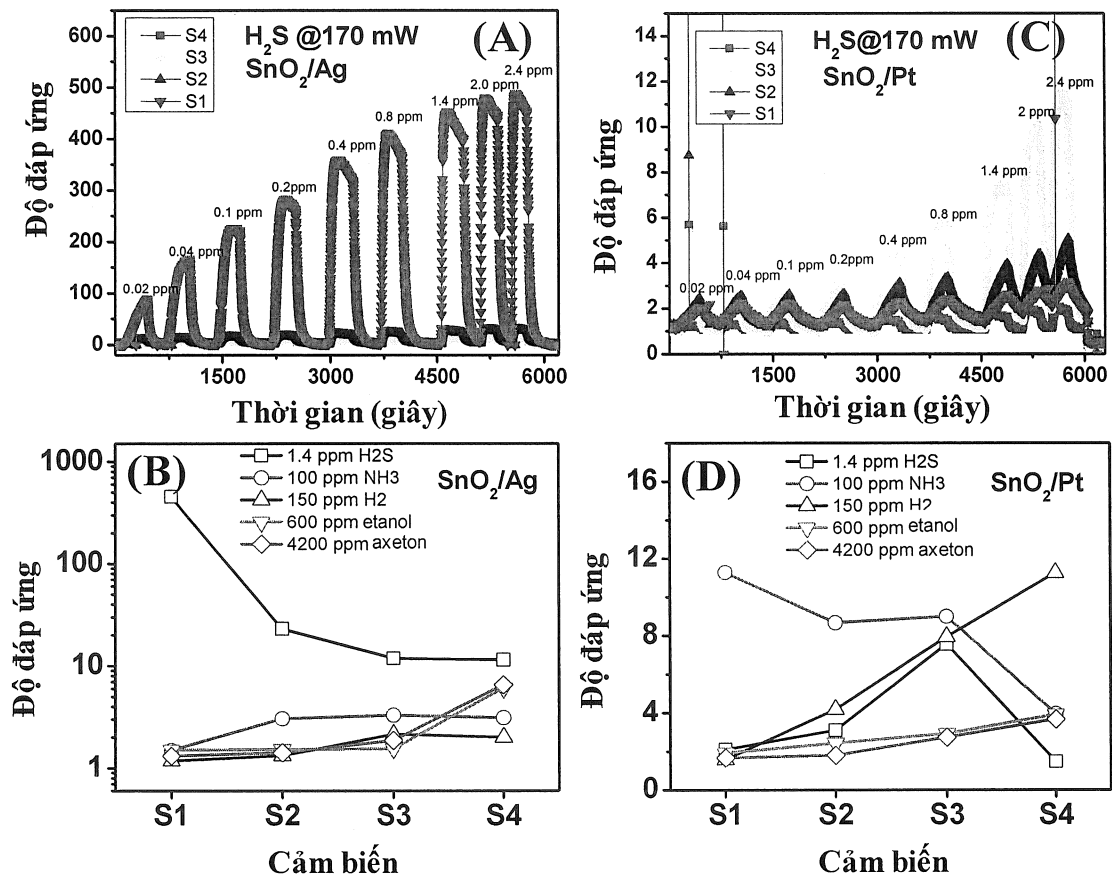
Hình 2



Hình 3



Hình 4



Hình 5