

THÔNG TIN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Tên luận án: **Synthesis, structural characterization, optical and electrical properties of MoS₂/graphene nanocomposite.**

Chuyên ngành: **Kỹ thuật Vật liệu**

Mã số: **62 52 03 09**

Nghiên cứu sinh: **Lê Ngọc Long**

Tập thể hướng dẫn: 1. PGS. TS. Trần Văn Khải
2. PGS. TS. Phạm Trung Kiên

Cơ sở đào tạo: Trường đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia TP. HCM.

Nội dung luận án

Vật liệu graphene, molybden disulfua (MoS₂) và các dạng tổ hợp (compozit) của hai loại vật liệu này hiện đang được các nhà nghiên cứu trong nước và trên thế giới rất quan tâm do chúng có cấu trúc tinh thể dạng lớp hai chiều (2D), độ mỏng ở cấp độ nguyên tử/một vài nguyên tử, độ dẫn điện rất tốt, bề mặt riêng lớn, tính chất bán dẫn, tính chất từ, v.v. Những đặc điểm độc đáo này khiến chúng có tiềm năng ứng dụng rất cao trong các linh kiện điện tử, thiết bị lưu trữ và chuyển hóa năng lượng (tụ điện, siêu tụ, pin mặt trời), cảm biến (khí, ánh sáng), vốn là nền tảng hạ tầng hệ thống vật lý mạng của internet vạn vật (IoT), nhất là trong xu hướng tất yếu của cuộc cách mạng công nghiệp 4.0 và chuyển đổi năng lượng sạch hiện nay.

Luận án này tập trung nghiên cứu quy trình tổng hợp vật liệu nanocompozit MoS₂/graphene (MoS₂/C NC) bằng phương pháp thủy nhiệt, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của các thông số thực nghiệm đến cấu trúc, tính chất điện và quang học của vật liệu đã tổng hợp; từ đó xác định chế độ công nghệ thích hợp để chế tạo các hệ MoS₂/C NC có độ dẫn điện cao, phát quang rộng nhằm ứng dụng trong các thiết bị lưu trữ năng lượng hay quang điện tử. Quá trình khảo sát một cách có hệ thống, và đánh giá kỹ lưỡng các hệ vật liệu đã tổng hợp được bằng các kỹ thuật phân tích vật liệu hiện đại như XRD, Raman, FESEM, TEM, HRTEM, STEM-HAADF, XPS, PL, UV-Vis, EIS, CV, kết hợp với quy trình chế tạo linh kiện nanogap bằng quang khắc chùm điện tử (*e-beam lithography*), điện di (*dielectrophoresis*), khảo sát đặc tuyến Volts – Ampere 4 đầu dò (*I – V 4-probe semiconductor measurement*) giúp đánh giá được quá trình hình thành vật liệu, cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, thành phần hóa học, các tính chất điện, điện hóa, quang học và xác định được những chế độ công nghệ thích hợp nhằm tổng hợp các hệ vật liệu với cấu trúc và tính chất như thiết kế.

Kết quả của Luận án cho thấy các hệ MoS₂/C NC đã được tổng hợp thành công ở nhiệt độ 230 °C, trong ~2 h, từ dung dịch phân tán graphene oxide (GO) (1,0 mg L⁻¹, ~84,73% C) và muối chứa Mo⁴⁺ và S²⁻. Tỷ lệ mol (Mo⁴⁺ : C) và pH, theo thứ tự, được kiểm soát trong khoảng ~(1,46 : 1) và ~7,2–8,8. Các tinh thể hai chiều (2D) MoS₂ dạng

“cánh hoa”, dày ~0,63–3,69 nm hình thành trên các tấm graphene tạo thành các cấu trúc nanocompozit độc đáo như dạng “sandwich”, “layer-by-layer”, “vertical-stacked” và “anchored”. Cơ chế hình thành và kết tinh của tinh thể 2D MoS₂ trên GO diễn ra qua bốn giai đoạn gồm, i) quá trình khuếch tán giới hạn kết hợp tương tác của các ion molybdat với các tiền chất, ii) phản ứng thủy nhiệt giữa các ion molybdat và ion lưu huỳnh ở các tâm hoạt động hóa học trên GO tạo thành mầm tinh thể MoS_x, iii) quá trình phát triển không ổn định của pha MoS_x trong môi trường thủy nhiệt và, iv) sự chuyển pha của các dạng thù hình MoS_x sang cấu trúc nano 2D MoS₂. Trong quá trình này, các tấm GO đóng vai trò quan trọng như là một nền tảng trên đó, các mầm tinh thể MoS₂ hình thành và phát triển thành các cấu trúc nano 2D MoS₂ độc đáo và đặc sắc.

Các hệ MoS₂/C NC với chủ yếu pha kim loại 1T-MoS₂ mỏng ~1–6 đơn lớp Mo–S–Mo phân tán trên nền graphene, có độ dẫn điện cao ($G \sim 0,180\text{--}98,815 \mu\text{S}$) và điện dung riêng lớn ($C_{\text{sp}} \sim 122,20 \text{ F g}^{-1}$) được tổng hợp thành công trong điều kiện nhiệt độ dưới ~230 °C và tỉ lệ mol ($\text{Mo}^{4+} : \text{C}$) dưới ~(1,5 : 1). Trong khi đó, các hệ nanocompozit với pha phân tán bán dẫn 2H-MoS₂ được tổng hợp ở nhiệt độ trên 230 °C thể hiện tính chất hấp thụ quang học mạnh (~82 %) và phát quang rộng với vùng cấm ~1,31–2,34 eV. Cơ chế cải thiện độ dẫn điện của MoS₂/C NC được khám phá bắt nguồn từ cấu trúc biên giới kim loại tại các lớp tiếp xúc giữa pha phân tán 1T-MoS₂ và nền graphene tạo điều kiện phục hồi các liên kết (sp^2) dẫn điện cao của nó, tăng khả năng truyền dẫn các hạt tải điện. Trong khi, đặc điểm cấu trúc điện tử kiểu *cho – nhận* tại biên giới pha bán dẫn 2H-MoS₂ và graphene phá vỡ tính đối xứng, hình thành các khe trung gian (mid-gap band) và mở rộng vùng cấm của 2D MoS₂; cho phép các kích thích *điện tử – lỗ trống* và sự vận chuyển *excitons* hoặc điện tử xuyên hầm qua lớp tiếp xúc, hình thành tính chất quang phi tuyến và hấp thụ quang học mạnh của MoS₂ trong vật liệu nanocompozit.

Kết quả của luận án cũng phát hiện ra rằng, quá trình chuyển pha kim loại (1T) – bán dẫn (2H) và cấu trúc dải vùng cấm rộng với khe trung gian của vật liệu 2D MoS₂ có thể được điều khiển bằng cách kiểm soát nhiệt độ phản ứng và giá trị pH thông qua tổng hợp MoS₂/C NC. Khả năng điều chỉnh vùng cấm, tính chất quang phi tuyến và tính chất ghi nhớ của pha bán dẫn 2H-MoS₂ xuất phát từ cơ chế lưu trữ điện hóa lớp kép trên các lớp nguyên tử Mo và lớp tiếp xúc MoS₂–graphene, khiến chúng trở nên đầy hứa hẹn cho các ứng dụng trong các thiết bị lưu trữ năng lượng như pin và siêu tụ điện hay các linh kiện hấp thụ sóng điện từ băng rộng, cảm biến quang học, bộ tách sóng quang và bộ nhớ (memristors) quang điện tử.

Việc chế tạo thành công các hệ vật liệu nanocompozit MoS₂/graphene bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, điều kiện công nghệ ít khắc nghiệt, với khả năng điều khiển cấu trúc, độ rộng vùng cấm, các tính chất điện và quang học thông qua kiểm soát các thông số công nghệ trong tổng hợp, đóng góp dữ liệu thực nghiệm có giá trị và cơ sở khoa học vào lĩnh vực nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng vật liệu nanocompozit thế hệ tiếp theo trên cơ sở cacbon ở Việt Nam nhằm bắt kịp các xu hướng nghiên cứu ứng dụng vật liệu tiên tiến trên thế giới.

Những đóng góp mới của luận án

(1) Xây dựng được quy trình tổng hợp MoS₂/C NC có độ dẫn điện cao, điện dung riêng lớn và vùng cấm quang học rộng bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản với điều kiện phản ứng ít khắc nghiệt, dễ dàng kiểm soát hiệu suất của sản phẩm dựa trên các ứng dụng thực tế của chúng.

(2) Đề xuất một phương pháp hiệu quả để khôi phục miền lai hóa sp^2 dẫn điện cao của vật liệu graphene tổng hợp hóa học từ cấu trúc nhiều khuyết tật của GO, và cải thiện độ dẫn điện cao của nó bằng cách neo tại chỗ các tinh thể 2D MoS₂ thông qua cấu trúc liên kết kiểu *cho – nhận* tại các khuyết tật trên các tấm GO. Đồng thời, gợi ý một phương pháp dễ dàng để chế tạo các hệ vật liệu nanocompozit MoS₂/graphene với cấu trúc tinh thể có thể được thiết kế hoàn chỉnh và tính chất như kim loại hoặc bán dẫn thông qua điều khiển quá trình chuyển pha kim loại (1T) | bán dẫn (2H) của pha tinh thể phân tán 2D MoS₂ trên nền graphene dưới tác động của nhiệt độ.

(3) Cung cấp dữ liệu thực nghiệm chi tiết và cơ sở khoa học vững chắc để tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc lớp bao gồm 2D MoS₂, graphene oxit và MoS₂/C NC bằng phương pháp thủy nhiệt và, thiết lập một phương pháp với các thông số thực nghiệm phù hợp để chế tạo MoS₂/C NC với các cấu trúc như như “sandwich”, “layer-by-layer”, “vertical-stacked” và “anchored”.

(4) Bước đầu xây dựng cơ sở khoa học cho phương pháp sản xuất quy mô lớn hơn các hệ vật liệu mỏng cỡ nguyên tử 2D MoS₂, graphene oxit và vật liệu chức năng trên cơ sở graphene với kích thước chiều thấp; độ dẫn điện cao, điện dung riêng cao và các đặc tính quang học mong muốn, qua đó, có tính ứng dụng cao trong các lĩnh vực siêu tụ điện, tích trữ năng lượng, quang điện và quang học.

Hướng nghiên cứu mở rộng với nhiều triển vọng

(1) Nghiên cứu chế tạo và khai thác ứng dụng của các dạng cấu trúc lai kiểu Moiré hình thành từ sự kết hợp vật liệu 2D MoS₂ và graphene, với các tính chất quang học phi tuyến như *trộn bốn sóng mạnh* (FWM), *tạo tần số tổng* (SFG) và *tạo sóng hài thứ hai* (SHG).

(2) Nghiên cứu khảo sát *tính chất ghi nhớ* và tiềm năng ứng dụng của các hệ nanocompozit MoS₂/graphene.

Tập thể hướng dẫn

Nghiên cứu sinh

PGS. TS. Trần Văn Khải PGS. TS. Phạm Trung Kiên

Lê Ngọc Long