

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA CẢM BIẾN QUANG DỰA TRÊN CÔNG NGHỆ SILIC XỐP DÙNG CHO PHÁT HIỆN CHẤT HỮU CƠ

ANALYSIS AND EXPERIMENT OPTICAL SENSOR BASED ON NANO POROUS SILICON FOR DETECTION OF ORGANIC CHEMICALS

Nguyễn Duy Trường¹, Đinh Hoàng Tùng Lâm¹,
Trần Văn Trung¹, Hoàng Tuấn Tú¹, Phạm Thị Thanh Huyền^{2,*}

TÓM TẮT

Công nghệ silic được phát triển từ cuối thế kỷ 20 và ngày nay đã đạt tới mức độ hoàn thiện cao. Những tiến bộ gần đây của công nghệ silic đã được ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống, như việc sử dụng màng silic xốp chế tạo cảm biến quang học để phân biệt các hợp chất hữu cơ. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tính chất và chế tạo cảm biến quang dựa trên màng silic xốp để phân biệt một số chất hữu cơ như: Aceton, Methanol, Etanol, Iso-propanol,... Màng silic xốp được sử dụng là dạng màng đơn lớp có ưu điểm đơn giản trong việc nghiên cứu, chế tạo. Hơn nữa màng đơn lớp có độ ổn định cao và dễ phân bố các phân tử hơn so với màng silic đa lớp. Khi các chất hữu cơ xâm nhập vào các lỗ xốp, nó làm cho chiết suất hiệu dụng của màng silic thay đổi. Từ phép đo phổ phản xạ kết hợp với xử lý theo phân giải Fourier bằng phần mềm Matlab chúng tôi có thể phân biệt được các chất hữu cơ trong dung dịch đo.

Từ khóa: Cảm biến quang; silic xốp; màng mỏng nano mét.

ABSTRACT

Silicon technology was developed in the late 20th century and today has reached a high level of perfection. Recent advances in silicon technology have been widely used in many applications, such as using porous silicon thin film fabricating optical sensors to distinguish organic compounds. In this paper, we study the properties and fabricate the optical sensors based on porous silicon thin film to distinguish organic substances such as Aceton, Methanol, Ethanol, Iso-propanol,... The optical sensor is constructed from a single-layer thin film. The single-layer structure has a high degree of stability and the particles are easier to distribute inside the structure than multilayer films. When organic matter enters the pores, it makes the effective extraction of silicon films change. The reflection spectrometry will be analyzed with Fourier resolution treatment by Matlab software. Therefore we can distinguish organic substances in the measuring solution.

Keyword: Optical sensor; porous silicon; nano-thin film.

¹Lớp ĐT1 - K11, Khoa Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: huyenh104@gmail.com

CHỮ VIẾT TẮT

PS Porous Silicon

SEM	Scanning Electron Microscope
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
DBR	Distributed Bragg Reflectors
Fabry-Pérot	Giao thoa kế Fabry-Pérot
FFT	Fourier
nH	Chiết suất lớp cao
nL	Chiết suất lớp thấp
dH	Độ dày lớp cao
dL	Độ dày lớp thấp

1. GIỚI THIỆU

Những năm gần đây, cả cộng đồng khoa học và công nghiệp đã ngày càng chú ý tới các phép đo cảm biến khúc xạ với một loạt các ứng dụng, từ dược phẩm, y học và hóa chất đến hương vị, đồ uống và thực phẩm [1]. Một ví dụ như đồ uống có cồn, bia và rượu được sản xuất và tiêu thụ với số lượng lớn hàng năm. Hàm lượng cồn là một trong những chỉ số quan trọng nhất để kiểm soát quá trình chế biến và chất lượng của đồ uống có cồn [2].

Kỹ thuật cảm biến quang tử gần đây đã thu hút sự chú ý ngày càng tăng đối với việc hiện thực hóa các khúc xạ kế (máy đo nồng độ) siêu nhạy và siêu bền. Nhờ vào cảm biến quang tử, ta có thể phân biệt được các hóa chất và nồng độ của chúng với độ nhạy cao và chi phí thấp. Vật liệu Silic xốp (Porous Silicon - PS) với kích thước của các lỗ xốp ở thang đo nano-mét có giá thành chế tạo thấp, hoạt động bền bỉ, bền trong nhiều môi trường và đã được sử dụng phổ biến trong kỹ thuật cảm biến quang tử.

Với các tính chất quang học đặc biệt, PS đã được đề xuất ứng dụng cho cảm biến khí, hơi và chất lỏng vì nó cực kỳ nhạy cảm với sự có mặt của các chất bên trong lỗ xốp. Chỉ số khúc xạ của lớp PS tăng khi lỗ xốp của nó được lấp đầy bởi các chất hữu cơ, làm quang phổ phản xạ của lớp PS dịch chuyển về bước sóng dài hơn. Bằng cách theo dõi độ

phản xạ hoặc phổ truyền, người ta có thể phát hiện sự khác biệt của nồng độ của các phân tử bên trong lỗ xốp [3-6]. Từ đó rút ra sự khác biệt về quang phổ riêng của các chất hóa học cũng như quang phổ của chúng khi có sự thay đổi về nồng độ.

Cảm biến quang tử dựa trên PS đơn lớp là một phương pháp đơn giản, hiệu quả, nhanh và tiết kiệm chi phí để đo nồng độ hóa chất.

Các nghiên cứu trước đây về đo nồng độ các chất hóa học trong thực phẩm, các chất sử dụng trong công nghiệp hay y học để có độ chính xác thì cần phải một quá trình nghiêm ngặt tốn thời gian và độ nhạy chưa cao. Tuy nhiên, các phép đo này để đưa ra kết quả đo thì tốn chi phí lớn và cần nhiều thời gian. Từ đó người ta đã nghiên cứu và phát triển sử dụng cảm biến PS đa lớp dựa trên độ phản xạ. Hình dạng và vị trí cực đại của đỉnh giao thoa của phổ ánh sáng sẽ được dùng để phân tích chất cần đo và đưa ra kết quả nhanh hơn so với cách đo truyền thống. Nhưng cũng có một vài vấn đề là các lớp xốp có cấu trúc khá phức tạp và dễ bị sai hỏng. Với PS đơn lớp chế tạo đơn giản và nhanh hơn so với đa lớp, hơn nữa có khả năng hấp thụ hay phân giải trên bề mặt cao hơn nên thích hợp hơn để đo các chất khó phân tán vào trung tâm của lỗ xốp như trường hợp cấu trúc đa lớp.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu, chế tạo cảm biến quang dựa trên màng PS đơn lớp để tiến hành phân biệt một số chất hữu cơ phổ biến như: Acetol, Metanol, Etanol, Iso- propanol,.. Việc sử dụng màng silic xốp đơn lớp giúp cho việc nghiên cứu, chế tạo đơn giản hơn. Hơn hết màng đơn lớp có độ ổn định cao và dễ phân bố các phân tử hơn so với màng đa lớp. Chúng tôi đã chế tạo và sử dụng cảm biến quang tử này để phân biệt một số hợp chất hữu cơ ở dạng lỏng với thời gian đáp ứng phổ của cảm biến gần như ngay lập tức khi cho mẫu PS và dung dịch chất lỏng hữu cơ.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

2.1. Giới thiệu kính hiển vi điện tử quét (SEM)



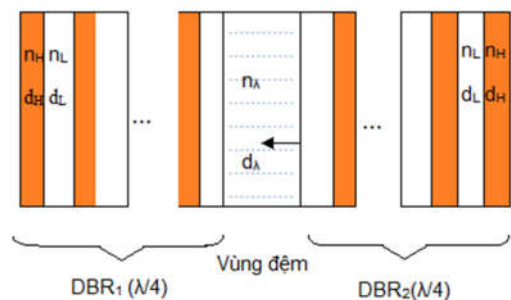
Hình 1. Kính hiển vi điện tử quét tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Kính hiển vi điện tử quét (tiếng Anh: *Scanning Electron Microscope*, thường viết tắt là *SEM*), là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Các nghiên cứu về bề mặt của màng silic xốp của chúng tôi được tiến hành bằng kính hiển vi điện tử quét đặt tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam như trên hình 1. Máy Hitachi S-4800 là kính hiển vi điện tử quét sử dụng súng điện tử kiểu phát xạ cathode trường lạnh FESEM và hệ thấu kính điện tử tiên tiến nên có độ phân giải cao, thường được dùng để đo các đặc trưng của các vật liệu cấu trúc nano.

2.2. Tính chất của thể quang tử

Tính chất quan trọng nhất của tinh thể quang tử là vùng cấm quang, vùng cấm quang này là một vùng tần số ánh sáng không thể lan truyền qua cấu trúc của tinh thể quang tử. Dựa vào vùng cấm quang ta có thể xác định được dải tần số nào mà tinh thể cho truyền qua và dải tần số nào mà tinh thể phản xạ lại. Các vùng cấm quang có thể được sử dụng trong dẫn truyền ánh sáng với hốc cộng hưởng và tạo ra các ứng dụng độc đáo của cấu trúc tinh thể quang tử.

Hình 2 trình bày gương phản xạ Bragg với cấu trúc nhiều lớp được hình thành bởi sự lặp đi lặp lại tuần hoàn của cặp lớp có chiết suất khác nhau n_H (chiết suất lớp cao) và n_L (chiết suất lớp thấp) tương ứng là các độ dày d_H và d_L . Phổ phản xạ của nó có dạng một cực đại phản xạ trung tâm (cực đại chính) và các cực đại phụ ở hai bên, xen giữa các cực đại là các cực tiểu. Vùng cực đại chính có bước sóng trung tâm là λ . Các bước sóng ở quanh bước sóng trung tâm λ và cùng nằm trên cực đại chính là các bước sóng tương ứng với cường độ phản xạ cao có nghĩa là các ánh sáng có bước sóng nằm trong dải này bị phản xạ khi qua gương phản xạ, tức là bị cấm truyền qua cấu trúc, vì vậy vùng này còn được gọi là vùng cấm.



Hình 2. Cấu trúc tinh thể quang tử một chiều với một lớp sai hỏng

Khi các sai hỏng được tạo thành trong cấu trúc tinh thể quang tử làm thay đổi cấu trúc này, trong vùng cấm quang sẽ xuất hiện những dải bước sóng cho phép ánh sáng đi qua. Sự xuất hiện của các bước sóng truyền qua này có rất nhiều tính chất đặc biệt: như khả năng chọn lọc, giam giữ ánh sáng, khả năng dẫn truyền và khuếch đại ánh sáng. Do đó, tinh thể quang tử có sai hỏng được ứng dụng nhiều hơn trong thực tế.

Cấu trúc sai hỏng trong tinh thể quang tử có cấu tạo như một bộ lọc Fabry-Pérot bao gồm hai gương phản xạ Bragg giống hệt nhau đặt đối xứng nhau qua một lớp đệm (lớp trung gian). Lớp đệm này có chiết suất có thể giống hoặc khác so với các lớp được sử dụng trong các DBR. Cả hai thành phần gương Bragg và lớp trung gian đều ảnh hưởng mạnh tới đặc tính quang học của cấu trúc vi cộng hưởng quang tử 1D. Lớp đệm trong cấu trúc có vai trò phá vỡ tính tuần hoàn hàm điện môi trong tinh thể quang tử, tương ứng với trạng thái cho phép trong vùng cấm quang.

Nguyên lý của cơ chế dịch phổ là thay đổi chiết suất các lớp tuần hoàn và lớp trung gian làm thay đổi chiết suất hiệu dụng của màng xốp dẫn đến sự dịch chuyển phổ phản xạ của cảm biến.

2.3. Phương pháp xác định độ dày màng bằng phân giải Fourier

Trong bài báo này, giá trị chiết suất của Silic được lấy là 3,5 vì khoảng bước sóng nghiên cứu là vùng nhìn thấy. Dải bước sóng nghiên cứu này được áp dụng cho phần ứng dụng cảm biến. Silic xốp là một hỗn hợp của Silic và không khí, do vậy mà chiết suất của silic xốp dự đoán sẽ thấp hơn so với chiết suất của silic khối. Giá trị của nó nằm trong khoảng từ 1 đến 3,5. Việc xác định chính xác chiết suất trung bình của silic và không khí không phải là đơn giản. Bởi vì, sự trộn lẫn của hợp chất hai pha ở quy mô chiều dài nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng ở các vùng nhìn thấy và hồng ngoại, do vậy mô hình hiệu dụng được sử dụng để xác định chiết suất của silic xốp. Mối quan hệ giữa chiết suất và độ xốp được xác định bằng các phương pháp khác nhau như Bruggeman, Maxwell-Garnett và Looyenga [7, 8].

Phương pháp xấp xỉ Bruggeman được mô tả bằng công thức (1), công thức này phù hợp với độ xốp vừa và các hạt có hình dạng không đều.

$$(1 - P) \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{PSi}}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_{PSi}} + P \frac{\epsilon_{Void} - \epsilon_{PSi}}{\epsilon_{Void} + 2\epsilon_{PSi}} = 0$$

Trong đó:

P là độ xốp

ϵ_{Si} là hằng số điện môi của Silic

ϵ_{PSi} là hằng số điện môi hiệu dụng của Silic xốp

ϵ_{Void} là hằng số điện môi của môi trường bên trong các lỗ

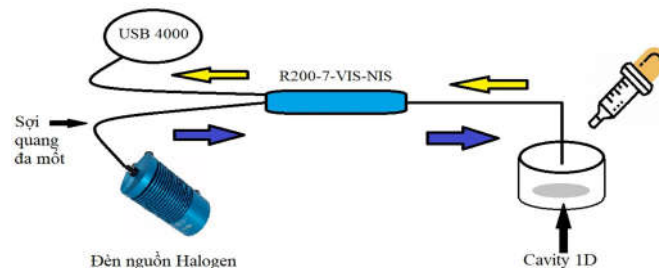
Chiết suất là căn bậc hai của hằng số điện môi.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Hệ thiết bị cảm biến quang tử nano xây dựng dựa trên cấu trúc vi cộng hưởng quang tử 1D làm bằng silic xốp. Thiết bị được xây dựng trên cơ sở phương pháp đo lỗng (ứng dụng các chất lỗng cần phân tích không bay hơi) để đo các dung môi hoặc chất hữu cơ trong môi trường nước với nồng độ thấp.

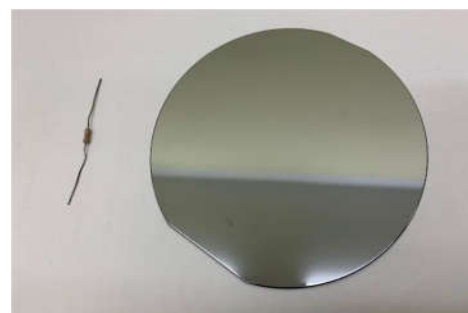
Cách thiết lập cho phương pháp đo lỗng rất đơn giản: ánh sáng trắng từ một chiếc đèn Halogen vonfram với bước sóng nằm trong khoảng $400 < \lambda < 900\text{nm}$ đi vào một nhánh của bộ kết hợp sợi quang đa mode với đường kính lõi 200 μm . Sau đó, ánh sáng sẽ chiếu lên bề mặt của cảm biến.

Ánh sáng phản xạ trở lại được thu bởi một nhánh khác của sợi quang đa mode và đi vào bộ chia R200-7-UV-VIS. Bộ chia quang này được kết nối với máy phân tích phổ quang học USB 4000 (Ocean Optics, USA). Bề mặt hoạt động của cảm biến là một đường tròn đường kính khoảng 1cm. Các hướng ánh sáng được lựa chọn là vuông góc với cảm biến.

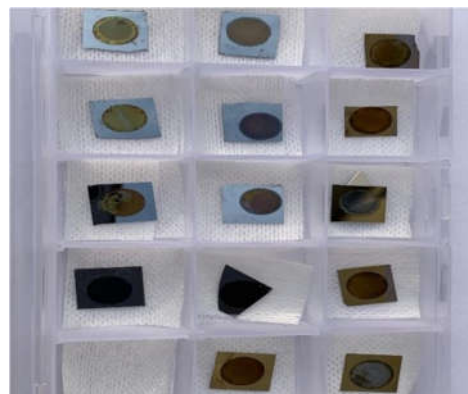


Hình 3. Sơ đồ khối của hệ thống đo sự dịch chuyển bước sóng của cảm biến quang trong phương pháp đo lỗng

Quá trình đo được bắt đầu sau khi sấy khô bộ cảm biến và hút chân không để loại bỏ độ ẩm, tạp chất bám vào bề mặt của bộ cảm biến. Một lượng dung dịch khoảng 10 μl được nhỏ lên bề mặt của cảm biến. Sau đó một lam kính thủy tinh mỏng trong suốt được phủ lên trên mẫu để tránh sự tán xạ của ánh sáng phản xạ từ mẫu. Mỗi kết quả thực nghiệm là trung bình của mười lần đo độc lập, sau khi đo xong, bộ cảm biến sẽ được rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn phân tử chất lỗng ra khỏi lỗ xốp rồi sấy khô. Ta quan sát thấy bước sóng cộng hưởng của cảm biến lại quay về nguyên vị trí ban đầu. Lần đo sau được lặp lại giống quá trình đo lần trước.



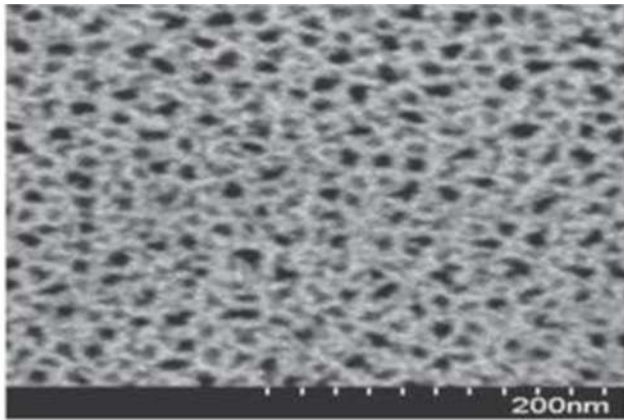
(a)



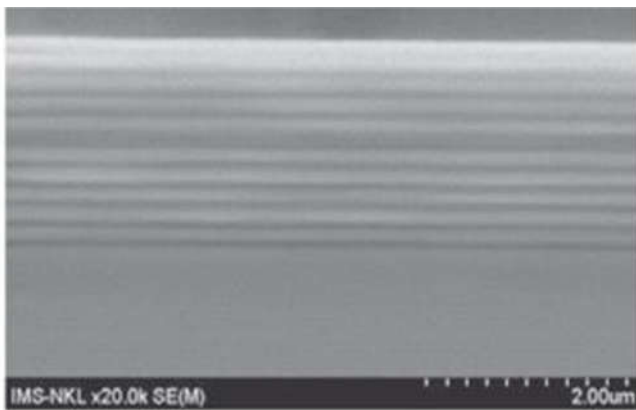
(b)

Hình 4. Tấm Silic nguyên mẫu trước khi chế tạo (a); các mẫu cảm biến quang tử (b)

Hình 4(a) là ảnh của một tấm Silic trước khi được cắt và chế tạo theo công nghệ điện hóa để sản xuất ra các mẫu cảm biến Silic xốp. Hình 4(b) là ảnh của các mẫu cảm biến sau khi trải qua quá trình chế tạo.



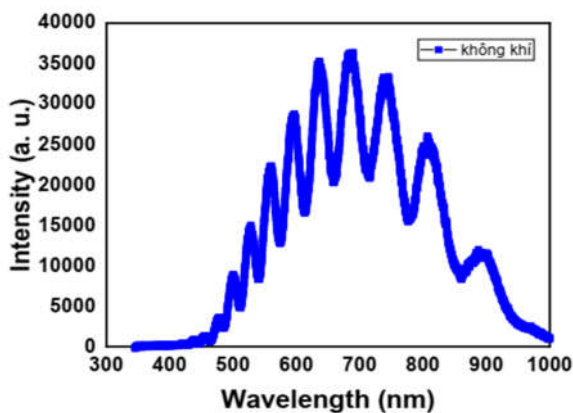
(a)



(b)

Hình 5. Bề mặt của mẫu cảm biến (a); Mặt cắt ngang của mẫu cảm biến (b)

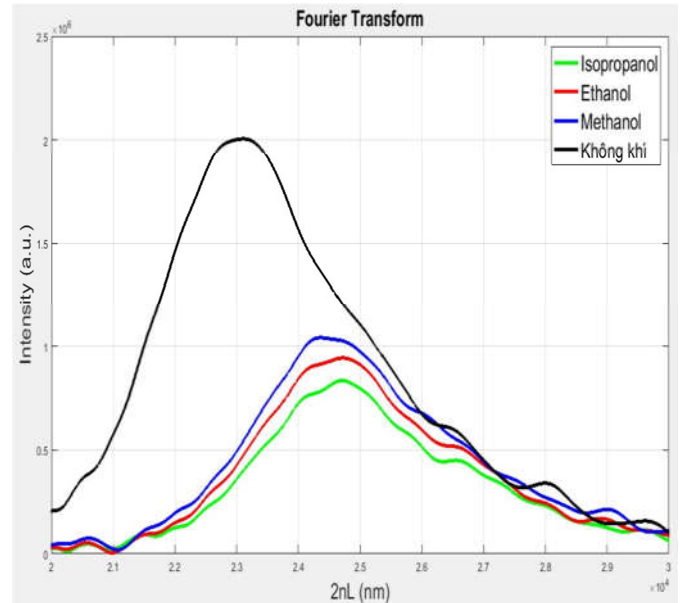
Hình 5(a) là ảnh bề mặt của mẫu cảm biến được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét. Hình 5(b) là ảnh của một mặt cắt ngang của mẫu cảm biến. Chúng tôi nhận thấy lớp silic xốp có các lỗ xốp với độ rộng khoảng 20nm và mẫu cảm biến có chiều độ dày khoảng 4µm.



Hình 6. Phổ phản xạ của mẫu cảm biến đo ở môi trường không khí

Hình 6 là phổ phản xạ của mẫu cảm biến khi đo với môi trường không khí. Phổ phản xạ cho thấy những vùng phản

xạ lớn và phản xạ yếu đan xen với nhau trong dải phổ của đèn Halogen. Điều đó thể hiện tính chất quang của cấu trúc tinh thể quang tử một chiều đơn lớp. Khi cảm biến được nhúng vào trong chất lỏng cần đo, phổ phản xạ này sẽ dịch chuyển và từ sự dịch chuyển đo qua xử lý phổ bằng phân giải Fourier ta có thể xác định được chiết suất của dung dịch cần đo.



Hình 7. Phổ phân giải FFT của mẫu cảm biến trong các dung dịch hữu cơ

Hình 7 trình bày phổ phân giải FFT của phổ phản xạ khi cảm biến được nhúng vào các dung dịch hữu cơ khác nhau như Ethanol, Methanol, và Iso-propanol. Phổ phân giải này thu được bằng cách xử lý phổ phản xạ bằng phần mềm Matlab. Các kết quả cho thấy đối với một mẫu cảm biến không đổi, phổ FFT của nó khi nhúng vào các dung dịch khác nhau sẽ có đỉnh phổ khác nhau và khác với nguyên mẫu đo trong không khí. Điều này xảy ra do sự thay đổi chiết suất hiệu dụng của lớp Silic xốp khi nhúng vào chất lỏng. Các phân tử trong dung dịch hữu cơ sẽ thâm nhập vào màng Silic xốp làm thay đổi chiết suất hiệu dụng của lớp Silic xốp từ đó thay đổi phổ phản xạ và phổ phân giải FFT của mẫu cảm biến. Dựa vào sự sai khác của phổ FFT trên ta có thể dùng cảm biến để phân biệt các hợp chất hữu cơ khác nhau một cách trong thời gian ngắn và có độ chính xác cao.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công cảm biến quang tử dựa trên công nghệ Silic xốp bằng phương pháp ăn mòn điện hóa. Chúng tôi đã xây dựng các đặc tính cơ bản của cảm biến bằng các tính toán mô phỏng và bằng thực nghiệm trên dung dịch có chiết suất đã biết. Chúng tôi đã sử dụng cảm biến này để xác định các dung dịch khác nhau như Methanol, Ethanol, iso-propanol bằng phương pháp xác định độ dịch phổ phân giải FFT. Dựa trên dữ liệu thực nghiệm, cảm biến được xây dựng có thể được ứng dụng trong ngành công nghệ thực phẩm như xác định nồng độ cồn trong bia, rượu và các loại đồ uống có cồn khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Stefano Mariani, Lucanos Marsilio Strambini, Giuseppe Barillaro, 2018. *Electrical Double Layer-Induced Ion Surface Accumulation for Ultrasensitive Refractive Index Sensing with Nanostructured Porous Silicon Interferometers*. ACS Sensors, 595-605.
- [2]. Wei Li, Xuerui Zhu, Xin Wang, Jie Liu, Baowen Liang, Tiesong Zheng, Jianlin Li, 2018. *A rapid, sensitive and real-time monitoring of alcohol content in spirit sample based on stable TiO₂-coated porous silicon interferometer*. Sensors and Actuators B: Chemical, 359-365.
- [3]. Nickolai I. Klyui, Ivan I. Ivanov, Oleksandr S. Kyslovets, Lyubov V. Avksentyeva, Valeriy A. Skryshevsky, 2016. *Features of the use of optical reflection from thin porous silicon for detection of organic liquids*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1-9.
- [4]. Sara D. Alvarez, Chang-Peng Li, Casey E. Chiang, Ivan K. Schuller, Michael J. Sailor, 2009. *A Label-Free Porous Alumina Interferometric Immunosensor*. ARTICLE, 3301-3307. [5]. Van Hoi Pham, Huy Bui, Le Ha Hoang, Thuy Van Nguyen, The Anh Nguyen, Thanh Son Pham, Quang Minh Ngo, 2013. *Nano-porous Silicon Microcavity Sensors for Determination of Organic Fuel Mixtures*. Journal of the Optical Society of Korea 423-427.
- [6]. Van Hoi Pham, Thuy Van Nguyen, The Anh Nguyen, Van Dai Pham, Huy Bui, 2014. *Nano porous silicon microcavity sensor for determination organic solvents and pesticide in water*. Advances in natural sciences: Nanosciences and nanotechnology, 1-9.
- [7]. Nguyen Thuy Van, Bui Huy, Nguyen Thanh Hai, Nguyen The Anh, Do Thuy Chi, Pham Thanh Son, Pham Van Hoi, 2011. *Determining thickness and refractive index of individual layers in porous silicon multilayer by reflection spectra*. The second academic conference on natural science for master and PhD students from Cambodia, Lao, Malaysia & VietNam, Vinh, Nghe An, VietNam, 11-15 October 2011. Publishing House for Science and Technology, 146-151.
- [8]. Philippe Brechignac, Kohzo Hakuta, In Won Lee, Nguyen Van Hieu, Nguyen Dai Hung, Valentin A. Orlovich, 2012. *Liquid sensors based on porous silicon microcavity*. Advances in optics photonics spectroscopy & applications, 754-759.