

Tính chất nhạy khí H₂S của cảm biến màng mỏng SnO₂/NiO

Fabrication of H₂S Gas Sensor based on SnO₂/NiO Thin Film

Nguyễn Văn Toán, Nguyễn Văn Duy, Nguyễn Văn Hiếu*

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

Đến Tòa soạn: 25-10-2015; chấp nhận đăng: 20-12-2016

Abstract

H₂S gas sensor based on SnO₂ (40 nm)/ NiO (20 nm) thin film was fabricated by DC sputtering method in combination with photolithography technique. Morphology, crystal structure, and composition of the synthesized thin film were characterized by SEM, EDS and XRD. The gas-sensing characteristics of the fabricated sensor were studied by real time measurement of resistance change in air and different concentrations of H₂S gas. Results show that the sensor can measure low concentrations of H₂S (2,5 to 10 ppm) at various temperatures ranging from 250 to 400 °C with fast response time (about 13 - 33 seconds) and fulfill the requirements in air monitoring.

Keywords: SnO₂/NiO thin film, Gas sensors, H₂S

Tóm tắt

Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu về cảm biến khí H₂S trên cơ sở màng mỏng SnO₂/NiO (chiều dày 40 nm/ 20 nm) bằng phương pháp phun xạ hoạt hóa. Vi cấu trúc và tính chất của vật liệu SnO₂/NiO đã được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét, phổ tán xạ năng lượng và giản đồ nhiễu xạ tia X. Tính chất nhạy khí của các cảm biến được nghiên cứu một cách có hệ thống trong dải nồng độ khí H₂S từ 2.5 – 10 ppm và trong dải nhiệt độ 250 - 400 °C theo thời gian. Các kết quả nghiên cứu cho thấy cảm biến có thời gian đáp ứng nhanh (từ 13 – 33 giây) và đáp ứng được yêu cầu ứng dụng trong quan trắc ô nhiễm môi trường khí.

Từ khóa: màng mỏng SnO₂/NiO, cảm biến khí, H₂S

1. Giới thiệu

Ô nhiễm không khí gây bởi các khí độc không những làm ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người mà còn có thể hủy hoại môi trường sống cũng như hệ sinh thái. Các loại khí độc bao gồm H₂S, NO₂, NH₃ có thể được thải ra từ các nguồn gây ô nhiễm như các nhà máy, các khu công nghiệp, các loại phương tiện giao thông vận tải, và các hoạt động khai thác hầm mỏ và chăn nuôi v.v. [1]. Trong số các khí độc kể trên, khí hydrogen sulfide (H₂S) được biết đến như là một chất khí cực kỳ độc hại, có thể gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ thấp cỡ vài phần triệu (ppm). Trong tự nhiên, khí H₂S được sinh ra do các chất hữu cơ bị phân hủy, và có thể tìm thấy trong các bãi rác thải, ao hồ cạn, cống rãnh hay hầm lò khai thác than và dầu mỏ.

Khí H₂S với mùi đặc trưng của trứng thối rất độc đối với sức khỏe con người. Con người có thể cảm nhận được mùi của khí H₂S ở nồng độ rất thấp cỡ 0.13 ppm. Tuy nhiên khả năng mũi người phát hiện mùi của khí H₂S bị suy giảm khi tiếp xúc trong một thời gian dài. Khi hít phải khí H₂S với nồng độ thấp sẽ gây ảnh hưởng đến đường hô hấp, giác mạc,

niêm mạc, và có thể gây hôn mê hoặc tử vong tùy thuộc vào nồng độ khí tiếp xúc. Giới hạn cho phép đối với khí H₂S trong môi trường công nghiệp là 10 ppm với thời gian tiếp xúc ngắn dưới 8h làm việc. Do đó, việc phát hiện và kiểm tra nồng độ khí H₂S ở nồng độ cỡ ppm là vấn đề rất quan trọng nhằm bảo vệ cuộc sống con người [2].

Có rất nhiều loại cảm biến khí khác nhau đã được phát triển nhằm ứng dụng trong quan trắc ô nhiễm môi trường khí; Thí dụ như cảm biến khí hoạt động dựa trên sự thay đổi tính chất quang của vật liệu trong môi trường khí [3]-[4], [9] cảm biến kiểu điện hóa [5] và cảm biến đo độ dẫn [6], [12]-[13]. So với các cảm biến khí sử dụng tính chất quang và cảm biến điện hóa thì cảm biến đo độ dẫn trên cơ sở màng mỏng ôxit kim loại bán dẫn tỏ ra có nhiều ưu việt do thiết kế đơn giản, có thể hoạt động liên tục trong khoảng thời gian dài, và có độ đáp ứng khí cao [1], [10]. Cơ chế hoạt động của cảm biến sử dụng vật liệu ôxit kim loại bán dẫn dựa trên sự thay đổi điện trở (hay độ dẫn điện) của các lớp ôxit kim loại bán dẫn khi tiếp xúc với khí cần phân tích [6]. Cảm biến khí loại này có ưu điểm là thiết kế đơn giản, kích thước nhỏ, dễ chế tạo, điện năng tiêu thụ thấp, giá thành rẻ và có khả năng làm việc trong thời gian dài [7]. Mặc dù vậy, cảm biến khí truyền thống trên cơ sở màng

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (84-4)38680787

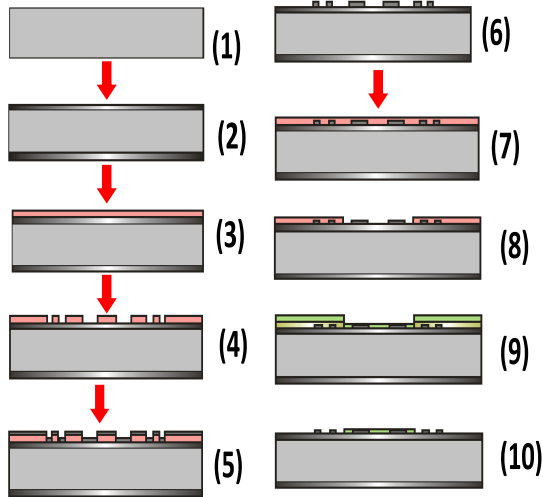
Email: hieu@itims.edu.vn

ôxít kim loại thuần khiết thường có độ đáp ứng không cao và có độ chọn lọc khí kém [8]. Do đó, nghiên cứu chế tạo cảm biến khí H₂S có độ nhạy cao, giới hạn đo thấp và có độ chọn lọc cao vẫn đang là một vấn đề thách thức giới nghiên cứu trên toàn thế giới.

Trong bài báo này chúng tôi lựa chọn vật liệu màng mỏng SnO₂/NiO (dày 40/20 nm) bằng phương pháp phun xạ để chế tạo cảm biến đo khí H₂S. Việc thiết kế và đưa ra các quy trình công nghệ chế tạo cảm biến trên quy mô kích cỡ phiến silic (wafer) được chúng tôi tập trung nghiên cứu nhằm chế tạo được cảm biến có độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng nhanh để phục vụ cho việc quan trắc ô nhiễm môi trường không khí.

2. Thực nghiệm

Thiết kế và quy trình chế tạo được thể hiện trên Hình 1. Cụ thể, phiến Silic loại p (100) kích thước 4 inch có điện trở 1-10 Ωcm được rửa sạch theo công nghệ tiêu chuẩn của công nghệ vi điện tử (1). Tiếp theo phiến được oxi hóa tạo lớp SiO₂ dày



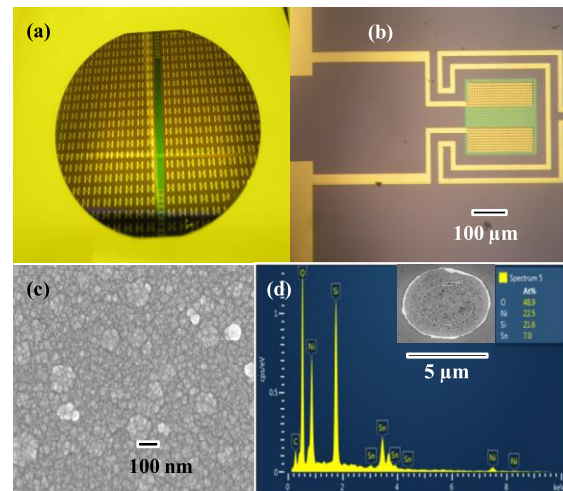
Hình 1. Quy trình chế tạo chip cảm biến

1 μm làm lớp cách điện bằng công nghệ oxi hóa ẩm (1). Sau đó tiến hành phủ lớp nhạy quang và sử dụng mặt nạ thứ nhất để tiến hành quang khắc hành dạng của điện cực (2, 3). Tiến hành phun xạ lớp Cr có chiều dày 5 nm và lớp Pt có chiều dày 300 nm làm điện cực (4). Sau khi phun xạ ta dùng công nghệ liff-off để tẩy bỏ phần Cr/Pt (5). Tiếp theo ta tiến hành quang khắc mặt nạ thứ 2 để mở cửa sổ cho lớp nhạy của vật liệu (6, 7). Sau đó dùng bia Sn (độ sạch của bia đạt 99,99%, đường kính của bia: 5 cm, chiều dày bia: 5 mm) để phun xạ màng SnO₂ dày 40 nm trong môi trường khí Ar/O₂ với tỷ lệ 1:1 (8). Sử dụng công nghệ Liff-off để tẩy bỏ phần SnO₂ không sử dụng (9). Sau khi chế tạo màng SnO₂ ta tiến hành quang khắc mặt nạ thứ 3 để mở cửa sổ cho lớp xúc tác (10). Dùng bia NiO (độ sạch của bia đạt 99,99%, đường kính của

bia: 5 cm, chiều dày bia: 5 mm) để phun xạ màng NiO dày 20 nm (11). Sử dụng công nghệ Liff-off để tẩy bỏ phần NiO không sử dụng (12). Cuối cùng ta cho cả phiến điện cực đã chế tạo vào ủ trong môi trường không khí ở nhiệt độ 400°C/2h. Hình thái và vi cấu trúc của màng mỏng lớp nhạy khí được khảo sát bởi ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JEOL 7600) và nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng EDS. Tính chất nhạy khí của cảm biến được đo đạc bởi hệ khảo sát khí tự tạo của nhóm iSensor-Viện ITIMS.

3. Kết quả và thảo luận

Sau khi chế tạo có thể thu được phiến Si gồm trên 350 cảm biến như trên Hình 2(a). Hình dạng và kích thước của cảm biến có thể thấy trên Hình 2(d), trong đó chip cảm biến chế tạo có kích thước 3×3 mm², trong đó diện tích lớp màng mỏng nhạy khí là 260×260 μm. Mật độ và kích thước màng mỏng SnO₂ có thể quan sát trên Hình 2(c). Ảnh FE-SEM bề mặt của màng mỏng SnO₂ sau khi nung ở nhiệt độ 400 °C/2 giờ, qua Hình 2(c) cho thấy bề mặt màng có độ đồng đều cao, các hạt mịn nhỏ và có kích thước cỡ 10 đến 20 nm. Mặc dù vậy có thể thấy các vết dạn vỡ trên bề mặt màng, đây có thể là do ứng suất của màng trong quá trình chế tạo.

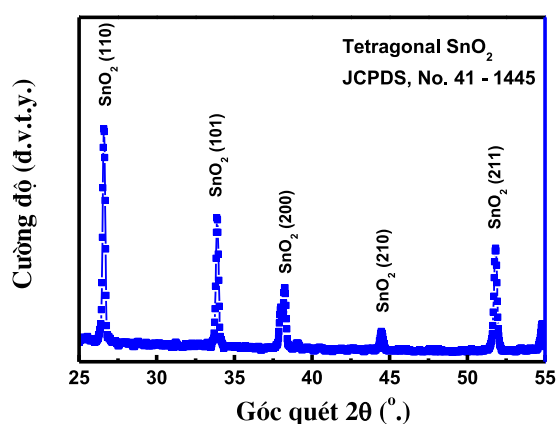


Hình 2. Hình ảnh cảm biến trên phiến silic 4 inch (a); Ảnh một chip cảm biến (b); Ảnh SEM màng mỏng SnO₂/NiO sau khi chế tạo (c); và phổ EDS của màng mỏng SnO₂/NiO (d).

Trên Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng SnO₂ được xử lý tại 400 °C/2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ cường độ mạnh nhất tại 2θ = 26,65° ứng với mặt (110) và các đỉnh tại góc 2θ là 33,7° và 51,7° tương ứng với mặt (101) và (211) của SnO₂ cấu trúc tứ diện (JCPDS, 41-1445).

Các đỉnh nhiễu xạ trải rộng chứng tỏ kích thước hạt tinh thể của màng mỏng khá nhỏ. Theo công thức

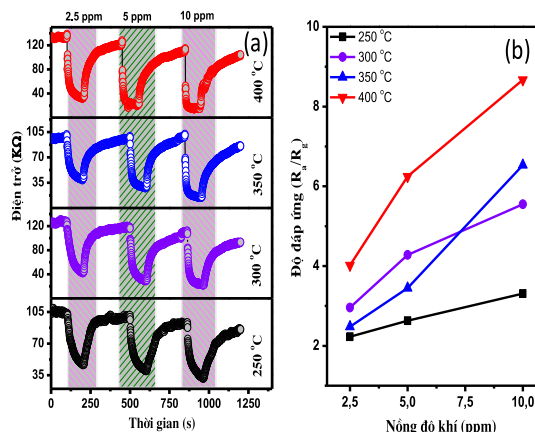
thực nghiệm của Scherrer có thể tính được kích thước tinh thể trung bình $d = k\lambda/\beta\cos\theta$. Trong đó $k \sim 0,9$ là hằng số thực nghiệm, λ là bước sóng của tia X (đối với bức xạ CuK α : $\lambda = 0,154056$ nm), β là độ rộng tại nửa độ cao lớn nhất (Full Wide at Half Maximum) của đỉnh phổ tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ của đỉnh phổ đó. Giá trị ước tính kích thước tinh thể trung bình của màng mỏng SnO₂ là khoảng 12 nm. Mặc dù vậy không phát hiện được sự suất hiện đỉnh nhiễu xạ của NiO trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Điều này có thể giải thích do màng NiO quá mỏng, nên tín hiệu của NiO bị lấn át bởi tín hiệu của SnO₂. Tuy nhiên qua phổ tán sắc năng lượng EDS của màng mỏng (Hình 2(d)) cho thấy hợp phần của các nguyên tố có mặt trong mẫu với các nguyên tố chính là Sn, O, NiO, Si. Ngoại trừ Si là tín hiệu từ nền, các nguyên tố Sn, O, NiO là các nguyên tố mà chúng ta đã chế tạo.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X.

Để đánh giá đặc trưng nhạy khí của màng ta dựa vào công thức $S = R_a/R_g$, R_a là điện trở của cảm biến trong môi trường không khí, R_g là điện trở của cảm biến trong môi trường khí đo. Qua công thức này ta tính được đặc trưng nhạy khí của màng. Tiến hành khảo sát đặc trưng nhạy khí của cảm biến với màng SnO₂/NiO chúng tôi cấp điện áp cho lò vi nhiệt và xác định điện trở của màng nhạy SnO₂/NiO. Điện áp cấp vào lò vi nhiệt cỡ hàng chục V, tương ứng để đạt được các nhiệt độ là 250 – 400 °C. Nồng độ khí H₂S khảo sát trong dải từ 2,5 đến 10 ppm. Sự thay đổi điện trở của cảm biến khi có sự thổi/ngắt khí H₂S được ghi lại trên Hình 4(a). Tại các nhiệt độ khảo sát, điện trở của cảm biến giảm đi, điều này chứng tỏ với bản chất của chất bán dẫn loại *n* khi có sự đáp ứng với các loại khí khử. Ta thấy được đặc trưng đáp ứng cảm biến sau khi cho khí H₂S, điện trở màng nhạy khi có khí cũng đạt được trạng thái ổn định. Khi ngắt khí H₂S, điện trở màng nhạy phục hồi gần 100% về giá trị điện trở ban đầu. Điều đó cho thấy màng mỏng SnO₂/NiO chế tạo được khá ổn định. Độ đáp ứng của cảm biến tuân theo giá trị tuyến tính khi có sự thay đổi nồng độ khí thổi và không theo quy luật đó khi thay đổi nhiệt độ làm việc. Tại nhiệt độ 250 °C độ

đáp ứng của cảm biến tương ứng với nồng độ khí H₂S tại nồng độ 2,5; 5; và 10 ppm lần lượt có các giá trị là 2,23; 2,63 và 3,31 lần. Tiếp tục tăng nhiệt độ với các giải nhiệt độ là 300; 350 và 400 °C ta thấy ở nhiệt độ 400 °C độ đáp ứng của linh kiện là cực đại, ứng với tất cả các nồng độ khí khảo sát. Lần lượt là 4,02; 6,25 và 8,67. Điều đó cho thấy cảm biến có màng mỏng SnO₂/NiO chế tạo bằng phương pháp phun xạ làm việc tốt nhất ở giải nhiệt độ 400 °C. Qua Hình 4(b) ta thấy độ nhạy của màng mỏng SnO₂/NiO có độ nhạy cao nhất ở 400 °C và độ nhạy tăng dần đều khi ta tăng nồng độ khí. Độ nhạy cao nhất đạt 8,67 lần ứng với nhiệt độ 400 °C với nồng độ khí là 10 ppm khí H₂S.

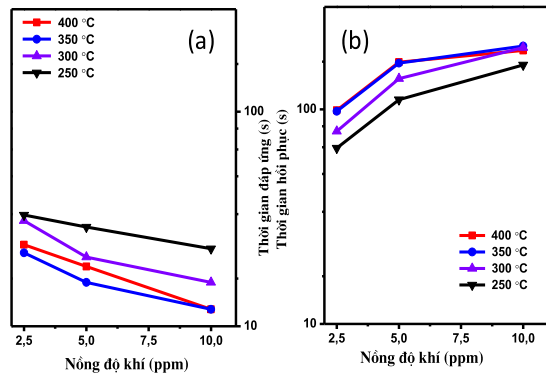


Hình 4. (a) Đáp ứng khí của cảm biến theo thời gian tại các nhiệt độ và nồng độ khí khác nhau; (b) độ đáp ứng phụ thuộc nồng độ khí.

Ta nhận thấy vật liệu NiO là các ôxit kim loại bán dẫn loại *p*. Khi biến tính trên bề mặt màng mỏng SnO₂, (là bán dẫn loại *n*) tạo ra tiếp xúc *p-n*. Dưới tác dụng của xúc tác là màng mỏng NiO, các đơn nguyên tử hydro tách ra từ phân tử H₂S dễ dàng phản ứng với oxi hấp phụ trên bề mặt SnO₂ [14]. Phân tử oxi hấp phụ được giải phóng, trả lại điện tử cho màng mỏng, làm giảm điện trở của màng mỏng từ đó làm thay đổi bản chất của tiếp xúc *p-n* giữa NiO và SnO₂.

Thời gian đáp ứng (τ_{res}) và thời gian hồi phục (τ_{rec}) là những thông số quan trọng khác để đánh giá cảm biến khí. Thời gian đáp ứng được tính là thời gian để điện trở của cảm biến giảm đến 90% của giá trị điện trở ban đầu tính từ thời điểm đo khí H₂S. Thời gian hồi phục là thời gian để điện trở cảm biến trở về 90% của giá trị điện trở ban đầu (trong môi trường không khí). Thông số cụ thể được tính trên dữ liệu về điện trở theo thời gian của cảm biến tại làm việc theo nhiệt độ được thể hiện trên Hình 5. Kết quả cho thấy sự đổi của thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến theo nồng độ khí H₂S tại nhiệt độ làm việc 250- 400 °C. Thời gian đáp ứng của cảm biến màng mỏng SnO₂/NiO là khá ngắn, dưới 35 giây; còn thời gian hồi phục cũng khá ngắn, dưới ba phút tùy

thuộc vào nồng độ khí đưa vào. Ta thấy khi nồng độ khí H₂S tăng từ 2,5 ppm đến 10 ppm, kết quả là thời gian đáp ứng giảm dần khi nhiệt độ tăng lên và thời gian hồi phục thì có xu hướng ngược lại. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến đã sử dụng đủ ngắn để có thể ứng dụng trong thực tế.



Hình 5. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến.

4. Kết luận

Cảm biến khí H₂S trên cơ sở màng mỏng SnO₂/NiO đã được chế tạo thành công. Công nghệ này cho phép chế tạo quy mô lớn các chip (~400 chip/1 phiến Si 4-inch) cảm biến bằng sự kết hợp giữa phương pháp phun xạ hoạt hóa và quang khắc. Ảnh hưởng của màng mỏng SnO₂/NiO lên tính nhạy khí H₂S trong dải nồng độ từ 2,5 – 10 ppm và trong dải nhiệt độ từ 250 – 400 °C theo thời gian đã được khảo sát. Cảm biến cũng có thể làm việc được trong điều kiện nhiệt độ thấp là 250 °C với độ đáp ứng đạt 2,23 lần với nồng độ 2,5 ppm khí H₂S. Thời gian đáp ứng của cảm biến nhanh trong khoảng từ 13-33 giây tùy thuộc vào nhiệt độ và nồng độ khí đo. Dự trên quy trình công nghệ chế tạo này hoàn toàn có thể phát triển để chế tạo được số lượng lớn cảm biến đo khí H₂S ở quy mô công nghiệp.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Đề tài cấp Trường mã số: T 2015 - 068

Tài liệu tham khảo

[1] S.K. Pandey, K.-H. Kim, K.-T. Tang, "A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide", *TrAC Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 87–99. doi:10.1016/j.trac.2011.08.008.

[2] Y. Guan, C. Yin, X. Cheng, X. Liang, Q. Diao, H. Zhang, et al., Sub-ppm H₂S sensor based on YSZ and hollow balls NiMn₂O₄ sensing electrode, *Sens. Actuators B* 193 (2014) 501–508. doi:10.1016/j.snb.2013.11.072.

[3] J.-Z. Dong, S.M. DeBusk, GC–MS analysis of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methanethiol, carbon disulfide, methyl thiocyanate and methyl disulfide in mainstream vapor phase cigarette smoke,

Chromatographia 71 (2009) 259–265. doi:10.1365/s10337-009-1434-z.

[4] H. Nguyen, C.T. Quy, N.D. Hoa, N.T. Lam, N. Van Duy, V. Van Quang, et al., Controllable growth of ZnO nanowires grown on discrete islands of Au catalyst for realization of planar-type micro gas sensors, *Sens. Actuators B* 193 (2014) 888–894. doi:10.1016/j.snb.2013.11.043.

[5] N.D. Hoa, N. Van Quy, M. An, H. Song, Y. Kang, Y. Cho, et al., Tin-Oxide Nanotubes for Gas Sensor Application Fabricated Using SWNTs as a Template, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 5586–5589. doi:10.1166/jnn.2008.1387.

[6] P. Samarasekera, N.T.R.N. Kumara, N.U.S. Yapa, Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2417–2420. doi:10.1088/0953-8984/18/8/007.

[7] H. Liu, S.P. Gong, Y.X. Hu, J.Q. Liu, D.X. Zhou, Properties and mechanism study of SnO₂ nanocrystals for H₂S thick-film sensors, *Sens. Actuators B* 140 (2009) 190–195. doi:10.1016/j.snb.2009.04.027.

[8] D.J. Yoo, J. Tamaki, S.J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, H₂S sensing characteristics of SnO₂ thin film prepared from SnO₂ sol by spin coating, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1391–1393. doi:10.1007/BF00270739.

[9] S.-W. Choi, A. Katoch, J. Zhang, S.S. Kim, Electrospun nanofibers of CuO/SnO₂ nanocomposite as semiconductor gas sensors for H₂S detection, *Sens. Actuators B* 176 (2013) 585–591. doi:10.1016/j.snb.2012.09.035.

[10] G.J. Fang, Z.L. Liu, C.Q. Liu, K.L. Yao, Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of 2CeO–SnO sol–gel thin films, *Sens. Actuators B*, 6 (2000) 46.

[11] Mukta V. Vaishampayan, Rupali G. Deshmukh, Pravin Walke, I.S. Mulla, Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 230–234. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.11.024

[12] D.-L. Tang, S. He, B. Dai, X.-H. Tang, Detection H₂S mixed with natural gas using hollow-core photonic bandgap fiber, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 2547–2549. doi:10.1016/j.ijleo.2013.10.097.

[13] D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Hydrogen sulfide gas sensing properties of thin films derived from SnO₂ sols different in grain size, *Sens. Actuators B* 105 (2005) 437–442. doi:10.1016/j.snb.2004.06.034.

[14] N. Van Hieu, P. Thi Hong Van, L. Tien Nhan, N. Van Duy, N. Duc Hoa, Giant enhancement of H₂S gas response by decorating n-type SnO₂ nanowires with p-type NiO nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 253106. doi:10.1063/1.4772488.

