

Cảm biến khí NH₃ trên cơ sở dây nano silic NH₃ Gas Detection by Silicon Nanowire - Based Sensors

*Nguyễn Khắc Tùng, Nguyễn Công Tú, Nguyễn Hữu Lâm**

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

Đến Tòa soạn: 26-10-2018; chấp nhận đăng: 16-9-2019

Tóm tắt

Cảm biến khí dựa trên vật liệu dây nano silic được dùng để đo khí ammonia (NH₃) trong vùng từ nhiệt độ phòng đến 100 °C. Các dây nano silic được tổng hợp trên đế Si(111) bằng phương pháp bốc bay nhiệt sử dụng các hạt nano vàng làm xúc tác. Dây nano silic có đường kính từ 15-30 nm được hình thành tại nhiệt độ 1100 °C trong thời gian 60 phút, sử dụng khí trơ và vật liệu nguồn là hỗn hợp bột silic và cacbon (tỷ lệ 1:1). Cảm biến trên cơ sở sử dụng màng có chứa dây nano silic cho thấy đáp ứng tốt với khí NH₃ và không đáp ứng với một số khí khác như hơi nước, cồn hay aceton. Kết quả đo khảo sát độ đáp ứng khí NH₃ cho thấy cảm biến có độ đáp ứng khí tốt nhất khi nhiệt độ làm việc của cảm biến là 80 °C.

Từ khóa: Cảm biến khí, dây nano silic, bốc bay nhiệt;

Abstract

Gas sensors based on silicon nanowires were used to detect ammonia (NH₃) gas at working temperature, from room temperature to 100 °C. The silicon nanowires were grown on the Si (111) surface using thermal evaporation method with gold (Au) nanoparticles played as catalysts. The Si nanowires, which have an average diameter of 15-30 nm were formed at a temperature of 1100 °C for 60 min and using argon as carrying gas and a mixture of silicon and carbon powders (ratio 1:1) as a material source. The silicon nanowire – based gas sensors showed response to NH₃ gas, but non-response to water vapor, ethanol or acetone. The results of the sensor's response showed that the NH₃ gas sensor had a high response at working temperature of 80 °C.

Keywords: Gas sensor, silicon nanowires, thermal evaporation;

1. Giới thiệu

Những nghiên cứu về chế tạo và tính chất của các vật liệu cấu trúc nano trong những năm gần đây đang phát triển mạnh mẽ bởi xu thế thu nhỏ các linh kiện và thiết bị. Vật liệu silic được biết đến là vật liệu cơ bản sử dụng trong công nghiệp điện tử, tạo ra các mạch tích hợp ứng dụng trong cuộc sống. Mặc dù silic dạng khối đã có các nghiên cứu chi tiết và đầy đủ, dây nano silic (SiNWs) lại thu hút sự quan tâm của giới khoa học vì những tính chất mới lạ và khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong các ngành công nghệ cao như công nghệ năng lượng sạch, vật liệu quang điện tử, cảm biến sinh học... [1-3]. Dây nano silic là một vật liệu rất phù hợp với việc chế tạo cảm biến do chúng thân thiện với môi trường, tương thích sinh học cao, dễ dàng chế tạo và khả năng tích hợp với công nghệ vi điện tử trên cơ sở silic hiện có. Các loại cảm biến sử dụng dây nano silic thường có độ tuyến tính rộng, khả năng tái sử dụng tốt và tuổi thọ dài, có thể kể đến một số cảm biến sử dụng dây silic để phát hiện một số loại virus, protein, độ pH hay để đo độ ẩm [4,5].

Với chiều dài lớn và đường kính nằm trong khoảng kích thước nanometer, dây silic được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp bốc bay nhiệt, bốc bay dùng xung laser, lắng đọng hoá học từ pha hơi, phương pháp phun xạ [6-8]. Trong các phương pháp nêu trên, phương pháp bốc bay nhiệt được sử dụng rộng rãi để tổng hợp dây Si bởi thiết bị tổng hợp theo phương pháp này dễ chế tạo, quy trình tổng hợp đơn giản, dễ thực hiện. Ngoài ra, phương pháp này còn dễ dàng điều khiển các thông số ảnh hưởng đến quá trình hình thành của dây nano Si.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp dây nano silic trên phiến silic có định hướng bề mặt (111) để sử dụng làm vật liệu nhạy khí NH₃. Dây nano silic được tổng hợp dạng màng xốp và sẽ đóng vai trò làm lớp nhạy khí của cảm biến khí. Khí NH₃ có tính chất là loại khí không màu, có tác động đến sức khỏe con người tùy theo nồng độ có trong môi trường. Hiện nay có nhiều nghiên cứu sử dụng một số loại vật liệu có cấu trúc nano làm vật liệu nhạy khí như ZnO, SnO₂, WO₃ hay vật liệu ống nano carbon [9-12]. Các nghiên cứu về cảm biến khí NH₃ sử dụng dây nano silic hiện nay còn rất ít, cũng như

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 38682540
Email: lam.nguyenhuu@hust.edu.vn

cơ chế và tính nhạy khí của loại vật liệu này chưa thực sự rõ ràng và cần có các nghiên cứu sâu hơn.

2. Thực nghiệm

Để silic dạng phiến phẳng định hướng tinh thể mặt (111) được sử dụng để hình thành dây nano silic. Đầu tiên, để được rửa sạch bằng nước cất trong môi trường rung siêu âm, tiếp theo quá trình loại bỏ các tạp chất vô cơ và hữu cơ có trên bề mặt bằng các dung dịch acetone và ethanol trong môi trường rung siêu âm. Lớp ôxít thụ động trên bề mặt để được loại bỏ bằng dung dịch HF 2% trong thời gian 10 phút. Cuối cùng, để được rửa sạch lại bằng nước cất hai lần và sấy khô bằng khí nitơ.

Để silic sau khi đã được làm sạch sẽ được đưa vào hệ phun xạ (Sputter) để tiến hành phủ một lớp mỏng vàng (Au) có chiều dày tương ứng 4 nm. Chiều dày lớp màng được xác định thông qua các thông số hoạt động của thiết bị như điện áp, áp suất trong buồng chân không, thời gian phun xạ... Để silic có phủ lớp mỏng Au được đưa vào trong tâm lò nhiệt - là ống thủy tinh thạch anh được bố trí nằm ngang. Tiếp theo vật liệu nguồn dạng bột là hỗn hợp bột silic và bột carbon được trộn đều theo tỷ lệ 1:1 được đựng trong thuyền chứa và đưa vào phía trước vị trí đặt đế silic với khoảng cách 5 cm. Khoảng cách này đảm bảo sự đồng đều trong vùng nhiệt độ làm việc của thiết bị. Hai đầu ống được bịt để tạo hệ kín với một đầu khí vào và một đầu khí ra.

Để hình thành dây nano silic, nhiệt độ tại vùng chứa bột Si và đế Si(111) được thiết lập đồng đều tại 1100 °C. Tại nhiệt độ này, lớp màng mỏng vàng sẽ phân tách tạo thành các hạt nhỏ có kích thước vài chục nanometer. Chính các hạt nano vàng này sẽ đóng vai trò là hạt xúc tác cho quá trình hình thành dây nano silic. Ở nhiệt độ cao, hơi chứa các nguyên tử Si được vận chuyển tới bề mặt đế Si(111) có các hạt Au nhờ khí mang Ar với lưu lượng khí 160 sccm. Quá trình phản ứng tạo dây nano silic theo cơ chế hơi - lỏng - rắn (VLS). Kết thúc quá trình hình thành dây, hệ nhiệt được làm nguội tự nhiên trong môi trường khí trơ. Mẫu được đưa ra ngoài để phân tích khi nhiệt độ đạt tới nhiệt độ phòng.

Hình thái cấu trúc của dây Si được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Để khảo sát tính chất nhạy khí, keo bạc được sử dụng để tạo hai điện cực. Sự thay đổi điện trở của màng có chứa dây Si (cảm biến khí) khi tiếp xúc với khí đo được xác định thông qua việc đặt điện áp cố định vào hai điện cực kim loại, sử dụng thiết bị đo dòng/áp Keithley 6487 để đo sự thay đổi điện trở. Phương pháp đo sử dụng là phương pháp đo tĩnh với việc thiết kế buồng kín, có thể tích 30 lít, khí ban đầu

trong bình là không khí và nồng độ khí NH₃ trong bình được đo bằng thiết bị Canadian BW Gas Alert. Độ ẩm môi trường tại nhiệt độ phòng là ~ 50%.

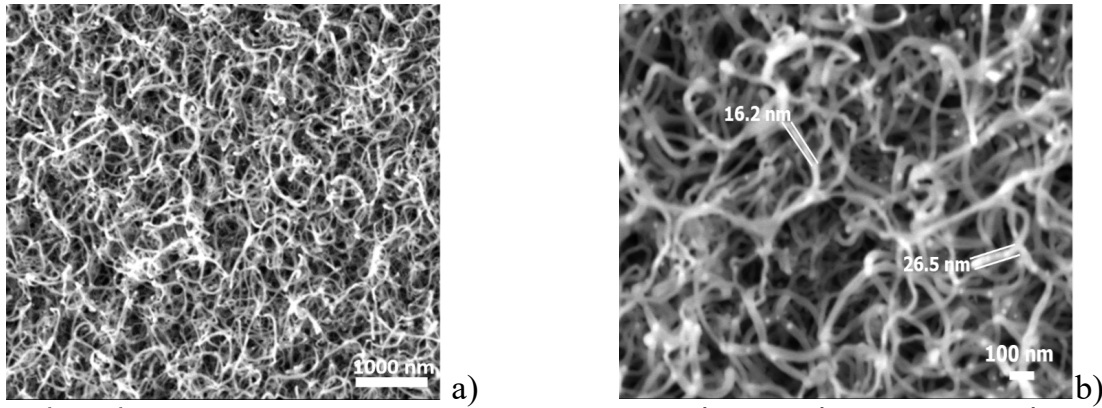
3. Kết quả và thảo luận

Việc hình thành dây nano Si theo cơ chế VLS gồm ba giai đoạn: i) các nguyên tử Si lắng đọng trên bề mặt đế và khuếch tán vào hạt kim loại xúc tác hình thành hợp kim Au-Si; ii) tiếp tục cung cấp nguồn Si vào hợp kim Au-Si làm cho hợp kim này đạt trạng thái quá bão hòa, để cân bằng thì các nguyên tử Si sẽ kết tinh và hình thành mầm dây nano Si; iii) tiếp tục cung cấp nguồn Si, dây Si sẽ mọc dài ra với sự hỗ trợ của các hạt kim loại Au-Si bị dịch chuyển lên phần trên đỉnh của dây Si.

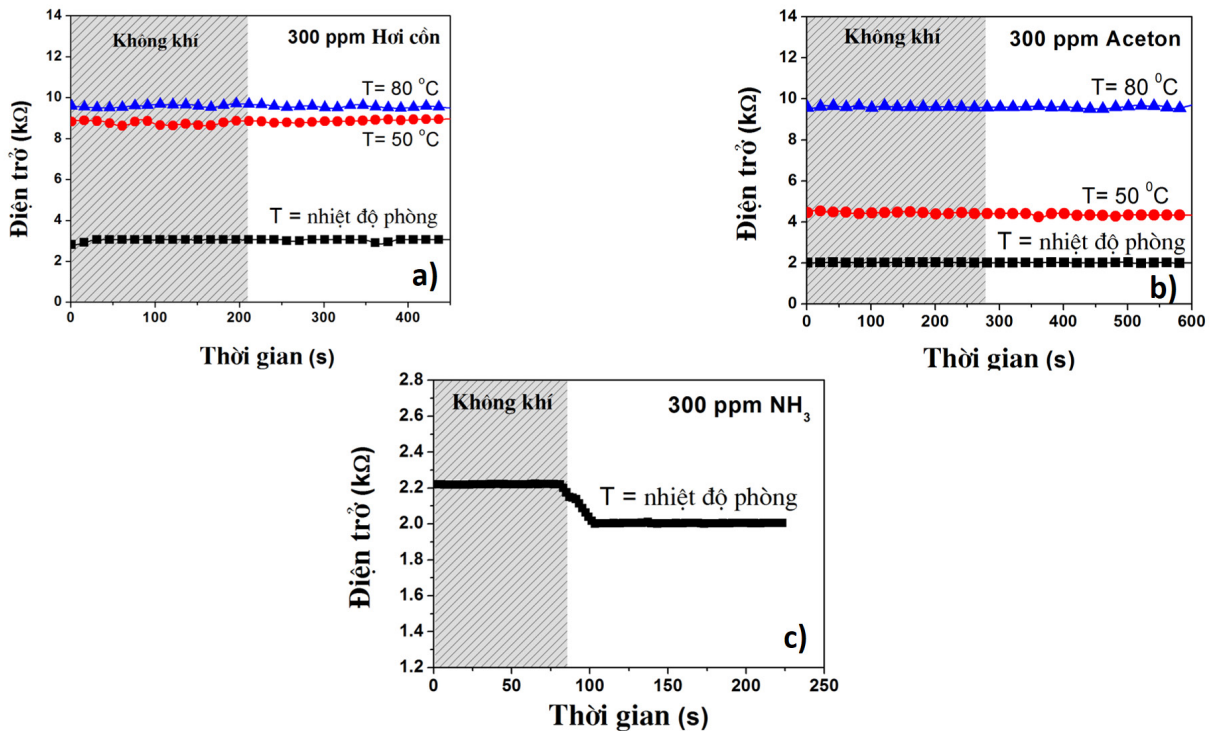
Các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của nhiệt độ tới hình dạng và kích thước của dây nano silic đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, khi tổng hợp dây silic ở nhiệt độ 1000 °C trong thời gian 60 phút, dây silic hình thành có mật độ thấp và ngắn. Tại nhiệt độ 1100 °C, dây silic hình thành mật độ nhiều hơn, kích thước đường kính khá nhỏ cỡ vài chục nanometer. Khi nhiệt độ tăng lên 1200 °C, mặc dù sự hình thành dây silic với mật độ tăng, nhưng kích thước về đường kính dây có sự phân loại, có những dây kích thước nhỏ 10-20 nm, trong khi hình thành cả các dây kích thước lớn 60-70 nm.

Hình 1 là ảnh FESEM bề mặt có chứa dây nano silic được tổng hợp ở 1100 °C trong thời gian 60 phút với các thang đo khác nhau. Dây silic khá dài mọc định hướng bất kỳ trên bề mặt và có đường kính nằm trong khoảng 15-30 nm. Kích thước và phân bố của chúng hoàn toàn phụ thuộc và các điều kiện chế tạo dây silic.

Dây silic tổng hợp tại 1100 °C nêu trên được sử dụng làm vật liệu nhạy khí. Hình 2 là kết quả đo sự thay đổi điện trở của màng chứa dây Si theo thời gian khi tiếp xúc với các khí thử như hơi cồn (ethanol - hình 2a), hơi acetone (hình 2b) và khí NH₃ (hình 2c) với nồng độ mỗi khí là 300 ppm (part per million – phần triệu) tại các nhiệt độ khác nhau là nhiệt độ phòng, 50 và 80 °C. Có thể thấy, trong môi trường không khí, điện trở của màng có chứa dây nano silic sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Điều này có thể giải thích do cơ chế dẫn điện và nhạy khí được xem tại bề mặt của dây nano silic. Khi nhiệt độ tăng, sự hấp phụ các phân tử khí oxy trên bề mặt màng chứa dây nano silic cũng tăng, điều này làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng bề mặt của dây nano silic, tại phân biên, vùng năng lượng sẽ bị uốn cong thêm, vùng nghèo được mở rộng, khi đó độ dẫn của màng giảm, điện trở của màng chứa dây nano silic tăng.



Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét của dây nano silic hình thành trên đế Si(111) bằng phương pháp bốc bay nhiệt tại nhiệt độ 1100 °C trong thời gian 60 phút theo thang 1µm (a) và 100 nm (b).



Hình 2. Sự thay đổi điện trở của cảm biến theo thời gian với các hơi cồn (a), aceton (b) và khí amonia NH₃ (c) tại các giá trị nhiệt độ khác nhau.

Sự thay đổi điện trở theo nồng độ khí là cơ sở của cảm biến khí. Đối với hai loại khí thử là hơi cồn và hơi aceton, khi thay đổi nhiệt độ, sự thay đổi điện trở không xảy ra khi chuyển từ môi trường không khí sang môi trường có khí thử như hơi cồn và aceton. Điều này cho thấy dây nano silic không hấp phụ và không nhạy với hai loại khí nêu trên. Các kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của hơi nước cũng cho thấy không có sự thay đổi về điện trở của màng chứa dây nano silic nêu trên. Sự thay đổi về điện trở có thể thấy rõ khi cảm biến tiếp xúc với khí thử NH₃ – một loại khí khử khi đo tại nhiệt độ phòng. Điện trở của màng giảm xuống giống như đặc tính nhạy khí của

dây nano ôxit kim loại bán dẫn loại n tiếp xúc với khí khử NH₃ [9,10].

Cơ chế hấp phụ khí có thể được giải thích do khi ở nhiệt độ thấp, dây silic hình thành tương tác với các phân tử khí oxy có trong môi trường, khi đó các phân tử khí oxy này hấp phụ một lớp mỏng trên bề mặt dây silic dưới dạng phân tử O₂⁻ và hình thành vùng nghèo điện tử trên bề mặt dây Si. Khi dây Si tiếp xúc với khí NH₃, các phân tử khí NH₃ sẽ phản ứng với các ion oxy bề mặt, làm giảm nồng độ oxy hấp phụ bề mặt, điện tử sẽ được trả lại vùng dẫn của dây silic và do đó vùng nghèo điện tử giảm đi, độ dẫn điện của màng có dây nano silic tăng lên, điện trở giảm xuống [11,12].

Khi nhiệt độ tăng lên, điện trở của cảm biến khí khi tiếp xúc với khí thử NH₃ cũng thay đổi. Hình 3 thể hiện sự thay đổi điện trở của cảm biến tại các nhiệt độ 50 °C (hình 3a), 80 °C (hình 3b) và 100 °C (hình 3c) trong 3 chu kỳ đóng / mở khí NH₃ với nồng độ 300 ppm. Ở nhiệt độ cao, thời gian đáp ứng khí và thời gian hồi phục về trạng thái ban đầu của cảm biến chỉ vào khoảng ~ 20 giây. Chu kỳ lặp lại các giá trị điện trở cho thấy khá ổn định tại các giá trị nhiệt độ 50 và 80 °C. Sự thay đổi điện trở là rõ nét hơn khi nhiệt độ tăng lên.

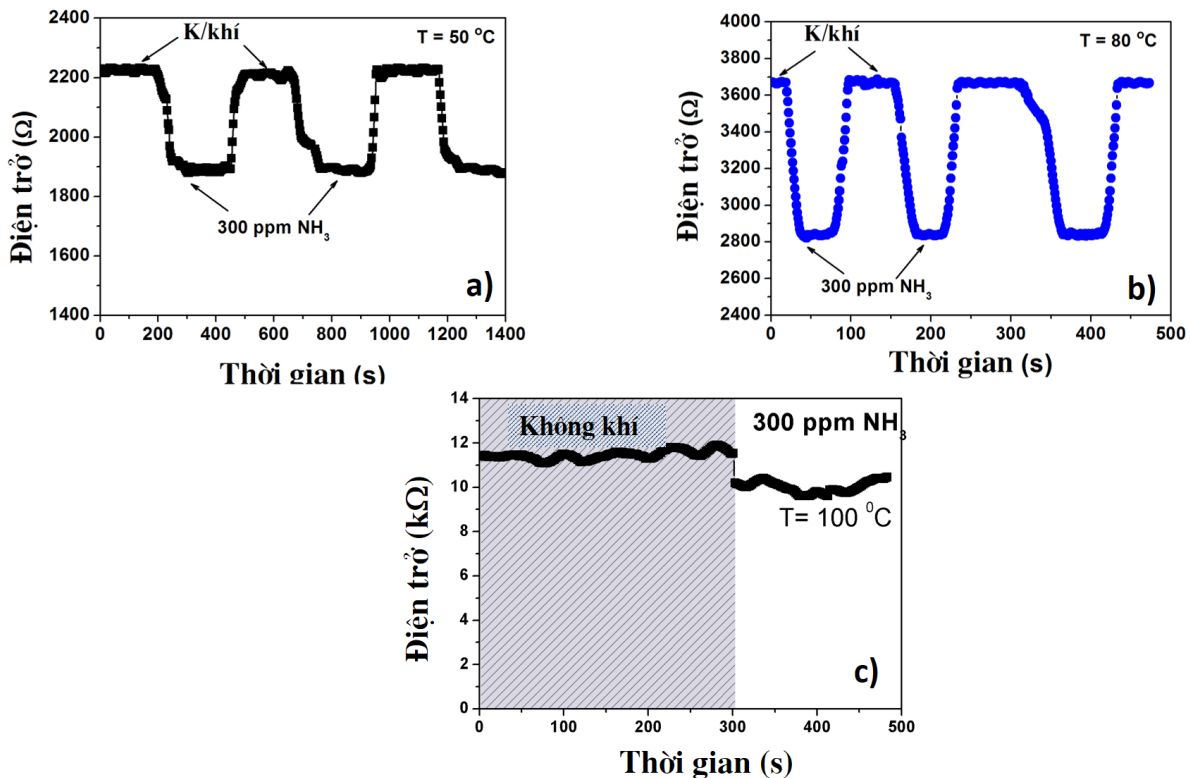
Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng đến 100 °C, giá trị điện trở và sự thay đổi điện trở cho thấy có sự không ổn định, mặc dù sự thay đổi điện trở gần như tức thời khi tiếp xúc với khí thử NH₃. Khi nhiệt độ tăng lên, nhiệt năng cho phép làm gia tăng quá trình trao đổi điện tử giữa các phân tử khí NH₃ với ion oxy bề mặt, kết quả là điện trở sẽ giảm mạnh khi nhiệt độ tăng, tuy nhiên tại 100 °C, nhiệt độ đủ lớn làm giảm sự hấp phụ các phân tử oxy trên bề mặt dây nano silic. Mặc dù quá trình trao đổi điện tử xảy ra rất nhanh, tuy nhiên sự chênh lệch điện trở so với giá trị điện trở ban đầu khi chưa có khí thử là không lớn.

Để khảo sát độ nhạy khí, người ta đưa ra thông số độ đáp ứng khí (Response) - S của cảm biến, được biểu diễn bởi công thức:

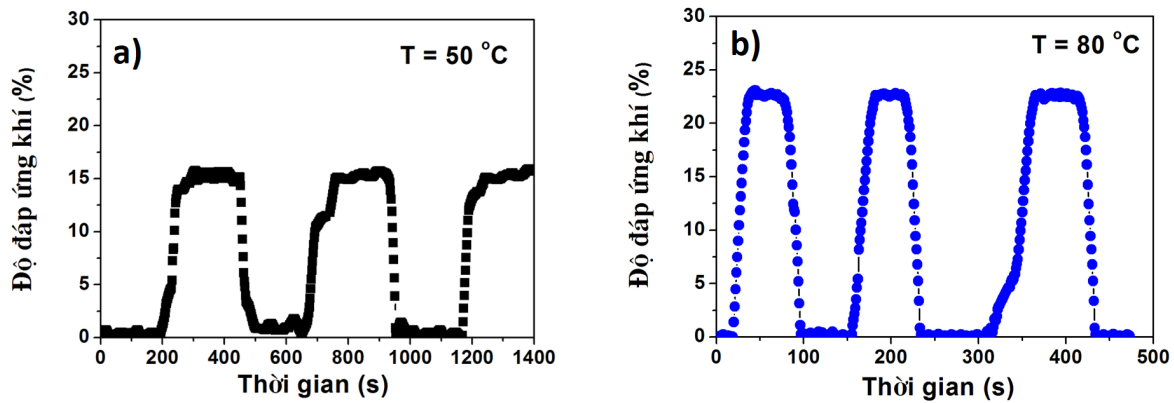
$$S = \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \times (100 \%)$$

trong đó R_{air} và R_{gas} là điện trở của cảm biến trong môi trường không khí và môi trường có khí thử; S là độ đáp ứng khí (một số công bố gọi độ nhạy khí).

Kết quả tính độ đáp ứng của cảm biến dựa trên cơ sở sự chênh lệch điện trở thể hiện trên hình 4 với hai trường hợp đo tại 50 °C (a) và tại 80 °C (b) tương ứng là 15,5% và 22,6%. Với trường hợp nhiệt độ cao cỡ 100 °C, độ đáp ứng khí dưới 10%. Sự phân biệt rõ ràng về trạng thái có khí thử NH₃ so với môi trường không khí, cũng như sự thay đổi của độ đáp ứng theo nhiệt độ cho thấy khả năng sử dụng dây nano silic làm vật liệu nhạy khí NH₃ và nhiệt độ làm việc của cảm biến phù hợp tại 80 °C.



Hình 3. Sự thay đổi điện trở của cảm biến theo thời gian khi tiếp xúc với 300 ppm khí NH₃ tại các nhiệt độ 50 (a), 80 (b) và 100 °C (c).



Hình 4. Độ đáp ứng của cảm biến đối với khí NH₃ tại các nhiệt độ 50 (a), 80 (b) tương ứng là 15,5% và 22,6%. Trạng thái khi không có khí thử và khi có khí thử là rõ ràng và ổn định.

4. Kết luận

Dây nano silic đã được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt tại nhiệt độ 1100 °C trong thời gian 60 phút trên đế Si(111). Cảm biến khí trên cơ sở dây nano silic cho thấy nhạy với khí khử NH₃ và không nhạy với hơi cồn, acetone và hơi nước tại các giá trị nhiệt độ khác nhau. Tại 80 °C, cảm biến cho độ đáp ứng cao nhất, đạt 22,6% ứng với nồng độ 300 ppm khí NH₃. Cơ chế hấp phụ khí có liên quan đến sự hấp phụ của các phân tử oxy có trong môi trường và sự trao đổi điện tử của khí thử với các ion oxy trên bề mặt dây nano silic.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin được cảm ơn sự hỗ trợ từ Quỹ quốc gia về phát triển khoa học và công nghệ NAFOSTED, mã số 103.02-2015.05 và Trường ĐHBK Hà Nội cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Hu, G. Chen, Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Nano Lett.*, Vol 7 (2007), pp 3249–3252.
- [2] M.-W. Shao, Y.-Y. Shan, N.-B. Wong, S.-T. Lee, Silicon Nanowire Sensors for Bioanalytical Applications: Glucose and Hydrogen Peroxide Detection, *Advanced Functional Materials*, Vol 15 (2005), pp 1478-1482.
- [3] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors, *Nano Lett.*, Vol 3 (2003), pp 149–152.
- [4] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species, *Science*, Vol 293 (2001), pp 1289-1292.
- [5] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, R. S. Williams, Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires, *Nano Lett.*, Vol 4 (2004), pp 245–247.
- [6] D. W. Kwak, H. Y. Cho, and W.-C. Yang, Dimensional evolution of silicon nanowires synthesized by Au–Si island-catalyzed chemical vapor deposition, *Physica E*, Vol. 37 (2007), pp. 153–157.
- [7] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee, and S. T. Lee, Silicon nanowires as chemical sensors, *Chem. Phys. Lett.*, Vol 369 (2003), pp. 220–224.
- [8] E. Zhang, Y. Tang, Y. Zhang, and C. Guo, Synthesis and photoluminescence property of silicon carbon nanowires synthesized by the thermal evaporation method, *Physica E*, Vol 41(2009), pp. 655–659.
- [9] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, and E.-K. Suh, TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia, *Materials Characterization*, Vol 58 (2007), pp 680-684.
- [10] B. Timmer, W. Olthuis, A. Berg, Ammonia sensors and their applications - a review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 107 (2005), pp 666-677.
- [11] G. S. T. Rao, and D. T. Rao, Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 55 (1999), pp 166-169.
- [12] N. V. Hieu, V. V. Quang, N. D. Hoa, and D. Kim, Preparing large-scale WO₃ nanowire-like structure for high sensitivity NH₃ gas sensor through a simple route, *Current Applied Physics*, Vol 11 (2011), pp 657-661.