

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

PHẠM VĂN ĐẠI

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TINH THỂ
QUANG TỬ MỘT CHIỀU CÓ CẤU TRÚC
BUỒNG VI CỘNG HƯỞNG LÀM BẰNG
SILIC XỐP ỨNG DỤNG LÀM CẢM BIẾN
CHO CÁC DỤNG MÔI HỮU CƠ**

**Chuyên ngành: Vật liệu và Linh kiện nano
Mã số: Chuyên ngành đào tạo thí điểm**

**TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ CHUYÊN
NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO**

HÀ NỘI - 2017

CHƯƠNG 1: TINH THỂ QUANG TỬ, CẤU TRÚC VÀ ĐẶC TÍNH QUANG HỌC CỦA BUỒNG VI CỘNG HƯỞNG 1D DỰA TRÊN CƠ SỞ SILIC XÓP

1.1. Tinh thể quang tử

1.1.1. Khái niệm tinh thể quang tử

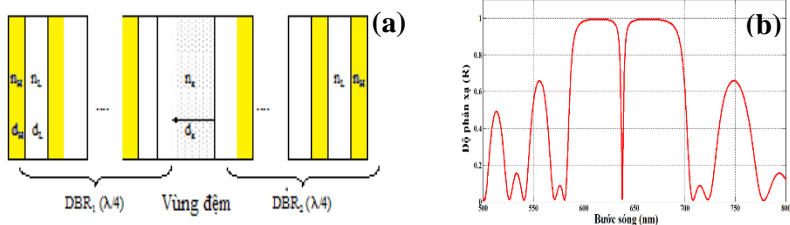
Tinh thể quang tử là một cấu trúc tuần hoàn trong không gian của các vật liệu với hằng số điện môi khác nhau được sắp xếp tuần hoàn xen kẽ nhau, có chiết suất thay đổi theo chu kỳ trên một thang chiều dài có thể so sánh được với bước sóng ánh sáng đang được nghiên cứu. Như chúng ta đã biết, đặc tính vật lý của vật chất mà nó có tác động lên sự chuyển động của các quang tử là chiết suất, vì vậy tính tuần hoàn của các đơn tử mà chúng ta vừa nói ở trên chính là sự tuần hoàn của chiết suất. Tính tuần hoàn về chiết suất làm cho tinh thể quang tử có thể giam giữ được ánh sáng và hạn chế một cách hoàn toàn bức xạ tự nhiên nếu một nguồn ánh sáng nằm trong chính tinh thể này trong một dải tần số hay dải bước sóng nhất định mà ta thường gọi là vùng cấm quang (PBG).

1.1.2. Các đặc tính và thông số quan trọng của tinh thể quang tử

Tinh thể quang tử được đặc trưng bởi một số thông số cơ bản: số chiều, sự đối xứng, hằng số mạng (a), hệ số lấp đầy (f), chiết suất hiệu dụng (n_{eff}), sự tương phản chiết suất (δ).

1.2. Cấu tạo buồng vi cộng hưởng 1D

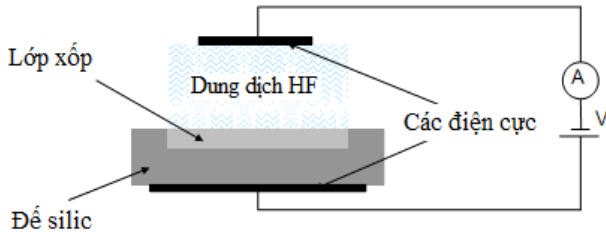
1.2.1. Cấu tạo buồng vi cộng hưởng



Hình 1.6. (a) Sơ đồ cắt ngang của một buồng vi cộng hưởng. Chiết suất của lớp đệm là n_s và bề dày của lớp này là d_s . Lớp đệm được đưa vào giữa hai DBR đối xứng với chiết suất của các lớp là n_H, n_L và bề dày d_H, d_L . (b) Phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng 1D điển hình.

1.3. Cơ sở cho quá trình hình thành buồng vi cộng hưởng làm bằng silic xốp

Silic xốp chủ yếu được tạo ra từ sự ăn mòn điện hoá các phiến Silic trong các dung dịch axit HF. Hình 1.11 là sơ đồ chế tạo silic xốp: anot là phiến silic có bề mặt được tiếp xúc với dung dịch HF, catốt được làm bằng platin.



Hình 1.11. Sơ đồ nguyên lý chế tạo silic xốp

Các lỗ xốp được chia làm 3 loại theo kích thước lỗ của chúng: micropores, mesopores và macropores tương ứng với đường kính trung bình của lỗ là: 2nm, 20-50nm và > 50nm.

Quá trình hình thành các nano tinh thể Si bằng điện hóa là một quá trình “tự giới hạn” có nghĩa là khi các nano Si đạt tới một kích thước xác định trong một tổ hợp các điều kiện điện hóa (như thế phân cực, nồng độ dung dịch điện hóa, nồng độ pha tạp của đế Si...) thì quá trình ăn mòn nano Si này không tiếp tục xảy ra nữa và được gọi là kích thước tới hạn.

Bảng 1.1. Ảnh hưởng của các thông số anot hóa đến sự hình thành silic xốp. Tăng các thông số cột đầu tiên dẫn đến sự thay đổi các thành phần còn lại.

	Độ xốp	Tốc độ ăn mòn	Dòng tới hạn
Nồng độ HF	Giảm	Giảm	Tăng
Mật độ dòng	Tăng	Tăng	-----
Thời gian anot hóa	Tăng	Hầu như không	-----
Nhiệt độ	-----	-----	Tăng
Tắm pha tạp (loại p)	Giảm	Tăng	Tăng
Tắm pha tạp (loại n)	Tăng	Tăng	-----

Silic xốp được đặc trưng bởi độ xốp, độ dày và đường kính lỗ rỗng. Các thông số này phụ thuộc vào điều kiện anot hoá (anodization). Cụ thể là: nồng độ axit HF, mật độ dòng, loại vật liệu silic, điện trở suất, thời gian anot hoá, sự chiếu sáng, nhiệt độ, độ ẩm môi trường xung quanh và điều kiện làm khô.

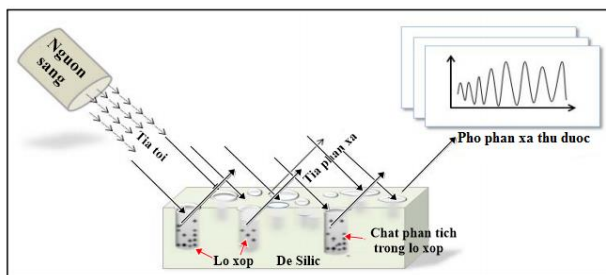
Các lỗ xốp được chia làm 3 loại theo kích thước lỗ của chúng: micropores, mesopores và macropores tương ứng với đường kính trung bình của lỗ là: 2nm, 20-50nm và > 50nm.

Độ nhạy của một cảm biến buồng cộng hưởng được định nghĩa là $\Delta\lambda/\Delta n$, trong đó $\Delta\lambda$ là khoảng dịch phổ theo bước sóng và Δn là sự thay đổi chiết suất của môi trường. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhạy của buồng vi cộng hưởng: gương Bragg, bước sóng cộng hưởng, chiều dày lớp không gian, cấu trúc silic xốp, chức hóa bề mặt.

1.4. Ứng dụng buồng vi cộng hưởng 1D dựa trên Silic xốp làm cảm biến xác định dung môi hữu cơ.

Nguyên lý của cảm biến buồng vi cộng hưởng 1D dựa trên silic xốp là các chất cần phân tích xâm nhập các lỗ xốp làm thay đổi chiết suất hiệu dụng của màng xốp dẫn đến sự dịch chuyển phổ phản xạ của cảm biến.

Việc xác định nồng độ dung môi trong một dung dịch đã được thực hiện bằng cách nhúng cảm biến trong dung dịch hoặc pha hơi ở trạng thái cân bằng hoặc trong trạng thái áp suất hơi bão hòa.



Hình 1.22. Sơ đồ nguyên lý đo phổ phản xạ của cảm biến quang.

Quá trình xảy ra trong cảm biến pha lỏng dựa trên buồng vi cộng hưởng một chiều bằng silic xốp có thể được coi như sự hấp thụ mao mạch của các phân tử chất phân tích bên trong các lỗ xốp của cấu trúc silic xốp.

Công thức Bruggerman chỉ ra mối quan hệ giữa độ xốp và chiết suất

của silic xốp trong cảm biến pha lỏng dựa trên buồng vi cộng hưởng:

$$(1 - P) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{PSi}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{PSi}} + P \frac{\varepsilon_{void} - \varepsilon_{PSi}}{\varepsilon_{void} + 2\varepsilon_{PSi}} = 0 \quad (13)$$

Thay $\varepsilon = n^2$ vào phương trình (13) ta có:

$$(1 - P) \frac{n_{Si}^2 - n_{PSi}^2}{n_{Si}^2 + 2n_{PSi}^2} + P \frac{n_{void}^2 - n_{PSi}^2}{n_{void}^2 + 2n_{PSi}^2} = 0 \quad (14)$$

Trong đó: P là độ xốp, ε_{Si} là hằng số điện môi của silic, ε_{PS} là hằng số điện môi của silic xốp, ε_{void} là hằng số điện môi trung bình bên trong lỗ xốp (không khí/chất phân tích), n_{Si} là chiết suất của silic, n_{PSi} là chiết suất của silic xốp và n_{void} là chiết suất trung bình bên trong lỗ xốp (không khí/chất phân tích).

Cảm biến pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng làm bằng silic xốp có khả năng nhận biết các chất khí thông qua hiện tượng ngưng tụ tại các vi mao mạch trong các lỗ xốp. Hiệu ứng này được thể hiện qua công thức Kelvin. Với điều kiện $p < p_0$:

$$r = - \frac{\gamma V}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (1.15)$$

Ở đây r là bán kính Kelvin, γ là sức căng bề mặt, V là khối lượng mol của chất lỏng, R là hằng số khí, p là áp suất của chất khí, T là nhiệt độ của cảm biến và p_0 là áp suất khí ở nhiệt độ T .

Ta có công thức Bruggeman chỉ ra mối quan hệ giữa độ xốp và chiết suất của silic xốp trong cảm biến pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng:

$$(1-P) \frac{n_{Si}^2 - n_{p.Si}^2}{n_{Si}^2 + 2n_{p.Si}^2} + (P - V) \frac{n_{air}^2 - n_{p.Si}^2}{n_{air}^2 + 2n_{p.Si}^2} + V \cdot \frac{n_{ch}^2 - n_{p.Si}^2}{n_{ch}^2 + 2n_{p.Si}^2} = 0 \quad (1.19)$$

Trong đó n_{Si} là chiết suất của silic, $n_{p.Si}$ là chiết suất của silic xốp, n_{air} là chiết suất của không khí, n_{ch} là chiết suất của chất khí được ngưng tụ ở các lỗ xốp, P là độ xốp và V là thể tích phần chất lỏng ngưng tụ.

CHƯƠNG 2: MÔ PHỎNG CÁC ĐẶC TÍNH QUANG HỌC CỦA BUỒNG VI CỘNG HƯỞNG 1D VÀ KẾT QUẢ MÔ PHỎNG

2.1. Cơ sở toán học để phân tích và mô phỏng buồng vi cộng hưởng

Phương pháp ma trận truyền (TMM) là một thuật toán rất hữu ích cho việc tính toán phổ phản xạ và truyền qua của các cấu trúc đa lớp.

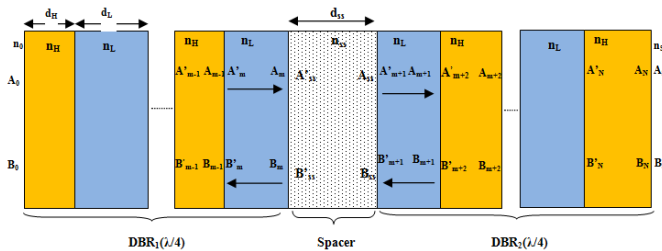
Phương pháp ma trận truyền có thể xử lý các cấu trúc có chỉ số tương phản cao giữa hai vật liệu hỗn hợp. Điều này khiến cho TMM trở thành phương pháp phù hợp cho mô phỏng các cấu trúc màng đa lớp, là các cấu trúc có sự tương phản cao giữa các lớp.

2.1.1. Chương trình mô phỏng buồng vi cộng hưởng

Chúng tôi xem xét một cấu trúc có chứa N cặp lớp silic xếp với chiết suất được lặp lại một cách tuần hoàn, chiết suất của môi trường tại bề mặt là n_0 và chiết suất của đế (môi trường phía dưới) là n_s .

Sơ đồ của cấu trúc buồng vi cộng hưởng trên cơ sở tinh thể 1D dựa trên màng silic xếp đa lớp. Nó là một cấu trúc tuần hoàn của 2 lớp silic xếp (với chiết suất lần lượt là n_1 và n_2). $A(x)$ biểu diễn cho biên độ sóng truyền tới từ bên phải và $B(x)$ là biểu diễn cho biên độ sóng truyền tới từ bên trái, $A(x)$ và $B(x)$ không liên tục tại các giao diện. Bề dày của mỗi lớp là d_m , chiết suất là n_m và $\Lambda = d_m + d_{m+1}$ là chu kỳ của cấu trúc.

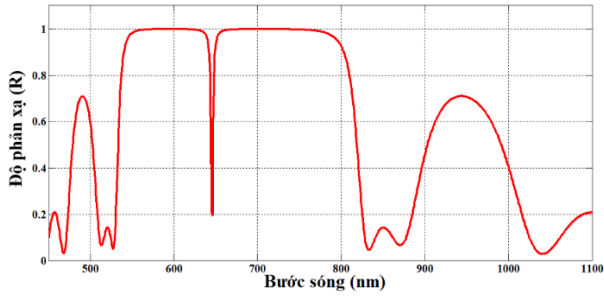
Trong đó n_0, n_s tương ứng là chiết suất của môi trường xung quanh và chiết suất phản xạ của lớp đế. Với cấu trúc này, ta có $n(x) = n(x + \Lambda)$. Nhìn chung, cho các lớp thứ m , chiết suất là n_m và chiều dày là d_m trong đó $d_m = x_{m+1} - x_m$ ($m = 1:2N$).



Hình 2.2. Sơ đồ cấu trúc của buồng vi cộng hưởng 1D

2.2. Kết quả mô phỏng buồng vi cộng hưởng dựa trên tinh thể quang tử 1D.

Chương trình mô phỏng buồng vi cộng hưởng bao gồm các thông số sau: d_1, d_2, d_{ss} là độ dày của lớp điện môi có chiết suất cao, thấp và lớp không gian. n_1, n_2, n_{ss} là chiết suất của lớp cao, thấp và lớp không gian.



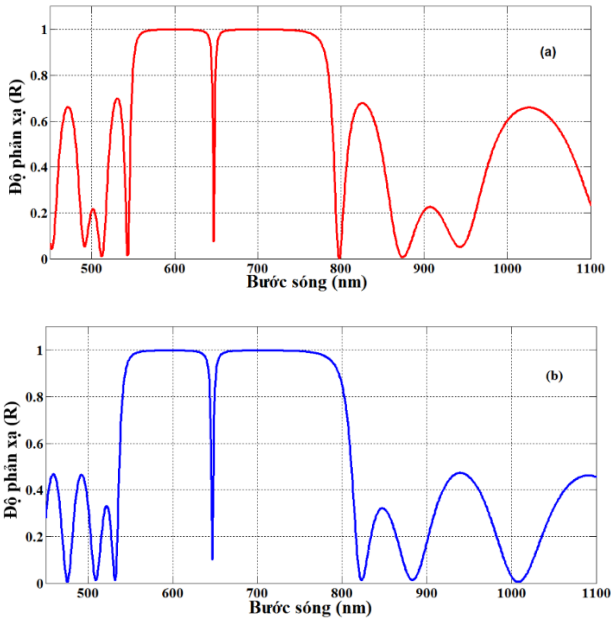
Hình 2.3. Phổ phản xạ mô phỏng của một buồng vi cộng hưởng 1D với bước sóng cộng hưởng ở $\lambda_0 = 650\text{nm}$. Tỷ lệ của n_H/n_L là 2,5/1,55 và $d_{ss} = \lambda_0/2n_s$.

Các yếu tố có thể ảnh hưởng đến phổ của buồng vi cộng hưởng bao gồm: số chu kỳ của gương phản xạ Bragg trong buồng vi cộng hưởng, độ dày và chiết suất của các lớp điện môi.

2.2.1. Nghiên cứu các thông số của buồng vi cộng hưởng 1D

Sự ảnh hưởng của các thông số khác nhau lên phổ phản xạ:

2.2.1.1. Độ dày của lớp không gian (d_{ss})

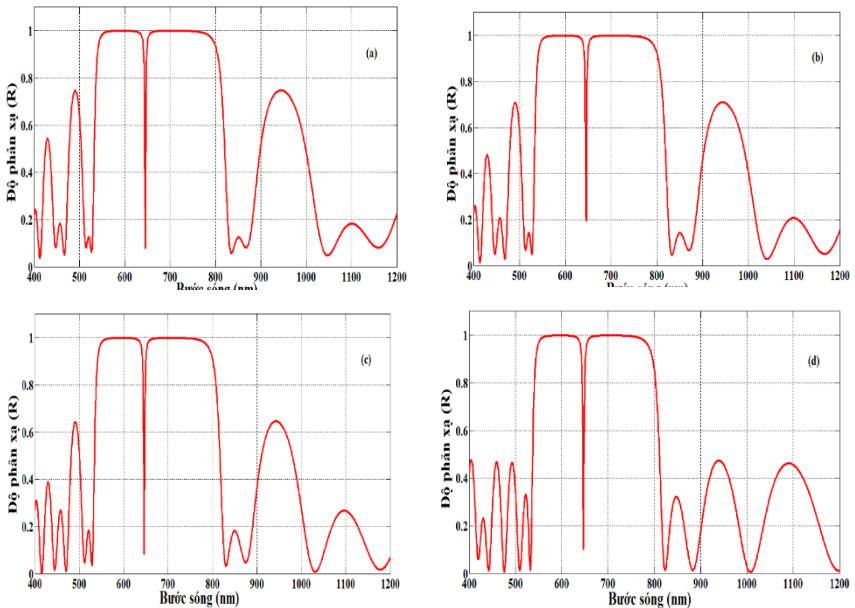


Hình 2.4. Phổ phản xạ của một buồng vi cộng hưởng bao gồm 2 DBR với độ dày quang học là $\lambda/4$ và một lớp không gian độ dày là a) λ , b) $\lambda/2$.

Khác với độ dày quang học của gương phản xạ Bragg (DBRs) thường là $\lambda/4$, thì độ dày quang học của lớp không gian có thể nhận một trong hai giá trị là λ hoặc $\lambda/2$. Vùng cấm của buồng vi cộng hưởng với lớp không gian là $\lambda/2$ là rộng hơn của buồng vi cộng hưởng có độ dày là λ và các cực trị hai bên gần với vùng cấm hơn.

2.2.1.2. Chiết suất phản xạ của lớp không gian (n_{ss})

Chiết suất phản xạ của lớp không gian có thể sử dụng một trong các chiết suất của DBRs của buồng vi cộng hưởng hoặc là một giá trị khác. Sự ảnh hưởng của giá trị này lên phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng

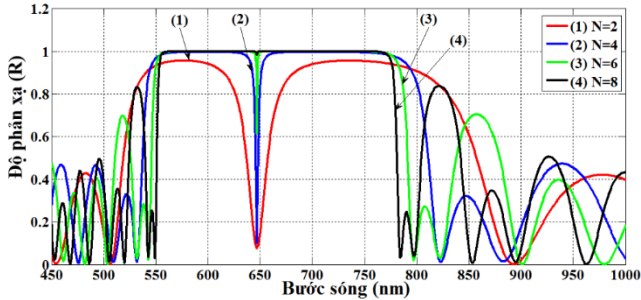


Hình 2.5. Phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng dựa trên tinh thể quang tử 1 chiều bao gồm 2 DBR với $n_L=1,55$ và $n_H=2,5$. Độ dày của lớp không gian là $\lambda/2$ và chiết suất phản xạ của nó lần lượt là a) 1,4, b) 1,55, c) 1,8, d) 2,5.

được nghiên cứu cho tất cả các trường hợp sau: chiết suất nhỏ hơn n_L , bằng n_L , nằm trong khoảng n_L và n_H , và bằng n_H . Kết quả có thể quan sát trong hình 2.5.

2.2.1.3. Số chu kỳ của DBR

Độ rộng của đỉnh cộng hưởng truyền qua phụ thuộc vào số chu kỳ của



Hình 2.6. Phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng có số chu kỳ khác nhau.

các gương phản xạ Bragg (DBR) của buồng cộng hưởng. Khi số chu kỳ N tăng, đỉnh truyền qua trở nên hẹp hơn, độ phản xạ của vùng cấm tăng lên và hình dáng của phổ sắc nét hơn.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

3.1 Nguyên lý, qui trình chế tạo buồng vi cộng hưởng bằng phương pháp ăn mòn điện hóa

Định luật phản xạ Bragg áp dụng cho buồng vi cộng hưởng 1D có dạng:

$$n.d = \lambda_0/4 \quad (3.1)$$

Với một lớp có chiết suất thấp n_L và lớp khác có chiết suất cao n_H . Thông thường tinh thể photonic 1D gồm N cặp lớp $(LH)^N = LHLH...LH$. Với điều kiện tinh thể quang tử được đặt trong không khí, mặt ngoài của tinh thể quang tử là tiếp xúc với môi trường có chiết suất xấp xỉ 1 nên để có sự phù hợp về mặt chiết suất với môi trường thì lớp ngoài cùng của tinh thể quang tử sẽ là lớp có chiết suất thấp.

3.1.1. Chế tạo buồng vi cộng hưởng dựa trên màng đa lớp silic xốp

- Bước 1: Chuẩn bị mẫu, dụng cụ và hóa chất
 - + Phiến silic loại p^+ có điện trở suất $\rho = 0,01 - 0,1 \Omega\text{cm}$.
 - + Ủ tiếp xúc mặt sau cho phiến silic đã được bốc bay Al ở nhiệt độ thích hợp trong 2 giờ.
 - + Phiến silic sau khi đã được ủ tiếp xúc, được cắt thành miếng 1,6 x 1,6 cm, rung siêu âm các mảnh này trong isopropanol sau đó rửa bằng nước khử.
 - + Chuẩn bị hóa chất để ăn mòn: Dung dịch HF và cồn tuyệt đối.



Hình 3.1. Hệ lò được dùng để ủ tiếp xúc cho phiến silic bốc bay nhôm

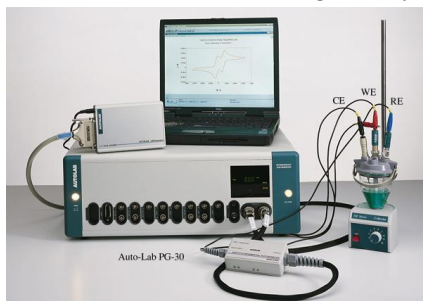
- Bước 2: Chế tạo buồng vi cộng hưởng 1D bằng phương pháp ăn mòn điện hóa.

*Hệ thống điện hóa bao gồm các phần:

- Bình điện hóa, nguồn dòng, mảnh silic kích thước 1,6 x 1,6 cm.

- Dung dịch ăn mòn là hỗn hợp HF: C₂H₅OH 16 đến 20%

Các mẫu sau khi được chế tạo được rửa trong cồn tuyệt đối rồi sấy khô.

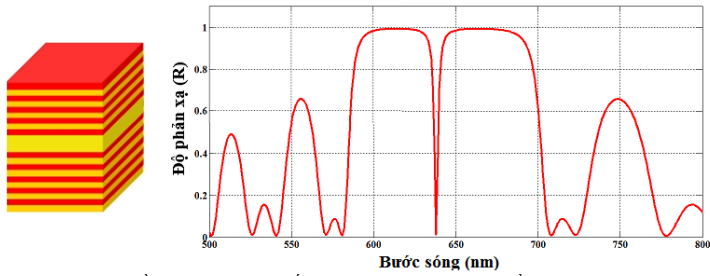


Hình 3.2. Hệ điện hóa AUTOLAB. PGSTAT -30 dùng để chế tạo PC 1D

3.1.2. Thiết kế chế tạo buồng vi cộng hưởng 1 chiều

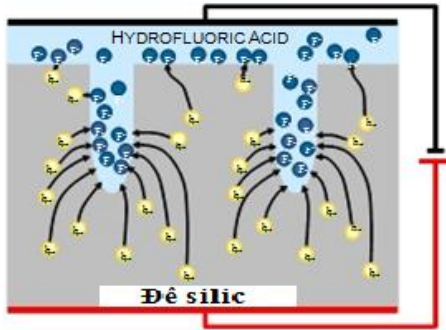
Hình 3.3 trình bày sơ đồ của một buồng vi cộng hưởng và phổ phản xạ tương ứng. Bước sóng cộng hưởng thay đổi rất nhanh và phụ thuộc lớn vào chiều dài quang học của lớp khuyết tật theo đó một sự thay đổi nhỏ của chiều dài quang học cũng dẫn tới sự dịch đỉnh của bước sóng cộng hưởng. Khi độ dài quang học của lớp khuyết tật tăng lên sẽ dẫn tới nhiều bước sóng mà photon được phép truyền qua trong PBG.

Các buồng vi cộng hưởng do chúng tôi chế tạo được xuất phát từ đế silic loại p⁺ trong dung dịch axit HF 16% (dung dịch của axit HF và cồn



Hình 3.3. (a) Sơ đồ minh họa cấu trúc của một buồng vi cộng hưởng thể hiện bởi lớp khuyết tật có độ dài quang học $\lambda/2$ xen giữa hai DBR gồm các lớp có chiết suất cao và thấp có độ dài quang học $\lambda/4$ xen kẽ lẫn nhau. (b) Phổ phản xạ tương ứng cho thấy một bước sóng cộng hưởng hẹp ở giữa đỉnh phản xạ cực đại.

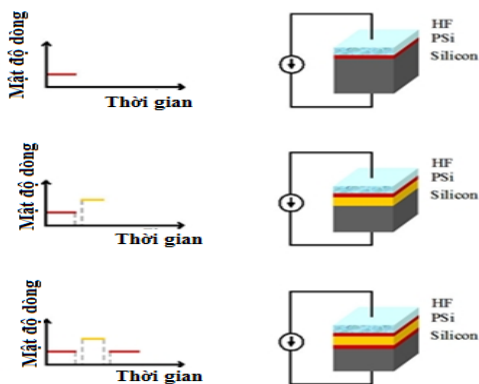
tuyệt đối). Nồng độ HF được sử dụng trong quá trình điện hóa là 16% được lựa chọn bởi vì nó cho phép tạo ra một dải rộng của các giá trị chiết suất của các lớp xếp.



Hình 3.4. Sơ đồ minh họa quá trình ăn mòn tạo ra silic xốp.

Các cấu trúc đa lớp của silic xốp (PC 1D) có thể được tạo ra bởi vì quá trình hòa tan của silic được ưu tiên xảy ra ở các đỉnh lỗ nơi môi trường là đậm đặc nhất như được mô tả trong hình 3.4. Các lớp được hình thành trước đó không bị ảnh hưởng bởi quá trình ăn mòn điện hóa tiếp theo.

Để tạo ra các lớp có chiết suất thay đổi tuần hoàn nằm xen kẽ nhau thì mật độ dòng điện cũng được thay đổi như minh họa trong hình 3.5, mỗi một mật độ dòng điện tương ứng với một độ xốp khác nhau.



Hình 3.5. Sơ đồ của quy trình tạo ra các lớp silic xốp.

Bảng 3.1. Các điều kiện ăn mòn để chế tạo buồng vi cộng hưởng 1D

Mô tả	Mật độ dòng (mA/cm ²)	Thời gian (s)
Gương trên (N,5 chu kỳ)	15	5.555
	50	2.857
Lớp khuyết tật	50	5.714
Gương dưới (N+1 chu kỳ)	15	5.555
	50	2.857

Có hai yếu tố cơ bản để có thể thiết kế các buồng vi cộng hưởng có chỉ số Q-factor cao dựa trên màng silic xốp đa lớp chế tạo bằng phương pháp ăn mòn điện hóa phiến silic:

Thứ nhất, độ tương phản chiết suất ở tất cả các bề mặt phải là cao nhất.

Thứ hai là DBR trên và dưới phải có độ phản xạ như nhau để có được triệt tiêu hoàn toàn ở bước sóng giao thoa (bước sóng cộng hưởng).

Các buồng vi cộng hưởng sau khi chế tạo được đo phổ phản xạ thông qua máy Spectrometer USB-4000 và đo vi hình thái thông qua ảnh FE-SEM của máy S-4800.

3.2. Các kết quả chế tạo buồng vi cộng hưởng dựa trên tinh thể quang tử 1D

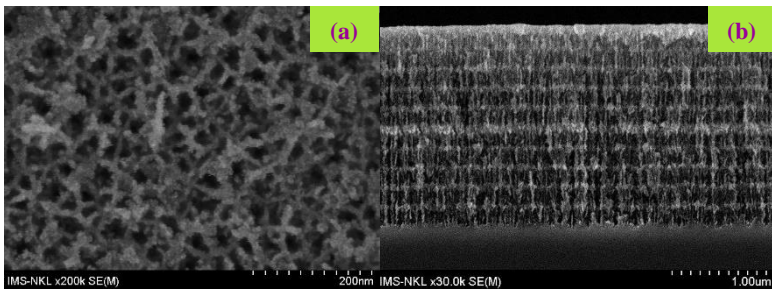
Chúng tôi đã chế tạo được các buồng vi cộng hưởng với các bước sóng, số chu kỳ, chiết suất khác nhau của hai gương phản xạ Bragg, độ

dày và chiết suất khác nhau của lớp không gian. Hình 3.6 là một số mẫu chúng tôi chế tạo được với các thông số đầu vào giống nhau, bước sóng cộng hưởng là 662.55 sau khi oxy hóa bề mặt.

Nhìn chung, các buồng vi cộng hưởng 1D chế tạo từ silic xốp với độ rộng dải truyền qua là 20nm hoạt động trong vùng nhìn thấy là các mẫu tốt cho phép áp dụng trong các cảm biến quang, cảm biến sinh học hoặc các laser buồng vi cộng hưởng.



Hình 3.6. Ảnh chụp các mẫu PC 1D hoạt động trong vùng nhìn thấy ở cùng bước sóng (tương ứng với điều kiện chế tạo giống nhau).

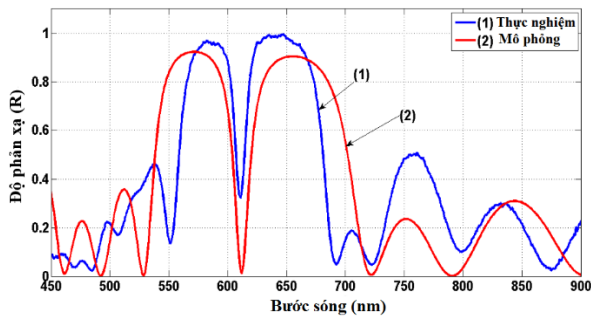


Hình 3.7. Ảnh FE-SEM cho thấy kích thước của các lỗ xốp vào khoảng vài chục nanomet trong lớp đệm (a) và ảnh mặt cắt ngang một buồng vi cộng hưởng với bước sóng cộng hưởng ở 672.35 nm (b).

Hình 3.8 trình bày phổ phản xạ mô phỏng và thực nghiệm của cùng một mẫu buồng vi cộng hưởng với bước sóng thiết kế $\lambda=610.73\text{nm}$; số chu kỳ $N=4$; chiết suất các lớp lần lượt là $n_1=2,1$ và $n_2=1,75$; bề dày các lớp $d_1=72.70\text{nm}$; $d_2=87.25\text{nm}$. Nói chung, giữa mô phỏng và thực nghiệm khá phù hợp nhau, chúng cho thấy các thông số của quá trình chế tạo các

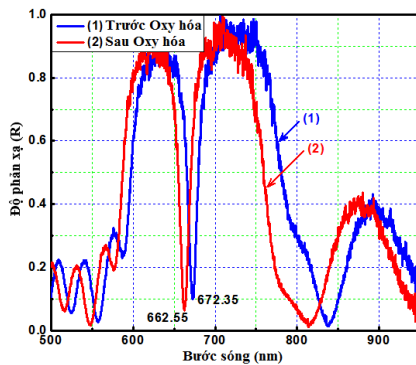
buồng cộng hưởng (chiết suất và độ dày của các lớp) là tương ứng với các thông số dự đoán trước thông qua quá trình chế tạo (mật độ dòng và thời gian ăn mòn). Bên cạnh đó, sự phù hợp này còn cho thấy khả năng có thể dự đoán trước kết quả của quá trình thực nghiệm thông qua mô phỏng.

Silic xốp là một loại vật liệu đặc trưng bởi phản ứng hóa học cao, nếu để nó tiếp xúc trong môi trường không khí thì các kết cấu bị oxy hóa một phần và dẫn đến giảm chỉ số khúc xạ của cấu trúc có thể thay đổi tính chất quang học của nó. Để ổn định cấu trúc của buồng vi cộng hưởng bởi các tác nhân bên ngoài, quá trình oxy hóa nhiệt cho cấu trúc mẫu là cần thiết.



Hình 3.8. So sánh phổ phản xạ thực nghiệm (1) và mô phỏng (2) của cùng một mẫu buồng vi cộng hưởng dựa trên PC ID.

Hình 3.9 là phổ phản xạ của mẫu buồng vi cộng hưởng trước và sau khi oxy hóa. Sự dịch chuyển về vùng sóng ngắn của bước sóng cộng hưởng là do sự giảm chiết suất hiệu dụng của các lớp xốp khi bị oxy hóa.



Hình 3.9. Phổ của buồng vi cộng hưởng sau khi oxy hóa nhiệt

3.3. Sử dụng buồng vi cộng hưởng làm cảm biến quang ứng dụng cho các dung môi hữu cơ.

3.3.1. Xây dựng sơ đồ đo và kết quả thu được từ pha lỏng và pha hơi của cảm biến quang tử một chiều dựa trên silic xốp.

Theo sơ đồ trên hình 3.10, $P_{mẫu}$ liên hệ với áp suất hơi trong bình chứa dung môi, $P_{dung\ môi}$, thông qua dòng khí chảy qua dung dịch với tốc độ V . Như vậy, giữa độ dịch chuyển bước sóng, áp suất hơi trong bình chứa dung dịch và tốc độ dòng khí có một mối liên hệ mà chúng ta có thể biểu diễn như sau:

$$\Delta\lambda \sim P_{dung\ dịch} \cdot \vartheta(V) \quad (3.3)$$

Trong đó $\vartheta(V)$ là một hàm thực nghiệm liên quan đến tốc độ dòng khí V . Giả thiết rằng áp suất hơi trong bình chứa dung dịch tuân theo quy luật áp suất hơi trong bình kín chúng ta có thể xác định $P_{dung\ dịch}$ bằng các phương trình sau:

$$P_{dung\ dịch} = \sum P_i X_i \quad (\text{Raoul's low}) \quad (3.4)$$

$$P_i = A_i \exp(-\Delta H_{vap} / RT) \quad (\text{Clausion-Clapeyron equation}) \quad (3.5)$$

trong đó P_i , X_i là áp suất riêng phần, nồng độ mol tương ứng của chất tham gia dung dịch, ΔH_{vap} là enthalpy hóa hơi của chất, R là hằng số khí lý tưởng, T là nhiệt độ dung dịch.

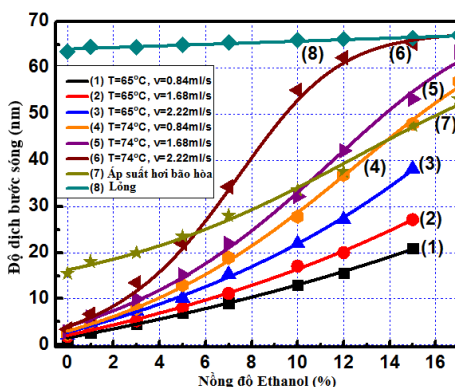


Hình 3.10. Sơ đồ hệ đo nồng độ dung môi bằng cảm biến pha hơi dùng hiệu ứng nhiệt độ và áp suất hơi riêng phần.

Chúng tôi tiến hành thí nghiệm trên các dung môi hữu cơ phổ biến như ethanol, acetone và methanol. Để thuận lợi cho việc phân tích dưới đây, một số tính chất vật lý của họ được thể hiện trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Một số tính chất vật lý của ethanol, acetone và methanol

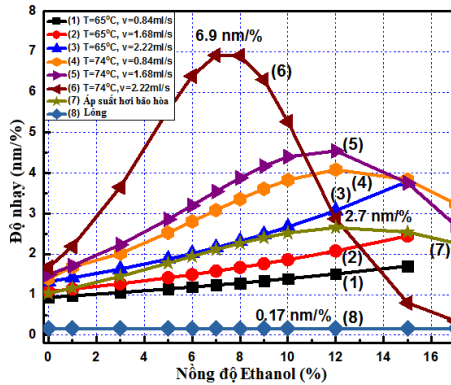
Chất phân tích	Nước	Acetone	Methanol	Ethanol
Nhiệt độ sôi (°C)	100	56.2	64.6	78.5
Chiết suất	1.3330	1.3614	1.3614	1.3614
Độ nhạy cao nhất của các phép đo nhiệt độ áp suất hơi riêng phần, nm /%, (A)		5.2	5.1	6.9
Độ nhạy cao nhất của phép đo áp suất hơi bão hòa, nm /%, (B)		3.2	2.3	2.7
Độ nhạy của phép đo lỏng, nm /%, (C)		0.14		0.17
Tỷ lệ độ nhạy: A / B		1.6	2.2	2.6
Tỷ lệ độ nhạy: B / C		37.1		40.6



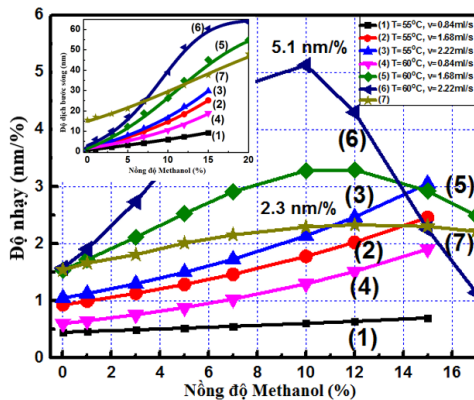
Hình 3.11. Sự phụ thuộc của độ dịch bước sóng vào nồng độ ethanol.

Hình 3.11 và hình 3.12 cho thấy sự phụ thuộc của bước sóng cộng hưởng ($\Delta\lambda$) và độ nhạy (S) vào nồng độ khối lượng ethanol trong nước (C) qua phép đo lỏng, áp suất hơi bão hòa và các phép đo áp suất hơi riêng phần với nhiệt độ dung dịch (T) và vận tốc của dòng khí (V) như là các tham số. Rõ ràng, đường cong số 8 trong hình 3.11 mô tả $\Delta\lambda$ (C) là phép đo pha lỏng được thể hiện bằng một hàm tuyến tính, do đó các hàm số mô tả S (C) của đường cong số 8 trong hình 3.12 là một hàm liên tục với giá trị độ nhạy 0,17.

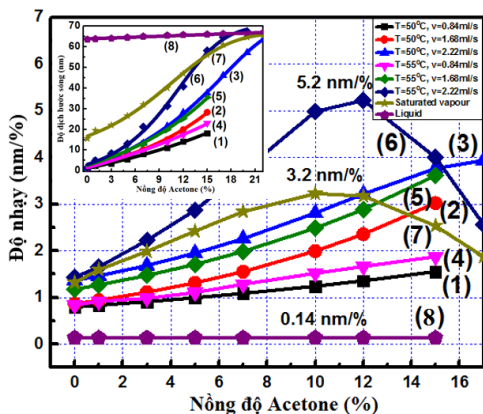
Đường cong số 7 trong hình 3.11 trong phép đo áp suất hơi bão hòa có thể được coi là một ví dụ điển hình cho các cảm biến hơi dựa trên silicon xốp. Khi nồng độ khối lượng ethanol trong nước tăng, đường cong này cho thấy xen kẽ cơ chế physisorption có độ dốc thấp, sự lắng đọng



Hình 3.12. Sự phụ thuộc của độ nhảy vào nồng độ khối lượng ethanol. mao mạch có độ dốc cao và chế độ làm ướt, trong đó chất lỏng làm ướt lấp đầy hoàn toàn các lỗ xốp, với độ dốc giảm đáng kể. Chúng tôi tập trung quan tâm vào các đường cong từ số 4 đến 7 trong hình 3.12 về đạo hàm của các hàm mô tả các đường cong 4-7 trong hình 3.11. Khi tăng T và V, chúng tôi quan sát thấy hai hiện tượng như sau: i) tăng độ nhảy và nhanh chóng đạt được những giá trị rất lớn ngay cả ở các khu vực có nồng độ thấp; ii) sự xuất hiện của điểm tối đa trên đường cong S (C) và sự thay đổi của các điểm này với nồng độ thấp. Hiện tượng đầu tiên là do sự hiện diện của sự lắng đọng mao mạch trong khi thứ hai là do sự xuất hiện sớm của chế độ làm ướt ở nồng độ thấp.



Hình 3.13. Sự phụ thuộc của độ nhảy vào nồng độ methanol trong nước



Hình 3.14. Sự phụ thuộc của sự thay đổi bước sóng vào nồng độ khối lượng acetone trong nước.

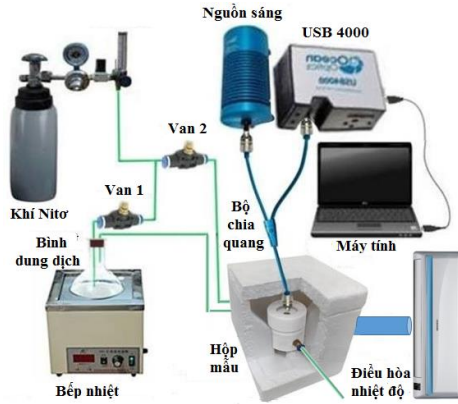
Hình 3.13 và hình 3.14 cho thấy đường cong mô tả sự phụ thuộc của độ nhạy vào nồng độ methanol và acetone trong nước từ phép đo lồng, áp suất bão hòa, phép đo nhiệt độ áp suất hơi riêng phần với T và V như là các tham số. Những hình này cũng cho thấy đường cong thực nghiệm mô tả $\Delta\lambda$ (C). Dựa vào độ nhạy cao nhất là 6,9 nm /% trong các phép đo nhiệt độ áp suất hơi riêng phần, chúng tôi tính toán và nhận được giới hạn phát hiện (Limited of Detected) là 0.014% khi sử dụng một hệ thống quang học với độ phân giải 0,1 nm. Giá trị LOD này tương ứng với một sự thay đổi trong chỉ số khúc xạ là $1,2 \cdot 10^{-6}$ RIU như chúng tôi áp dụng các phương trình mô tả sự phụ thuộc của chiết suất vào nồng độ chất tan cho dung dịch ethanol.

3.3.2. Ứng dụng buồng vi cộng hưởng một chiều dựa trên silic xốp làm cảm biến xác định hàm lượng methanol trong ethanol.

Phần thực nghiệm trên đã trình bày phương pháp xác định nồng độ thấp của dung môi với độ nhạy cao. Vì vậy chúng tôi đã đề xuất sử dụng phương pháp trên ứng dụng vào bài toán thực tế đó là phân tích nồng độ của methanol có trong rượu.

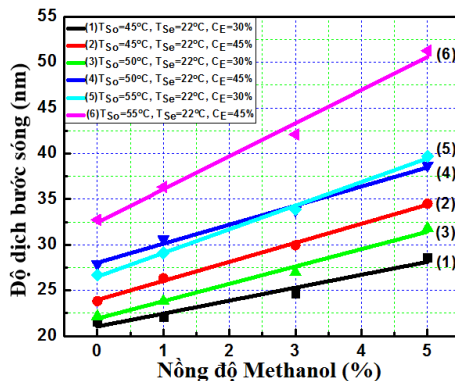
Hình 3.15 trình bày hệ đo methanol ở các nồng độ an toàn trong rượu với một cảm biến pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng silic xốp. Như thể hiện trong hình, các dung dịch và cảm biến được đặt trong hai buồng được ngăn cách với nhau trong điều kiện nhiệt độ và liên quan với nhau

về áp suất với một dòng khí chảy qua dung dịch. Sự sắp xếp này cho phép chúng ta kiểm soát độc lập nhiệt độ của dung dịch và buồng cảm biến.



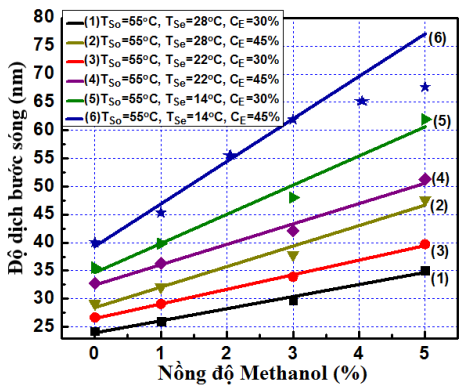
Hình 3.15. Sơ đồ hệ đo để phát hiện methanol trong rượu bằng cảm biến dựa trên silic xốp với sự thay đổi nhiệt độ dung dịch dung môi và nhiệt độ buồng cảm biến.

Đối với mỗi lần thí nghiệm, chúng tôi đo trong 5 phút. Sai số ngẫu nhiên của sự thay đổi bước sóng từ giá trị trung bình của 5 lần đo là nhỏ hơn 0,6 nm. Sự phụ thuộc của sự thay đổi bước sóng $\Delta\lambda$, vào nồng độ methanol C_m , 45% và 30% rượu ở nhiệt độ cảm biến của 22°C khi nhiệt độ dung dịch T_{so} như một tham số được thể hiện trên hình 3.16.



Hình 3.16. Sự phụ thuộc của sự thay đổi bước sóng vào nồng độ methanol trong rượu 45% và 30% ở nhiệt độ cảm biến của 22°C khi nhiệt độ dung dịch T_{so} hoạt động như một tham số

Trong trường hợp của chúng tôi, việc chuyển đổi bước sóng tương đối lớn (khoảng 22 nm đến 32 nm) ở nồng độ methanol từ 0% cho thấy sự lắng đọng mao mạch đã xảy ra ở nhiệt độ dung dịch từ 45°C đến 55°C cho cả hai dung dịch ethanol.

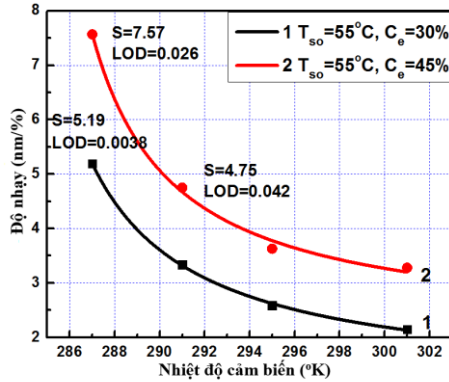


Hình 3.17. Sự phụ thuộc của sự thay đổi bước sóng vào nồng độ methanol trong 45% và 30% rượu ở nhiệt độ dung dịch 55°C khi nhiệt độ cảm biến T_{se} hoạt động như một tham số

Khi xảy ra trong sự lắng đọng mao mạch, phản ứng của cảm biến là tuyến tính trong phạm vi hẹp của nồng độ. Rõ ràng, độ nhạy được tính như độ dốc của đường cong nội suy tại các điểm thí nghiệm là tỷ lệ thuận với nhiệt độ dung dịch. Trong giới hạn nhiệt độ dung dịch từ 45°C đến 55°C, độ nhạy tăng từ 1,42 nm /% đến 2,59 nm /% cho dung dịch ethanol 30% và từ 2.90 nm /% đến 3,63 nm /% cho 45% dung dịch ethanol.

Hình 3.17 cho thấy sự phụ thuộc của sự thay đổi bước sóng $\Delta\lambda$ vào nồng độ methanol C_m , 45% và 30% rượu ở nhiệt độ dung dịch 55°C khi nhiệt độ cảm biến T_{se} hoạt động như một tham số. Rõ ràng, các đường cong từ 1 đến 5 mô tả sự phụ thuộc của $\Delta\lambda$ trên C_m là tuyến tính và độ dốc của họ tăng lên cùng với sự gia tăng của nồng độ ethanol trong dung dịch và với sự sụt giảm của các cảm biến nhiệt độ. Trong đường cong 6, phản ứng của cảm biến là tuyến tính đối với nồng độ methanol thấp hơn 3% và sau đó tăng sự dịch chuyển dần dần cho đến khi bão hòa ở mức

khoảng 5%. Ở nồng độ này, như đã đề cập ở trên, cảm biến hoạt động trong chế độ làm ướt với việc giảm đáng kể độ nhạy.



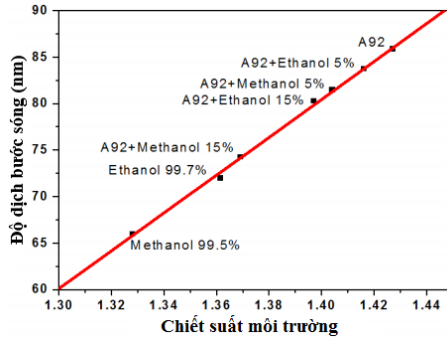
Hình 3.18. Sự phụ thuộc của độ nhạy theo nhiệt độ của buồng cảm biến ở nhiệt độ dung dịch 55°C cho dung dịch của ethanol 30% (đường cong 1), và 45% ethanol (đường cong 2).

Chúng tôi có một lưu ý rằng độ nhạy của cảm biến là tỉ lệ nghịch với nhiệt độ cảm biến và kết quả thử nghiệm này là phù hợp với công thức 1.15. Giảm nhiệt độ cảm biến từ 28°C xuống 14°C, độ nhạy tăng từ 2.15nm /% đến 5,19 cho 30% ethanol và từ 3,65 nm /% đến 7.57 nm /% cho 45% ethanol. Căn cứ vào sự nhạy cảm thu được, chúng tôi ước tính giới hạn phát hiện (LOD) là tỷ số giữa độ phân giải của thiết bị đo và độ nhạy. Độ nhạy và giới hạn phát hiện thu được ở nhiệt độ dung dịch 55°C và nhiệt độ cảm biến ở 14°C là 5,19 nm /% và 0,0038% cho dung dịch ethanol 30% và 7.57 nm /% và 0,0026% cho dung dịch ethanol 45% trong trường hợp độ phân giải của thiết bị đo là 0,02 nm. Giới hạn phát hiện thấp hơn so với nội dung an toàn của methanol cho vodka theo tiêu chuẩn an toàn thực phẩm của Việt Nam.

3.3.3. Sử dụng cảm biến buồng vi cộng hưởng silic xốp để phát hiện dung môi hữu cơ có trong xăng.

Các cảm biến buồng vi cộng hưởng dựa trên silic xốp đã được áp dụng để xác định các dung dịch khác nhau của ethanol và methanol trong xăng A92 thương mại. Trong trường hợp của một hỗn hợp ethanol/A92, sự thay

đôi bước sóng cộng hưởng là 3,6 nm khi nồng độ ethanol thay đổi trong khoảng từ 5% đến 15% trong xăng.



Hình 3.19. Sự thay đổi bước sóng cộng hưởng của cảm biến với nồng độ hỗn hợp methanol và ethanol khác nhau và A92 xăng thương mại.

Với độ nhạy của cảm biến như mô tả ở trên, việc xác định tối thiểu của sự thay đổi nồng độ ethanol trong xăng là khoảng 0,4%. Trong trường hợp của methanol/A92, thay đổi bước sóng là 7,2 nm khi nồng độ methanol thay đổi trong khoảng từ 5% đến 15% trong xăng. Từ những dữ liệu thực nghiệm, chúng tôi cho rằng các cảm biến xây dựng có thể phân biệt được thay đổi trong khoảng 0,2% nồng độ methanol trong xăng.

KẾT LUẬN CỦA LUẬN VĂN

1. Luận văn đã trình bày tổng quan về những đặc tính cơ bản về cấu tạo, các đặc trưng phổ và độ nhạy của cảm biến quang dựa trên buồng vi cộng hưởng 1D làm bằng silic xốp.

2. Luận văn đã chứng minh được rằng phương pháp ma trận truyền là phương pháp rất hữu ích và đơn giản cho việc mô phỏng buồng cộng hưởng. Dựa vào phương pháp này, chúng tôi đã mô phỏng được các đặc tính quang học của buồng cộng hưởng bằng cách thay đổi các thông số đầu vào như chiết suất và độ dày của các lớp, số chu kì, góc tới và khoảng bước sóng nhằm phục vụ cho việc thiết kế chế tạo buồng vi cộng hưởng để ứng dụng làm cảm biến quang học.

3. Đã chế tạo thành công các buồng vi cộng hưởng có vùng bước sóng hoạt động trải dài trong vùng nhìn thấy và có độ phản xạ từ 50% đến 80%. Phổ phản xạ từ mô phỏng và thực nghiệm có sự phù hợp với nhau chứng

tỏ chất lượng của buồng cộng hưởng chế tạo được. Các kết quả thực nghiệm cũng cho thấy khi số chu kỳ của buồng cộng hưởng tăng lên thì cường độ của đỉnh phổ phản xạ tăng lên và độ rộng nửa cực đại của dải truyền qua giảm. Các kết luận này rút ra phù hợp với các tính toán bằng mô phỏng.

4. Với độ nhạy cao nhất là 6,9 nm /% trong các phép đo nhiệt độ áp suất hơi riêng phần, chúng tôi tính toán và nhận được giới hạn phát hiện (Limited of Detected) là 0.014. Giá trị LOD này tương ứng với một sự thay đổi trong chỉ số khúc xạ là $1,2 \cdot 10^{-6}$ RIU như chúng tôi áp dụng các phương trình mô tả sự phụ thuộc của chiết suất vào nồng độ chất tan cho dung dịch ethanol.

5. Bằng cách gia nhiệt các dung dịch phân tích và đồng thời làm mát buồng cảm biến, chúng tôi có thể nâng cao sự lắng đọng mao mạch trong các lỗ xốp và do đó cải thiện sự nhạy cảm. Các dịch chuyển bước sóng tuyến tính của bộ cảm biến trong khoảng nồng độ thấp methanol cho dung dịch 30% và 45% ethanol cho thấy độ nhạy là hằng số trong vùng tập trung ở nhiệt độ nhất định của dung dịch và buồng cảm biến. Ở nhiệt độ dung dịch 55°C và nhiệt độ cảm biến của 14°C, độ nhạy là 5.14 nm /% cho dung dịch 30% ethanol và 7.57 nm /% cho dung dịch 45% ethanol. Trong trường hợp độ phân giải của thiết bị là 0.02 nm, LOD tính từ độ nhạy thấp hơn các nội dung an toàn của methanol cho vodka theo tiêu chuẩn an toàn thực phẩm của Việt Nam (100 g methanol cho một lít cồn nguyên chất).

6. Trong pha lỏng, tăng cường độ nhạy cảm biến lên tới 200nm / RIU có thể phát hiện một sự thay đổi chiết suất tối thiểu khoảng 10^{-3} . Cảm biến xây dựng có thể xác định tối thiểu của sự thay đổi nồng độ ethanol trong xăng là khoảng 0,4% và phân biệt được thay đổi trong khoảng 0,2% nồng độ methanol trong xăng. Theo hiểu biết của chúng tôi, Cảm biến này là phù hợp để phát hiện các nồng độ rất nhỏ methanol trong xăng, methanol được cho là gây thiệt hại các chi tiết nhựa trong xe hơi và xe gắn máy.

7. Phương pháp sử dụng cảm biến quang dựa trên cấu trúc buồng vi cộng hưởng quang từ một chiều đáp ứng yêu cầu: phát hiện nhanh, an toàn, dễ chế tạo, giá thành rẻ, diện tích bề mặt hiệu dụng lớn và có độ

nhạy cao do đó nó được quan tâm tới và phát triển nó đạt đến một cách hữu hiệu nhất.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

Van Hoi Pham, Huy Bui, Thuy Van Nguyen, The Anh Nguyen, Thanh Son Pham, **Van Dai Pham**, Thi Cham Tran, Thu Trang Hoang and Quang Minh Ngo, “*Progress in the research and development of photonic structure devices*”, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 7 (2016) 015003 (17pp).

Thuy Van Nguyen, **Van Dai Pham**, Thi Cham Tran, The Anh Nguyen, Thuy Chi Do, Van Hoi Pham and Huy Bui “*A vapor sensor based on nano-porous silicon microcavity for determination of fuel mixtures*”, Proc. Publishing House for Science and Technology (2016), ISBN 978-604-913-088-5, 131-137.

Nguyễn Thúy Vân, **Phạm Văn Đại**, Nguyễn Thế Anh, Phạm Thanh Bình, Đặng Quốc Trung, Trần Thị Châm, Đỗ Thùy Chi, Ngô Quang Minh, Phạm Văn Hội và Bùi Huy “*Phát hiện dung môi ở nồng độ thấp bằng cảm biến pha hơi có cấu trúc buồng vi cộng hưởng silic xốp*”, Proc. of Advances in applied and engineering physics IV, 2016, ISBN 978-604-913-232-2, pp.486-491.

Nguyen Thuy Van, Nguyen The Anh, **Pham Van Dai**, Nguyen Hai Binh, Tran Dai Lam, Bui Huy and Pham Van Hoi. “*Optical sensors for pesticides determination in water using nano scale porous silicon microcavity*”, Advances in Optical, Photonic, Spectroscopy & Applications VIII, ISSN 1859 – 4271.

Van Hoi Pham, Thuy Van Nguyen, The Anh Nguyen, **Van Dai Pham** and Huy Bui. “*Nano porous silicon microcavity sensor for determination organic solvents and pesticide in water*”, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 5(2014) 045003 (9pp).